1981 г. Январь *Том 133, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539 [.124.143+.143.43]

РЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ЯДЕРНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В. А. Игнатченко, В. И. Цифринович

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы стали свидетелями интенсивного развития исследований в области ядерного магнитного резонанса в магнитоупорядоченных материалах. В настоящее время эти исследования приобретают и практическое значение, что связано с использованием ядерного спинового эха в радиотехнических устройствах. В обычных условиях проведения эксперимента частота электронного магнитного резонанса значительно превосходит частоту ядерного магнитного резонанса. Поэтому обзорные статьи, появившиеся в прошедшее десятилетие, посвящены анализу именно такой ситуации. В данной работе рассматривается новая область исследований — явления, возникающие в условиях совмещения частот ядерного и электронного магнитного резонанса. Область совмещения ядерного и электронного резонансов является, в известном смысле, экстремальным состоянием электронно-ядерной магнитной системы и давно уже привлекает к себе внимание как теоретиков, так и экспериментаторов. Однако существенный прогресс в этом направлении был достигнут только в самые последние годы, что и вызвало необходимость появления такого обзора.

В обзоре рассматриваются только простейшие магнитные структуры — однородно намагниченные ферро- и антиферромагнетики. Все принципиальные вопросы обсуждаются на примере изотропного ферромагнитного шара, некоторые конкретные выражения записаны для одноосных ферромагнетиков и антиферромагнетиков типа «легкая плоскость».

1. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ

При температурах, существенно меньших температуры Кюри ферромагнетика T_c, электронные спины упорядочены, а ядерные находятся в парамагнитном состоянии. Соответственно уравнениями движения электронной намагниченности **M** и ядерной намагниченности $\boldsymbol{\mu}$ являются уравнения Ландау — Лифшица [1] и Блоха [2]:

$$\left.\begin{aligned} &\dot{\mathbf{M}} = -\gamma_e[\mathbf{M}\mathbf{H}^e] + \frac{\xi}{M}[\mathbf{M}\dot{\mathbf{M}}],\\ &\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma_n[\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}^n] - \frac{\mathbf{k}(\mu_z+\mu)}{T_1} - \frac{\mathbf{i}\mu_x+\mathbf{j}\mu_y}{T_2},\\ &\mathbf{H}^e = -\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\mathbf{M}}, \quad \mathbf{H}^n = -\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\boldsymbol{\mu}}, \end{aligned}\right\} \qquad (1.1)$$

здесь ζ — безразмерный параметр затухания электронной намагниченности, T_1 и T_2 соответственно — времена продольной и поперечной релаксации ядерной намагниченности. Электронное гиромагнитное отношение $\gamma_e > 0$, отрицательный знак при γ_e учтен в уравнении явно; ядерное гиромагнитное отношение γ_n может быть как больше, так и меньше нуля, но для большинства ядер магнетиков $\gamma_n > 0$.

Плотность феноменологического гамильтониана $\mathcal{H}$ содержит член сверхтонкого магнитного взаимодействия [3]

$$\mathcal{H}_1 = A\boldsymbol{\mu}\mathbf{M}, \qquad (1.2)$$

где $A \sim 10^2$—10^3 — безразмерная постоянная сверхтонкого взаимодействия. Благодаря этому взаимодействию создается дополнительное эффективное магнитное поле как в ядерной так и в электронной магнитной подсистемах:

$$\mathbf{H}_1^n = -A\mathbf{M}, \quad \mathbf{H}_1^e = -A\boldsymbol{\mu}. \qquad (1.3)$$

Если H_1^e во многих случаях пренебрежимо мало по сравнению с другими полями, действующими на электронную намагниченность (внешним постоянным полем, полем магнитной анизотропии, магнитодипольными полями), то H_1^n достигает значений 10^5—10^6 Э и, как правило, является основным полем, определяющим и величину, и ориентацию ядерной намагниченности. Поэтому мы в дальнейшем будем опускать индекс «1» у поля $\mathbf{H}^n$, считая, что все $\mathbf{H}^n$ определяется взаимодействием $A\mathbf{M}\boldsymbol{\mu}$. Величина μ вычисляется как намагниченность парамагнитной системы ядерных спинов в магнитном поле AM. Направление вектора $\boldsymbol{\mu}$ в основном состоянии, в соответствии с отрицательным знаком $\mathbf{H}^n$, противоположно направлению **M**. Мы будем считать, что в основном состоянии и внешнее магнитное поле **H**, и электронная намагниченность **M** направлены вдоль оси z. Поэтому в уравнении Блоха (1.1) выбран знак плюс в выражении $(\mu_z + \mu)$, описывающем продольную релаксацию: ядерная намагниченность находится в равновесии, когда $\mu_z = -\mu$.

Большая величина эффективного магнитного поля на ядрах и его пропорциональность электронной намагниченности **M** налагает своеобразный отпечаток на всю динамику ядерной намагниченности в магнитоупорядоченных веществах, приводя к существенным особенностям характера движения $\boldsymbol{\mu}$ по сравнению с динамикой μ в веществах, лишенных магнитного порядка. В обычных условиях, когда частота электронного резонанса ω_e значительно превосходит частоту ядерного резонанса ω_n, основные особенности ЯМР в магнетиках достаточно хорошо изучены и описаны в обзорных статьях и монографиях [3-8]; кратко напомним их.

В первом приближении выражения для резонансных частот ЯМР и ФМР (*для простоты — в изотропном ферромагнитном шаре*) имеют вид

$$\omega_n \approx \gamma_n AM, \quad \omega_e \approx \gamma_e H. \tag{1.4}$$

Таким образом, если частота ФМР ω_e определяется внешним магнитным полем (как и частота ЯМР в пара- и диамагнетиках), то частота ЯМР ω_n в ферромагнетиках определяется сверхтонким полем на ядре и является (при $T \ll T_c$) характеристикой данного вещества (так, для кобальта $\omega_n/2\pi \approx 200$ Мгц, для железа $\omega_n/2\pi \approx 50$ Мгц).

Поперечные компоненты сверхтонкого поля, возникающие под действием внешнего переменного поля $\mathbf{h}(t)$, нормального к оси Z, приводят к своеобразному эффекту усиления. Под действием $\mathbf{h}$ возникают поперечные компоненты электронной намагниченности, а следовательно, и поперечные компоненты сверхтонкого поля $\mathbf{h}^n$. На ядерную намагниченность действует суммарное поле $\mathbf{h} + \mathbf{h}^n$, но h^n превосходит h в η раз, где η — коэффициент усиления[3]:

$$\eta = A\chi_0 = \frac{H^n}{H^k + H} \sim 10^2 - 10^4; \tag{1.5}$$

здесь χ_0 — статическая поперечная восприимчивость электронной магнитной системы, H^k — поле анизотропии (предполагается, что образец намагничен вдоль оси анизотропии). Таким образом, ядерная намагниченность находится в чрезвычайно сильном переменном сверхтонком поле $\mathbf{h}^n(t)$, по сравнению с которым непосредственным действием радиочастотного поля $\mathbf{h}(t)$ можно пренебречь. Но этим роль η не ограничивается. Отклик ядерной системы — возникновение поперечных компонент $\mu_\perp(t)$ — наводит сверхтонкое поле в электронной системе, на которое она в свою очередь откликается поперечной компонентой $\mathbf{m}_1(t)$. Аппаратура фиксирует суммарный отклик $\mu_\perp + \mathbf{m}_1$, но $\mathbf{m}_1$ превосходит $\mu_\perp$ в η раз, и непосредственным откликом ядерной системы можно пренебречь. Таким образом, и возбуждение и детектирование ядерного сигнала в магнитоупорядоченных веществах проводится через электронную магнитную систему; математически это выражается в том, что коэффициент усиления η входит в результирующий отклик в квадрате:

$$\mathbf{m}_1 = \eta^2 \hat{\chi}_n \mathbf{h}; \tag{1.6}$$

здесь $\hat{\chi}_n$ — тензор ядерной восприимчивости.

Динамика электронно-ядерной магнитной системы описывается в общем случае пятью нелинейными уравнениями первого порядка (три уравнения для компонент вектора μ, два уравнения для компонент вектора $\mathbf{M}$, модуль которого сохраняется). Два фундаментальных положения используются для существенного упрощения этой сложной задачи

а) Представив электронную намагниченность в виде

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{k}M + \mathbf{m}(t), \quad |\mathbf{m}| \ll M, \tag{1.7}$$

можно линеаризовать систему (1.1) по поперечным компонентам электронной *намагниченности m, оставив уравнение для ядерной намагниченности* μ нелинейным.

б) При частотах ω, много меньших частоты электронного резонанса ω_e, можно ограничиться квазистатическим приближением для уравнения Ландау — Лифшица

$$[\mathbf{M}\mathbf{H}^e] = 0. \tag{1.8}$$

Использовав оба эти приближения, можно получить из уравнения Ландау — Лифшица (1.8) *простое выражение для поперечных компонент* электронной намагниченности

$$\mathbf{m} = \chi_0 (\mathbf{h} - A\boldsymbol{\mu}_\perp). \tag{1.9}$$

Подставив это выражение во второе уравнение системы (1.1), приходим к системе трех нелинейных уравнений первого порядка для компонент ядерной намагниченности $\boldsymbol{\mu}$. Для вращающегося в плоскости xy с частотой ω магнитного поля $\mathbf{h}$ в системе координат, связанной с этим полем, система уравнений имеет вид [9]

$$\begin{aligned} &\dot{u} - \omega_n v + \frac{u}{T_2} + L_y = -\omega_y m, \\ &\dot{v} + \omega_n u + \frac{v}{T_2} + L_x = -\omega_x m, \\ &\dot{m} + \frac{(m-1)}{T_1} + L_z = -(\omega_y u + \omega_x v). \end{aligned} \tag{1.10}$$

Здесь введены обозначения

$$u = \frac{\mu_x}{\mu}, \quad v = -\frac{\mu_y}{\mu}, \quad m = -\frac{\mu_z}{\mu}, \quad \omega_i = \gamma_n \eta h_i,$$

$$y = \omega_{\text{n}} - \omega, \quad L_y = Dmv, \quad L_x = -Dmu, \quad L_z = 0, \quad D = \gamma_n A^2 \chi_0 \mu.$$

Многочисленные результаты, полученные в теории ядерного резонанса в ферромагнетиках при $\omega_{\text{n}} \ll \omega_{\text{e}}$, основаны на анализе системы уравнений (1.10) или эквивалентных ей систем, соответствующих предположениям (1.7) и (1.8). Часть этих результатов, соответствующих линейному движению ядерной намагниченности ($\mu_z \approx -\mu$), была приведена выше. Среди других результатов, отметим динамический сдвиг частоты (ДСЧ) ЯМР[3], который описывается нелинейными членами L_i в уравнениях (1.10). В линейном режиме ($\mu_z \approx -\mu$) ДСЧ достигает максимума: частота ЯМР при этом уменьшается на величину

$$D = \frac{\eta \omega_{\text{n}} \mu}{M} = \frac{\gamma_{\text{e}} A \mu \omega_{\text{n}}}{\omega_{\text{e}}}. \tag{1.11}$$

Видно, что эффект ДСЧ возрастает при уменьшении частоты электронного резонанса ω_{e} (однако при этом должно оставаться $\omega_{\text{e}} \gg \omega_{\text{n}}$; при нарушении этого неравенства все рассмотрение становится несправедливым). В нелинейном режиме ДСЧ приводит к многочисленным особенностям импульсных явлений — таким, как новые механизмы формирования ядерного спинового эха, которые в последние годы интенсивно изучались теоретически и экспериментально (см. обзорные статьи [6-8]).

2. СОБСТВЕННЫЕ ЧАСТОТЫ И ЗАТУХАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ МАГНИТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Из выражений (1.4) видно, что при уменьшении магнитного поля H частоты ЯМР и ФМР сближаются и могут даже пересечься: $\omega_{\text{e}} = \omega_{\text{n}}$. Естественно, что при этом приближение (1.8) становится неприменимым, и мы должны вернуться к полной системе уравнений (1.1). В линейном приближении, которым мы будем заниматься в этом и следующем разделах, (1.1) представляют собой четыре связанных уравнения первого порядка для поперечных компонент ядерной и электронной намагниченностей [10]; эти уравнения описывают систему двух взаимодействующих осцилляторов. В частном случае полной магнитной изотропии в плоскости xy количество связанных уравнений может быть уменьшено до двух введением циркулярных проекций для поперечных компонент $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{M}$.

а) Собственные частоты взаимодействующих осцилляторов

Напомним общие свойства собственных частот системы двух взаимодействующих осцилляторов на простейшем примере, когда ситуацию можно описать уравнениями первого порядка. Комплексные собственные частоты при этом определяются уравнением вида

$$(\omega_e - \omega + i\Gamma_e)(\omega_n - \omega + i\Gamma_n) - \frac{\omega_q^2}{4} = 0, \tag{2.1}$$

где ω_e и ω_n — невозмущенные резонансные частоты осцилляторов, Γ_e и Γ_n — их параметры релаксации, ω_q — параметр взаимодействия осцилляторов.

Представляя частоту в виде $\omega = \omega' + i\omega''$, получаем из (2.1) два уравнения для ω' и ω'', которые при $x + y \neq 0$ можно привести к виду

$$\begin{gathered} xy\left[1 + \left(\frac{\Gamma_e - \Gamma_n}{x+y}\right)^2\right] - \frac{\omega_q^2}{4} = 0, \\ \omega'' = \frac{x\Gamma_n + y\Gamma_e}{x+y}, \end{gathered} \tag{2.2}$$

где $x = \omega_e - \omega'$, $y = \omega_n - \omega'$. Равенство $x + y = 0$ реализуется при выполнении двух условий: $\omega_e = \omega_n$ и $|\Gamma_e - \Gamma_n| > \omega_q$. В этом случае решение имеет вид

$$\begin{gathered} \omega'_{1,2} = \omega_e = \omega_n, \\ \omega''_{1,2} = \frac{1}{2}\left[(\Gamma_e + \Gamma_n) \pm \sqrt{(\Gamma_e - \Gamma_n)^2 - \omega_q^2}\right]. \end{gathered} \tag{2.3}$$

Первое уравнение (2.2) описывает зависимость действительных собственных частот $\omega'_{1,2}$ от параметра ω_e, который мы будем менять, сближая или удаляя друг от друга невозмущенные частоты осцилляторов ω_e и ω_n. При отсутствии затухания ($\Gamma_e = \Gamma_n = 0$) решения первого уравнения представлены на рис. 1 сплошными кривыми (пересекающиеся прямые линии на этом рисунке изображают частоты невзаимодействующих осцилляторов ω_n и ω_e). Собственные частоты ω' расталкиваются в точке $\omega_e = \omega_n = \omega_c$ на величину частоты взаимодействия ω_q — эффект, соответствующий расталкиванию вырожденных энергетических уровней квантовой системы при включении взаимодействия. По мере удаления от точки пересечения эффект взаимодействия слабеет и собственные частоты стремятся к соответствующим невозмущенным частотам ω_e и ω_n. Сказанное справедливо и для осцилляторов с затуханием, если параметры их релаксации равны друг другу, так как первое уравнение (2.2) зависит только от модуля разности параметров релаксации $|\Gamma_e - \Gamma_n|$.

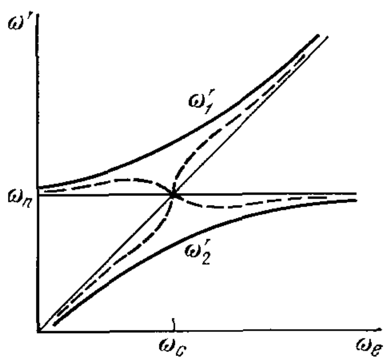


Рис. 1. Собственные частоты $\omega'_{1,2}$ взаимодействующих осцилляторов. Сплошные кривые соответствуют $\omega_q > |\Gamma_e - \Gamma_n|$, штриховые — обратному соотношению.

В точке ω_c при $|\Gamma_e - \Gamma_n| < \omega_q$ раздвижка собственных частот определяется выражением

$$(\omega'_1 - \omega'_2)_{\omega_e = \omega_c} = \sqrt{\omega_q^2 - (\Gamma_e - \Gamma_n)^2}. \tag{2.4}$$

С ростом $|\Gamma_e - \Gamma_n|$ расталкивание частот уменьшается и при $|\Gamma_e - \Gamma_n| \gg \omega_q$ они пересекаются (штриховые кривые на рис. 1). Затухание $\omega''_{1,2}$ в точке ω_c при $|\Gamma_e - \Gamma_n| < \omega_q$, как видно из второго уравнения (2.2), одинаково на обеих ветвях и равно полусумме невозмущенных параметров затухания:

$$\omega''_{1,2}|_{\omega_e=\omega_c} = \frac{\Gamma_e+\Gamma_n}{2}. \tag{2.5}$$

При $|\Gamma_e - \Gamma_n| > \omega_q$ затухание в точке ω_c описывается выражением (2.3). Для $|\Gamma_e - \Gamma_n| \gg \omega_q$ из (2.3) имеем

$$\omega''_1 \approx \Gamma_e - \frac{\omega_q^2}{4|\Gamma_e-\Gamma_n|}, \quad \omega''_2 \approx \Gamma_n + \frac{\omega_q^2}{4|\Gamma_e-\Gamma_n|}. \tag{2.6}$$

По мере удаления от точки пересечения, независимо от соотношения между $|\Gamma_e - \Gamma_n|$ и ω_q, затухание каждой собственной частоты стремится к невозмущенному затуханию соответствующего осциллятора.

б) Электронно-ядерные магнитные колебания

Рассмотрим теперь, чем отличается от модельной системы двух простейших осцилляторов реальная система взаимодействующих ЯМР и ФМР (АФМР). Как уже было сказано выше, в частном случае магнитной изотропии в плоскости x, y введение циркулярных проекций существенно упрощает задачу. В этом случае комплексные частоты электронно-ядерных магнитных колебаний, соответствующие резонансным проекциям μ^+ и m^+, описываются уравнением

$$(\omega_e - \omega + i\xi\omega)\left(\omega_n - \omega + \frac{i}{T_2}\right) - \gamma_e\gamma_n A^2\mu M = 0. \tag{2.7}$$

Видно, что ситуация очень близка к системе двух простейших осцилляторов (2.1). Однако уравнение (2.7) имеет особенность, связанную со знаком гиромагнитного отношения. Электронное гиромагнитное отношение $\gamma_e > 0$: отрицательный знак при γ_e мы учли в уравнении Ландау — Лифшица явно. А вот для ядер γ_n может быть как положительным, так и отрицательным. Для $\gamma_n > 0$ проекции m^+ и μ^+ являются резонансными, а проекции m^- и μ^- — нерезонансными. При $\gamma_n < 0$ создается ситуация, когда резонансными проекциями являются m^+ и μ^-. Уравнения для собственных частот в этом случае имеют вид (для простоты пренебрегаем затуханием):

$$\begin{aligned} &\text{для } m^+,\ \mu^+:\ (\omega_e - \omega)(\omega_n + \omega) - \frac{\omega_q^2}{4} = 0, \\ &\text{для } m^-,\ \mu^-;\ (\omega_e + \omega)(\omega_n - \omega) - \frac{\omega_q^2}{4} = 0; \end{aligned} \tag{2.8}$$

здесь $\omega_n = |\gamma_n| AM$, $\omega_q^2 = 4\gamma_e|\gamma_n| A^2M\mu$. В этом случае резонансного взаимодействия между осцилляторами нет: вырожденные уровни не расталкиваются. Первое уравнение описывает частоту ФМР, модифицированную взаимодействием с нерезонансной проекцией μ^+, второе — частоту ЯМР, модифицированную взаимодействием с нерезонансной проекцией m^-:

$$\omega_1 \approx \omega_e - \frac{\omega_q^2}{4(\omega_e+\omega_n)}, \quad \omega_2 \approx \omega_n - \frac{\omega_q^2}{4(\omega_e+\omega_n)}. \tag{2.9}$$

При $\omega_e = \omega_n$ эти частоты пересекаются. Интересно отметить, что при $\omega_n \ll \omega_e$ эта ситуация для частоты ЯМР неотличима от случая $\gamma_n > 0$; как видно из (2.9), ДСЧ имеет тот же знак и определяется тем же выражением (1.11). Впрочем, эффект отсутствия расталкивания колебаний противоположной поляризации имеет в нашем случае чисто академический интерес, так как для ядер основных магнитоупорядоченных веществ $\gamma_n > 0$. К тому же даже для $\gamma_n < 0$ ситуация (2.8) будет наблюдаться только при полной магнитной изотропии в плоскости x, y. Магнитная кристаллографическая анизотропия в этой плоскости или анизотропия формы приводят к зацеплению между собой право- и левополяризованных компонент электронной намагниченности m^+ и m^-, а следовательно,— к резонансному взаимодействию электронного и ядерного магнитных осцилляторов при любом знаке γ_n.

С анизотропией формы образца и магнитной кристаллографической анизотропией тесно связан основной вопрос рассматриваемого направления исследований — вопрос о физической возможности снизить частоту ω_e до значения ω_n. Для магнитного эллипсоида с произвольным соотношением полуосей частота ФМР определяется выражением

$$\omega_e = \sqrt{\omega_x\omega_y},$$

где

$$\begin{aligned}\omega_x &= \gamma_e\,[H + H_1 + (N_x - N_z)\,M + H_\Delta],\\ \omega_y &= \gamma_e\,[H + H_2 + (N_y - N_z)\,M + H_\Delta];\end{aligned}\tag{2.10}$$

здесь $H_\Delta = A\mu$, N_i — размагничивающие факторы эллипсоида, H_1 и H_2 определяются магнитной анизотропией. Например, для случая одноосной анизотропии, направленной по оси z, имеем $H_1 = H_2 = H^k$; если же анизотропия направлена по оси x, то $H_1 = -H^k$, $H_2 = 0$.

Пренебрегая пока статическим взаимодействием с ядерной системой H_Δ и анизотропией, рассмотрим эффект формы образца. Для того, чтобы образец был намагничен однородно магнитным полем в направлении Z, необходимо (но не всегда достаточно), чтобы внутреннее поле в образце $H_i = H - N_zM$ было больше нуля. Отсюда получаем необходимое условие [10] достижения точки $\omega_e = \omega_n$:

$$\gamma_n A > \gamma_e \sqrt{N_xN_y}.\tag{2.11}$$

Практически это значит, что точка пересечения частот ω_e и ω_n может лежать в физической области лишь для образцов, у которых один или оба размагничивающих фактора в плоскости xy близки к нулю Такими образцами являются: а) тонкая пластина, намагниченная или в своей плоскости, или перпендикулярно ей; б) длинный цилиндр, намагниченный перпендикулярно оси. Естественно, что в ряде случаев условие (2.11) может оказаться недостаточным: необходима еще малая величина поля анизотропии или ситуация, позволяющая скомпенсировать это поле внешним магнитным полем; неустранимой является щель ω_Δ, обусловленная статическим сверхтонким полем $H_\Delta = A\mu$. В ферромагнетиках ω_Δ очень мало, но в антиферромагнетиках из-за появления в выражениях обменного поля H_E может достигать заметной величины. Например, в антиферромагнетиках типа «легкая плоскость» (ЛП) частота низкочастотной ветви АФМР и величина щели определяются выражениями

$$\omega_e = \gamma_e \sqrt{\alpha_e H + H_\Delta}\,\sqrt{H_E}, \quad \omega_\Delta = \gamma_e \sqrt{H_\Delta H_E},\tag{2.12}$$

где $\alpha_e = (H + H_D)/H_E$ — угол скашивания подрешеток, H_D — поле Дзялошинского, $H_E = 2JM$ — обменное поле, J — интеграл обмена.

Собственные частоты электронно-ядерных магнитных колебаний в области совмещения частот ω_e и ω_n вначале исследовались без учета затухания [1-12]; для ферромагнетика они в общем случае определяются уравнением

$$(\omega^2 - \omega_e^2)(\omega^2 - \omega_n^2) - \gamma_e\gamma_n A^2 M\mu\,(2\omega^2 + \omega_n\omega_x + \omega_n\omega_y - \gamma_e\gamma_n A^2 M\mu) = 0.\tag{2.13}$$

Если частоты электронного и ядерного резонансов далеко разнесены ($\omega_n \ll \omega_e$), то из этого уравнения следует выражение для максимального ДСЧ ЯМР

$$D = \gamma_e\gamma_n A^2 M\mu \frac{\omega_x+\omega_y}{2\omega_e^2} \qquad (2.14)$$

В точке совмещения ($\omega_e = \omega_n$) величина расталкивания собственных частот определяется параметром динамического электронно-ядерного взаимодействия ω_q. Для ферромагнетика имеем

$$\omega_q^2 = \gamma_e\gamma_n A^2 M\mu \left(1+\frac{\omega_x}{\omega_n}\right)\left(1+\frac{\omega_y}{\omega_n}\right). \qquad (2.15)$$

Значение ω_q существенно зависит от формы образца. Зависимость от формы образца или, точнее, от степени эллиптичности траектории **M** связана с тем, что динамическая электронно-ядерная связь будет тем сильнее, чем больше электронная восприимчивость χ_e. В то же время выражения (2.10) для ω_x и ω_y можно переписать в виде

$$\omega_x = \frac{\gamma_e M}{\chi_{0x}}, \quad \omega_y = \frac{\gamma_e M}{\chi_{0y}}, \qquad (2.16)$$

где χ_{0x}, χ_{0y} — статическая восприимчивость электронной системы вдоль осей x и y соответственно. Условие $\omega_e = \omega_n$ жестко фиксирует произведение $\chi_{0x}\chi_{0y}$. Поэтому, для того чтобы увеличить восприимчивость вдоль одной из осей (например, x), необходимо одновременно уменьшить восприимчивость вдоль другой оси y. В результате величина ω_q достигает максимального значения при наличии предельно сильной асимметрии в плоскости прецессии: $\omega_y/\omega_x \gg 1$. В этом случае для ферро- и антиферромагнетиков имеем соответственно

$$\omega_q \approx \sqrt{\gamma_e A\mu\omega_y}, \quad \omega_q \approx \gamma_e\sqrt{A\mu H_E}. \qquad (2.17)$$

В дальнейшем в этом разделе будем записывать математические выражения для случая сильной асимметрии, когда электронная восприимчивость максимальна вдоль оси x: $\chi_{0y} \ll \chi_{0x} = \chi_0$. В антиферромагнетиках типа ЛП эллиптичность траектории прецессии намагниченности подрешетки сильнее, чем в ферромагнетиках; поэтому величина ω_q в антиферромагнетиках значительно превосходит соответствующую величину в ферромагнетиках. Отметим также, что выражения для ω_q (2.17) как в ферро-, так и в антиферромагнетиках совпадают с соответствующими выражениями для сверхтонкой щели ω_Δ в спектре невозмущенного электронного резонанса. Такое совпадение связано с тем, что статическое и динамическое сверхтонкое взаимодействие определяются одной и той же скалярной величиной A.

Влияние релаксации на собственные частоты электронно-ядерных колебаний впервые рассмотрено в [13], а затем более подробно в [14]. Как уже говорилось выше, поведение собственных частот целиком определяется соотношением между $|\Gamma_e - \Gamma_n|$ и ω_q. Для магнитоупорядоченных веществ обычно $\Gamma_n \ll \Gamma_e$, и поведение собственных частот определяется соотношением между ω_q и Γ_e. Если $\omega_q \gg \Gamma_e$, то в области совмещения имеются две равноправные моды связанных электронно-ядерных колебаний с комплексными частотами $\tilde{\omega}_{1,2}$. В точке совмещения $\omega_e = \omega_n$ имеем

$$\begin{aligned} &\omega_{1,2} \approx \omega_n \pm \frac{1}{2}\sqrt{\omega_q^2 - \Gamma_e^2} + \frac{i\Gamma_e}{2}, \\ &\Gamma_e \approx \frac{\xi\omega_y}{2}; \end{aligned} \qquad (2.18)$$

если $\omega_q \ll \Gamma_e$, то собственные колебания в области совмещения можно уверенно разделить на электроноподобные с частотой $\tilde{\omega}_e$ и ядерноподобные с частотой $\tilde{\omega}_n$. При этом с точностью до членов $\sim \mu$ получаем [15]

$$\tilde{\omega}_n(H) = (\omega_n - D) + i(\Gamma_n + \Gamma_\varkappa),$$
$$D = \gamma_n A^2 \chi_e'(H)\mu, \quad \Gamma_\varkappa = \gamma_n A^2 \chi_e''(H)\mu, \quad \Gamma_n = \frac{1}{T_2}, \tag{2.19}$$

где $\chi_e'(H)$ и $\chi_e''(H)$ — действительная и мнимая части электронной восприимчивости χ_e на частоте ЯМР:

$$\chi_e = \chi_0 \frac{\omega_e^2}{2\Gamma_e\omega}\frac{t-i}{t^2+1}, \quad t = \frac{\omega_e^2 - \omega^2}{2\Gamma_e\omega}. \tag{2.20}$$

Такой вид имеют выражения для ферромагнетика. В антиферромагнетике следует различать восприимчивость образца χ_e и подрешетки χ_{ev}. Поскольку ядерная намагниченность подрешетки взаимодействует с электронной намагниченностью только своей подрешетки, в выражениях для D и $\Gamma_\varkappa$ следует заменить χ_e на χ_{ev}. В антиферромагнетиках типа легкая плоскость $\chi_{ev} = \chi_e/\alpha_e$, где α_e — угол скашивания подрешеток.

Из выражений (2.19) видно, что динамический сдвиг частоты ядерных колебаний D определяется действительной частью электронной восприимчивости $\chi_e'(H)$. Величина D достигает максимального значения при $\omega_e(H) = \sqrt{\omega_n^2 + 2\Gamma_e\omega_n}$ и обращается в нуль в точке совмещения $\omega_e = \omega_n$. Коэффициент затухания ядерноподобных колебаний увеличивается на величину $\Gamma_\varkappa$, которая представляет собой параметр ядерно-электронной релаксации (ЯЭР) — т. е. релаксации в ядерной системе, обусловленной затуханием электронной намагниченности. Величина $\Gamma_\varkappa$ определяется мнимой частью электронной восприимчивости $\chi_e''(H)$ и достигает максимального значения в точке совмещения частот. Максимальные значения D и $\Gamma_\varkappa$ с точностью до множителя 1/2 определяются одним и тем же параметром $\omega_q^2/4\Gamma_e$. Очевидно, что величина $\omega_q^2/4\Gamma_e$ представляет собой перенормированный параметр динамического электронно-ядерного взаимодействия в условиях сильной релаксации электронной намагниченности.

Отметим, что при любом соотношении между Γ_e, Γ_n и ω_q для частот электронно-ядерных колебаний справедливы следующие соотношения:

$$|\omega_1\omega_2| = \omega_e^0(H)\omega_n, \quad \omega_1'' + \omega_2'' = \Gamma_e + \Gamma_n; \tag{2.21}$$

здесь $\omega_e^0 = \sqrt{\omega_e^2 - \omega_q^2}$ — частота электронного резонанса при отсутствии ядерной системы

в) Электронно-ядерные спиновые волны

Рассмотрим вкратце электронно-ядерные спиновые волны в области совмещения резонансов. Анализ, проведенный на основании уравнений движения [12, 15, 16], показал, что при отсутствии релаксации кривые зависимости собственных частот ω' от волнового вектора $\mathbf{k}$ расталкиваются в области совмещения. Аналогичный результат следует и из квантовой теории [17–19].

Если электронная релаксация достаточно велика, то, так же как и в случае однородных колебаний, собственные частоты пересекаются, и связанные колебания можно уверенно разделить на электроноподобные и ядерноподобные спиновые волны [15]. Для одноосного ферромагнетика, например, с точностью до членов $\sim \mu$ комплексная частота электроноподобной спиновой волны определяется выражением

$$\tilde{\omega}_{ek} = \omega_{ek}\left(1 + d_{ek}^4 \frac{\omega_{ek}^2 - \omega_n^2}{2\omega_{ek}^2 B_k^4}\right) + i\Gamma_{ek}\left(1 - \frac{d_{ek}^4}{B_k^4}\right), \tag{2.22}$$

а комплексная частота ядерноподобной спиновой волны равна

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{nk} &= \omega_n\left(1 + d_{nk}^4 \frac{\omega_n^2 - \omega_{ek}^2}{2\omega_n^2 B_k^4}\right) + i\,(\Gamma_n + \Gamma_{\varkappa k}); \\ \Gamma_{\varkappa k} &= \frac{\Gamma_{ek} d_{nk}^4}{B_k^4}; \end{aligned} \tag{2.23}$$

здесь ω_{ek} и Γ_{ek} — частота и параметр затухания электронной спиновой волны [20]

$$\begin{aligned} \omega_{ek} &= \sqrt{\Omega_1\Omega_2 + 4\pi\gamma_e M\,(\Omega_1 \sin^2\varphi_k + \Omega_2 \cos^2\varphi_k)\sin^2\theta_k}, \\ \Omega_1 &= \gamma_e\,(H + A\mu + H_1 + \alpha M\mathbf{k}^2 - N_z M), \\ \Omega_2 &= \gamma_e\,(H + A\mu + H_2 + \alpha M\mathbf{k}^2 - N_z M), \\ \Gamma_{ek} &= \frac{\xi\sigma_k}{2}, \quad \sigma_k = \Omega_1 + \Omega_2 + 4\pi\gamma_e M \sin^2\theta_k, \end{aligned} \tag{2.24}$$

θ_k и φ_k — полярный и азимутальный углы волнового вектора $\mathbf{k}$,

$$\begin{aligned} d_{ek}^4 &= 2\gamma_e A\mu\omega_n\,(\omega_{ek}^2 + \sigma_k\omega_n), \\ d_{nk}^4 &= 2\gamma_e A\mu\omega_n^2\,(\omega_n + \sigma_k), \quad B_k^4 = (\omega_{ek}^2 - \omega_n^2)^2 + 4\Gamma_{ek}^2\omega_n^2. \end{aligned} \tag{2.25}$$

Выражения (2.22) — (2.25) показывают, что электронная спиновая волна с волновым вектором $\mathbf{k}$ как бы «порождает» ядерную спиновую волну с тем же волновым вектором. Эти выражения справедливы, если параметр релаксации электронной спиновой волны Γ_{ek} значительно превосходит параметр динамического взаимодействия между соответствующей волной и ядерной системой ω_{qk}:

$$\omega_{qk} = \sqrt{2\gamma_e A\mu\,(\omega_n + \sigma_k)}. \tag{2.26}$$

Если кривая дисперсии электронных спиновых волн (при фиксированных значениях θ_k и φ_k) пересекается с частотой ЯМР ω_n, то максимальный сдвиг собственных частот ω_k' и коэффициентов затухания ω_k'' по порядку величины определяется перенормированным параметром динамического взаимодействия $\omega_{qk}^2/4\Gamma_{ek}$. Отсюда следует, что ширина полосы дисперсии ядерноподобных спиновых волн по порядку величины не превосходит их коэффициентов затухания.

Напомним, что частота электронного резонанса ω_e не обязательно совпадает с минимальной частотой электронных спиновых волн $\omega_{ek}^{\min}$. В общем случае, если частота электронного резонанса ω_e совмещена с частотой ЯМР, то одновременно частоты целой группы электронных спиновых волн также могут пересечься с частотой ЯМР. Более того, геометрия эксперимента может быть выбрана такой, что частоты электронных спиновых волн ω_{ek} будут пересекаться с частотой ЯМР ω_n даже при достаточно больших полях, когда $\omega_e \gg \omega_n$. Например, для тонкой пластины, намагниченной в своей плоскости, имеем $N_z = 0$, и, следовательно $\omega_{ek}^{\min} \ll \omega_e$. К такой ситуации мы еще вернемся в гл. 4.

3. ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СИСТЕМЫ

а) Связанные осцилляторы

Рассмотрим теперь поведение системы двух взаимодействующих осцилляторов — ядерного и электронного — под действием внешней силы — переменного магнитного поля $\mathbf{h}(t)$. Эта сила действует на оба осциллятора, но из-за усилительных свойств сверхтонкого взаимодействия ее непосредственным действием на ядерный осциллятор можно пренебречь: он возбуждается в основном через связь с электронным осциллятором. То же справедливо и для отклика: непосредственный отклик ядерного осциллятора значительно слабее, чем отклик через связь между осцилляторами. Поэтому близким аналогом системы взаимодействующих ФМР и ЯМР будут *два связанных колебательных контура* («e» и «n») из которых только один («e») играет активную роль: в него включен источник внешней силы, и ток этого же контура измеряется прибором. Из этих измерений экспериментатор должен извлечь информацию как о контуре, с которым он оперирует (ФМР), так и о связанном с ним контуре (ЯМР).

Общие свойства системы двух связанных контуров хорошо известны в теории колебаний (см., например, [21]). Такая система широко используется в радиотехнике в качестве полосовых фильтров, фильтров-пробок и т. д. Нас, однако, интересуют ее свойства под специфическим углом зрения, а именно: какую информацию о системе можно извлечь из показаний прибора, включенного в контур «e»? Напомним некоторые общие свойства системы на простейшем примере ЯМР и ФМР в магнитоизотропном шаре. Комплексная восприимчивость резонансной компоненты электронной намагниченности в этом случае имеет вид

$$\chi = \frac{m^+}{h} \approx \frac{\gamma_e M\,(\omega_n - \omega + i\Gamma_n)}{(\omega_e - \omega + i\Gamma_e)(\omega_n - \omega + i\Gamma_n) - (\omega_q^2/4)}. \tag{3.1}$$

Поглощение энергии высокочастотного поля $\mathbf{h}(t)$ пропорционально мнимой части восприимчивости:

$$\chi'' = \gamma_e M \frac{\Gamma_e y^2 + \Gamma_n q^2}{(xy - q^2) + (\Gamma_e y + \Gamma_n x)^2},$$
$$x = \omega_e - \omega, \quad y = \omega_n - \omega, \quad q^2 = \frac{1}{4}\omega_q^2 + \Gamma_e\Gamma_n. \tag{3.2}$$

Нас в первую очередь будет интересовать точка пересечения невозмущенных частот осцилляторов $\omega_e = \omega_n = \omega_c$, в которой взаимодействие достигает максимума. При этом вид функции $\chi''(\omega)$ определяется соотношением между параметрами Γ_e, Γ_n и ω_q; хорошо известно, что $\chi''(\omega)$ в общем случае имеет либо три экстремума (минимум в точке $\omega = \omega_c$ и два боковых максимума), либо один максимум в точке $\omega = \omega_c$. Напомним, что при $\omega_q > |\Gamma_e - \Gamma_n|$ собственные частоты колебаний расталкиваются, а коэффициенты затухания совпадают. В этом случае существуют две *резонансные частоты:* ω_1' *и* ω_2'; *соответствующие им два резонансных пика* хорошо разрешаются, если расстояние между ω_1' и ω_2' много больше затуханий обоих осцилляторов. Для осцилляторов с близкими ширинами линий

$$|\Gamma_e - \Gamma_n| \ll \Gamma_n, \quad |\Gamma_e - \Gamma_n| < \omega_q, \tag{3.3}$$

выражение (3.2) при $x = y$ может быть приближенно представлено в виде

$$\chi'' \approx \frac{1}{2}\gamma_e M \Gamma_e \left[\frac{1}{(y-a)^2 + b^2} + \frac{1}{(y+a)^2 + b^2}\right],$$
$$a = \frac{1}{2}\sqrt{\omega_q^2 - (\Gamma_e - \Gamma_n)^2}, \quad b = \frac{\Gamma_e + \Gamma_n}{2}. \tag{3.4}$$

Отсюда видно, что имеются два одинаковых резонанса, в каждом из которых усреднились свойства обоих взаимодействующих осцилляторов. Положения резонансных максимумов и их ширины соответствуют значениям собственных частот (2.4) и параметров затухания (2.5). При уменьшении ω_q резонансы сближаются, и при ω_q, меньшем критического, сливаются в один резонанс (рис. 2); два резонанса могут быть разрешены (при отсутствии шумов) до тех пор, пока выполняется соотношение

$$\omega_q > \omega_q^c = \sqrt{\frac{4\Gamma_n^3}{\Gamma_e + 2\Gamma_n}}. \qquad (3.5)$$

Резонансные контуры со связью, близкой к критической, но несколько большей ее (кривая *2* на рис. 2) используются в качестве полосовых фильтров в радиотехнике.

В первой теоретической работе [22], посвященной форме линии поглощения в области пересечения частот ЯМР и ФМР, методом температурных функций Грина анализировалась ситуация, когда имеется очень сильное неоднородное уширение невозмущенной линии ЯМР: $\Gamma_3 \gg \gg \Gamma_e$, где Γ_3 — полуширина линии ЯМР, обусловленная неоднородностью величины A. При этом рассматривались два случая: $\omega_q \ll \Gamma_3$ и $\omega_q \gg \Gamma_3$. Было показано, что при $\omega_q \ll \Gamma_3$ линия поглощения имеет только один максимум (что соответствует слабой связи в теории осцилляторов), а при $\omega_q \gg \Gamma_3$ — два практически равноправных хорошо разрешенных максимума (что соответствует сильной связи). Кроме того, согласно [22], между этими двумя сильными максимумами при определенных условиях может возникнуть третий слабый максимум. Этот эффект выходит за пределы теории осцилляторов с однородной линией поглощения и зависит от вида функции распределения постоянной сверхтонкого поля $f(A)$, по которой в работе [22] проводилось усреднение; в частности, если $f(A)$ — функция Лоренца, то третий максимум исчезает.

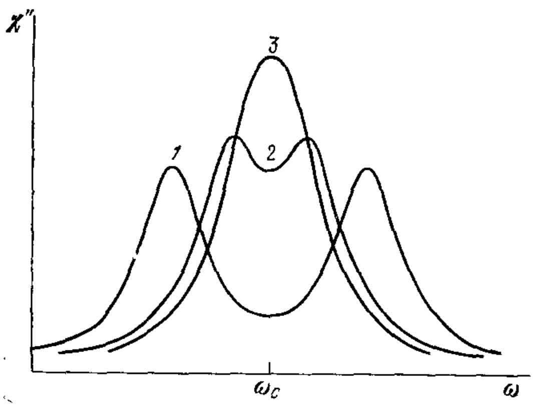


Рис. 2. Восприимчивость (в отн. ед.) системы двух осцилляторов с $\omega_q > |\Gamma_e - \Gamma_n|$ при коэффициенте связи, большем критического (*1*), близком к критическому (*2*) и меньшем критического (*3*).

Впоследствии [23-25] в рамках уравнений Ландау — Лифшица и Блоха была подробно исследована характерная для магнетиков ситуация, когда электронная релаксация значительно превосходит ядерную: $\Gamma_e \gg \Gamma_n$, Γ_3. В дальнейшем мы будем рассматривать только такую ситуацию.

б) Электронно-ядерный магнитный резонанс

Пусть выполняются следующие два неравенства:

$$\frac{4\Gamma_n^3}{\Gamma_e + 2\Gamma_n} < \omega_q^2 < (\Gamma_e - \Gamma_n)^2. \qquad (3.6)$$

При выполнении правого неравенства собственные частоты двух взаимодействующих осцилляторов в точке ω_c совпадают друг с другом:

$\omega_1' = \omega_2' = \omega_c$ — и оба резонансных пика должны быть совмещены. С другой стороны, при выполнении левого неравенства функция $\chi''(\omega)$ обязана иметь два максимума по обе стороны от ω_c и минимум в точке ω_c. Ситуация, на первый взгляд, противоречивая.

Для магнетиков характерными являются соотношения параметров, еще более усиливающие правое неравенство (3.6):

$$\Gamma_e \gg \Gamma_n, \ \omega_q. \tag{3.7}$$

В этом случае выражение для мнимой части восприимчивости системы может быть приближенно представлено в виде двух сомножителей

$$\chi'' \approx \frac{\gamma_e M \Gamma_e}{x^2 + (\Gamma_e - p)^2} \, \frac{x^2 + \Gamma_n(\Gamma_n + p)}{x^2 + (\Gamma_n + p)^2}, \tag{3.8}$$

где $p = \omega_q^2/4\Gamma_e$ — параметр связи между осцилляторами, перенормированный релаксацией.

Первый сомножитель представляет собой мнимую часть восприимчивости ФМР, параметр релаксации которого модифицирован взаимодействием между осцилляторами в соответствии с (2.6) для ω_1''. При выполнении соотношений (3.6) второй сомножитель (3.8) близок к единице везде, за исключением узкой (по сравнению с шириной линии ФМР) области вблизи $x = 0$; здесь он описывает узкий пик перевернутого, модифицированного и многократно усиленного сигнала ЯМР на фоне широкой линии ФМР (рис. 3). Это явление впервые было исследовано в работе [23] и названо электронно-ядерным магнитным резонансом (ЭЯМР). Обращение сигнала ЯМР обусловлено тем, что ядерный осциллятор и возбуждается и детектируется не непосредственно, а через электронный осциллятор. В условиях ФМР поперечная компонента электронной намагниченности $\mathbf{M}_\perp$ отстает по фазе на $\pi/2$ от радиочастотного поля $\mathbf{h}$. В свою очередь поперечная компонента ядерной намагниченности $\boldsymbol{\mu}_\perp$ в условиях ЯМР отстает по фазе на $\pi/2$ от возбуждающего ее сверхтонкого поля $(-A\mathbf{M}_\perp)$. Далее $\boldsymbol{\mu}_\perp$ наводит на электронной системе поле $(-A\boldsymbol{\mu}_\perp)$, вызывающее добавочное значение поперечной компоненты электронной намагниченности $\mathbf{m}_1$, которое находится в противофазе с $\mathbf{M}_\perp$. В результате электронный сигнал, наведенный ядерной системой, находится в противофазе с электронным сигналом, возбужденным высокочастотным полем.

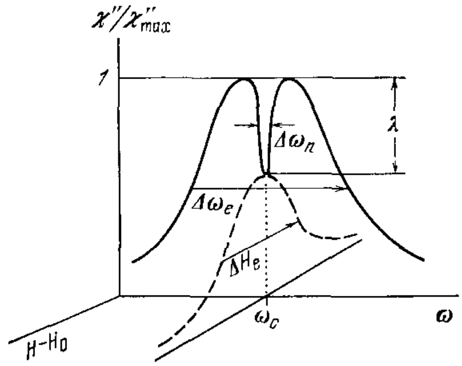


Рис. 3. Электронно-ядерный магнитный резонанс (ЭЯМР) при прохождении по частоте (сплошная кривая) и при прохождении по магнитному полю (штриховая кривая).

Таким образом, фазовые соотношения приводят в согласие требования, следующие из неравенств (3.6): оба резонансных пика, в соответствии с выражениями для собственных частот, находятся в одной точке $\omega = \omega_c$; ширины линий модифицированного ФМР и модифицированного ЯМР (рис. 3) определяются, в соответствии с (2.6), выражениями

$$\Delta\omega_e = 2\left(\Gamma_e - \frac{\omega_q^2}{4\Gamma_e}\right), \quad \Delta\omega_n = 2\left(\Gamma_n + \frac{\omega_q^2}{4\Gamma_e}\right). \tag{3.9}$$

Относительная величина пика ЯМР, выраженная в долях максимального значения сигнала ФМР определяется выражением

$$\lambda = \frac{\omega_q^2}{\omega_q^2 + 4\Gamma_e\Gamma_n}. \qquad (3.10)$$

Обратный пик ЯМР тем больше, чем больше отношение $\omega_q^2/4\Gamma_e\Gamma_n$; при $\Gamma_n \to 0$ сигнал ЯМР стремится к своему максимальному значению, равному величине сигнала ФМР. Модификация ширин линий в ЭЯМР (3.9) на величину $\omega_q^2/4\Gamma_e$ при выполнении соотношений (3.7) пренебрежима по сравнению с шириной линии ФМР, но может быть весьма существенной для ЯМР.

Таким образом, явление ЭЯМР (рис. 3) только по внешнему виду похоже на резонансные кривые двух связанных контуров с близкими параметрами затухания (рис. 2); физическая природа максимумов и минимумов на рис. 2 и 3 совершенно различна.

Для дальнейшего анализа свойств ЭЯМР удобно воспользоваться еще одним приближенным представлением восприимчивости системы. Вводя комплексные восприимчивости невозмущенных ФМР и ЯМР

$$\chi_e = \frac{\gamma_e M}{\omega_e - \omega + i\Gamma_e}, \quad \chi_n = \frac{\gamma_n \mu}{\omega_n - \omega + i\Gamma_n}, \qquad (3.11)$$

можно представить комплексную восприимчивость системы (3.1) в виде [25]

$$\chi = \frac{\chi_e}{1 - A^2\chi_e\chi_n} \approx \chi_e + (A\chi_e)^2 \chi_n. \qquad (3.12)$$

Приближенное представление, связанное с разложением знаменателя, справедливо лишь для случая «слабого» сигнала ЯМР, когда $\lambda \ll 1$. Для мнимой части восприимчивости отсюда следует

$$\chi'' \approx \chi_e'' + A^2 [(\chi_e'^2 - \chi_e''^2)\chi_n'' + 2\chi_e'\chi_e''\chi_n']. \qquad (3.13)$$

В отличие от (3.8), это выражение справедливо при любом соотношении между невозмущенными частотами ω_e и ω_n. Видно, что в общем случае поглощение энергии зависит как от мнимых, так и от действительных частей ядерной и электронной восприимчивости. Коэффициенты усиления для χ_n'' и χ_n' из-за фазовых соотношений в окрестности ФМР могут становиться мнимыми. Нам удобнее рассматривать стоящие перед χ_n'' и χ_n' квадраты этих коэффициентов, которые определяются выражениями

$$\eta_1^2 = A^2(\chi_e'^2 - \chi_e''^2), \quad \eta_2^2 = 2A^2\chi_e'\chi_e''. \qquad (3.14)$$

Рассмотрим выражения (3.13) и (3.14) в окрестности ЯМР, когда ω близко к ω_n. Стоящий перед χ_n'' коэффициент η_1^2 при $\omega_n \ll \omega_e$ стремится к известному значению (1.5), определяемому статической восприимчивостью $(A\chi_0)^2$, обращается в нуль при $|x| = \Gamma_e$ и становится отрицательным внутри полуширины линии ФМР. Коэффициент η_2^2, стоящий перед χ_n', мал по сравнению с η_1^2 как в окрестности $x = 0$, так и при $x \gg \Gamma_e$; лишь на склоне кривой ФМР, когда $x \approx \Gamma_e$, вклад χ_n' в поглощение превалирует над вкладом χ_n''. Для $\omega \sim \omega_n$ и различных соотношений между ω_e и ω_n имеем

$$\chi'' \approx \begin{cases} \chi_0 \dfrac{\Gamma_e}{\omega_e} + (A\chi_0)^2 \chi_n'', & \omega_e \gg \omega_n,\ \Gamma_e, \\ \chi_0 \dfrac{\omega_e}{\Gamma_e} - \left(A\chi_0 \dfrac{\omega_e}{\Gamma_e}\right)^2 \chi_n'', & \omega_e = \omega_n. \end{cases} \qquad (3.15)$$

Верхнее выражение описывает обычный ядерный сигнал вдали от области взаимодействия ФМР и ЯМР, нижнее — перевернутый и усиленный ядерный сигнал в ЭЯМР. Дополнительное усиление ядерного сигнала сигналом ФМР пропорционально квадрату отношения восприимчивости χ''_{er} в резонансе к статическому значению электронной восприимчивости χ_0:

$$K = \left(\frac{\chi''_{er}}{\chi_0}\right)^2. \tag{3.16}$$

Следует помнить, что в реальной ситуации здесь фигурируют величины, измеренные в разных магнитных полях: χ_{er} в полях, соответствующих $\omega_e = \omega_c$; χ_0 — в гораздо больших полях, когда $\omega_n \ll \omega_e$. Это приводит к дополнительному росту K наряду с эффектом усиления, обусловленным добротностью ФМР.

Для наглядности мы рассмотрели явление ЭЯМР на простейшем примере магнитоизотропного шара. При отсутствии изотропии в плоскости xy некоторые выражения усложняются. Так, для тонкой магнитной пленки, намагниченной в своей плоскости перпендикулярно лежащей в плоскости одноосной анизотропии, для восприимчивости системы вместо (3.1) получим следующее выражение [23]:

$$\chi = \frac{4\pi(\gamma_e M)^2(\omega_n^2 + 2i\omega\Gamma_n - \omega^2)}{(\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\omega\Gamma_e)(\omega_n^2 - \omega^2 + 2i\omega\Gamma_n) - \omega_n^2\omega_q^2}, \tag{3.17}$$

где параметры ядерной системы сохранили прежний смысл, а параметры электронной системы и ω_q выражаются теперь формулами

$$\omega_e = \gamma_e\sqrt{4\pi M(H - H_k)}, \quad \Gamma_e = 2\pi\xi\gamma_e M, \qquad \omega_q = \gamma_e\sqrt{4\pi AM\mu}. \tag{3.18}$$

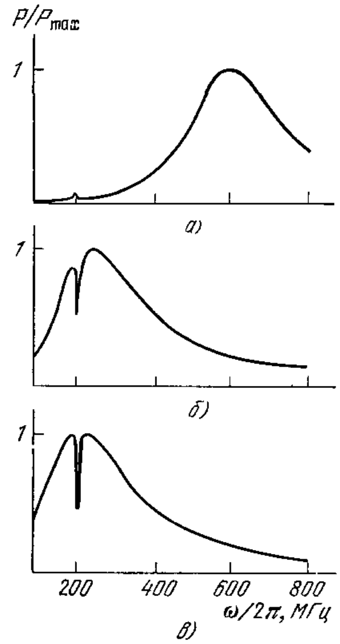


Рис. 4. Поглощение энергии электромагнитного поля при $\omega_n/2\pi = 200$ Мгц и значениях $\omega_e/2\pi = 600$ (*а*), 250 (*б*) и 200 (*в*) Мгц.

Однако все качественные выводы проведенного выше рассмотрения останутся в силе и для этого случая. Останутся также справедливыми и все выражения, содержащие восприимчивости χ_e и χ_n в общем виде (3.12) — (3.14) или соотношения между основными характеристиками ЭЯМР (3.9), (3.10), с учетом, естественно, переобозначения χ_e, χ_n и параметров.

Поглощение энергии высокочастотного поля в единице объема за единицу времени определяется выражением

$$P = \frac{1}{2}\omega\chi''h^2. \tag{3.19}$$

Вид этой функции анализировался численными методами [23] еще до экспериментального наблюдения сигнала ЭЯМР. При этом было принято

$$\omega_n = 4\pi\cdot 10^8\ c^{-1}, \quad \omega_q = 1{,}5\cdot 10^8\ c^{-1}, \qquad \Gamma_e = 9\cdot 10^8\ c^{-1}, \quad \Gamma_n = 5{,}8\cdot 10^6\ c^{-1}. \tag{3.20}$$

Значение ω_n соответствует частоте ЯМР в Co; значение Γ_e взято из экспериментов по ФМР в пермаллоевых пленках в СВЧ диапазоне, значение Γ_n — из экспериментов по ЯМР в однодоменных частицах кобальта. Величина ω_q соответствует формуле (3.18), в которую подставлено μ, вычисленное по формуле Ланжевена для сплава, содержащего 40% Co при температуре 300 K.

Результаты расчета приведены на рис. 4 для различных соотношений между ω_e и ω_n. Видно, как переворачивается и усиливается сигнал ЯМР (находящийся на частоте 200 МГц) при «наползании» на него сигнала ФМР.

в) мещение ФМР

Известно, что восприимчивость электронного резонанса является функцией двух переменных ω и H: резонанс можно наблюдать как прохождением по частоте, так и прохождением по полю. Восприимчивость ядерного резонанса в магнетиках при $\omega_n \ll \omega_e$ зависит от магнитного поля нерезонансным образом: ЯМР можно наблюдать только прохождением по частоте. Явление ЭЯМР в общем случае является функцией двух переменных, ω и H, но вид этого резонанса качественно различен при прохождении по частоте и при прохождении по полю. Выше была детально проанализирована двугорбая кривая ЭЯМР, которая получается при прохождении по частоте, и показано, какая информация может быть из нее извлечена. При прохождении по полю должна наблюдаться одногорбая кривая (рис. 3, штриховая кривая). ЭЯМР в этом сечении представляет собой ФМР, модифицированный взаимодействием с ЯМР. Наиболее очевидный эффект такой модификации, как видно из рис. 3, заключается в уменьшении резонансной восприимчивости сигнала ФМР. Другой эффект заключается в смещении резонансного значения магнитного поля при $\omega \neq \omega_n$. При прохождении по полю χ'' достигает максимума при выполнении соотношения

$$\omega_e = \omega + \left(\frac{\omega_q}{2}\right)^2 \frac{\omega_n - \omega}{(\omega_n - \omega)^2 + \Gamma_n^2} \tag{3.21}$$

Таким образом, исследовав зависимость резонансного поля ФМР H_0 от частоты в окрестности точки $\omega = \omega_n$, можно по этим данным восстановить ход действительной части ядерной восприимчивости [25]. Результат неожиданный, особенно потому, что он не зависит от соотношений между Γ_e, Γ_n и ω_q, то есть, не зависит от того, расталкиваются собственные частоты или пересекаются. Другими словами, зависимость $H_0(\omega)$ не имеет никакого отношения к поведению собственных частот системы $\omega'(H)$ (см. рис. 1).

Выражение (3.21) записано для изотропного ферромагнитного шара. В случае магнитной анизотропии в плоскости x, y (анизотропии формы или кристаллографической анизотропии) уравнение для нахождения резонансного поля H_0 имеет более сложный вид [25]. Для ферромагнетика, у которого $\chi_{0y} \ll \chi_{0x}$, имеем

$$\left[\frac{M}{\chi_{0x}(H_0)} + \tilde{H}_\Delta\right] \frac{M}{\chi_{0y}(H_0)} = \left(\frac{\omega}{\gamma_e}\right)^2; \tag{3.22}$$

для антиферромагнетика —

$$H_0(H_0 + H_D) + H_E \tilde{H}_\Delta = \left(\frac{\omega}{\gamma_e}\right)^2, \tag{3.23}$$

где эффективное поле $\tilde{H}_\Delta$ описывает влияние ядерной системы на резонансное поле H_0:

$$\tilde{H}_\Delta = A^2 M\,[\chi_n^0 - \chi_n'(\omega)]. \tag{3.24}$$

Первое слагаемое в (3.24) описывает продольное (статическое) сверхтонкое поле на электронной системе — $A\mu$. Второе слагаемое, пропорциональное

χ_n', соответствует сверхтонкому полю, которое наводят на электронной системе поперечные компоненты ядерной намагниченности. При $\omega \gg \omega_n$ второе слагаемое мало, и $\widetilde{H}_\Delta$ определяется статическим сверхтонким полем, которое легко наблюдается в АФМР благодаря обменному усилению[26]. В области совмещения $\widetilde{H}_\Delta$ определяется вторым слагаемым, т. е. действительной частью ядерной восприимчивости.

Уравнения (3.22)—(3.24) сложнее, чем (3.21), но качественно они описывают один и тот же эффект: при прохождении ЭЯМР по полю наблюдается одномодовая кривая модифицированного ФМР, резонансное поле которого H_0 определяется действительной частью ядерной восприимчивости. На рис. 5 схематично изображена теоретическая зависимость[25] H_0 от частоты (кривая 1). Здесь же для сравнения приведены графики собственных частот электронноядерных магнитных колебаний для случаев $\Gamma_e \ll \omega_q \ll \omega_n$ (кривая 2) и $\omega_q \ll \Gamma_e \ll \omega_n$ (кривая 3). Аналогичные эффекты должны наблюдаться при взаимодействии ФМР и АФМР с любым другим резонансом, частота которого не зависит от внешнего магнитного поля. Отметим, что все приведенные результаты справедливы только при полях, превышающих поле насыщения H_s, когда образец находится в однодоменном состоянии и $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$. Если H_Δ достаточно велико, то при некотором значении $\omega > \omega_n$ мы получим $H_0 = H_s$, т. е. кривая 1 на рис. 5 «упирается» в ось ω.

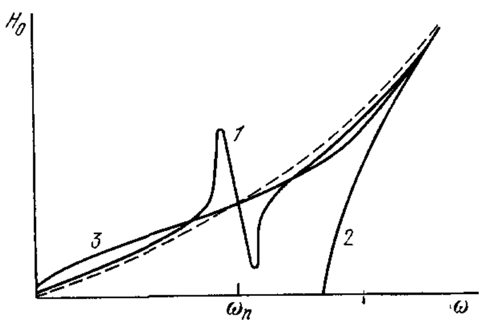


Рис. 5. Кривая 1 — зависимость резонансного поля ФМР (АФМР) H_0 от частоты ω, кривые 2 и 3 — графики собственных частот для случаев $\Gamma_e \ll \omega_q \ll \omega_n$ и $\omega_q \ll \Gamma_e \ll \omega_n$ соответственно.
Штриховая кривая соответствует отсутствию ядерной системы[25].

г) Влияние неоднородностей

Известно, что пространственная неоднородность сверхтонкого поля H^n, связанная с неоднородностью A и обусловленная различного рода дефектами, имеет важное значение в ЯМР и часто вносит основной вклад в ширину линии и структуру спектра ЯМР в магнитоупорядоченных веществах. Учет пространственной неоднородности A, вообще говоря, очень сложен — такие задачи должны решаться с помощью корреляционной теории случайных функций. В зависимости от соотношения между корреляционным радиусом r_0 случайной функции координат $A(r)$ и корреляционным радиусом обменного взаимодействия r_α различают два предельных случая: макронеоднородности ($r_\alpha \ll r_0$) и микронеоднородности ($r_0 \ll r_\alpha$). Для одноосного ферромагнетика, например, корреляционный радиус обменного взаимодействия определяется выражением[27]

$$r_\alpha = \sqrt{\frac{\alpha M}{H_\text{к} + H}} \tag{3.25}$$

где α — постоянная обменного взаимодействия $\sim 10^{-12}$ см^2.

Предельный случай макронеоднородностей наиболее прост. При этом образец приближенно может быть разбит на невзаимодействующие между собой (ибо $r_\alpha \ll r_0$) участки с различными значениями A. Следовательно, для такого образца может быть введена одномерная функция распределения $f(A)$, с которой и должны быть усреднены восприимчивости, полученные для одного из членов ансамбля — участка с фиксированным значением A. Случай микронеоднородностей более сложен. Для микронеоднородностей атомного масштаба ($r_0 \sim a$, где a — постоянная решетки) плотность макроскопической энергии не может быть записана в виде $A\mathbf{M}\mu$, поскольку само введение $\mathbf{M}$ и μ предполагает усреднение по физически бесконечно малому объему радиуса $r_b \gg a$. В этом случае необходим другой подход [28]. Представим себе малый, но макроскопический объем с радиусом $r_b \gg r_0$, суммируя по которому мы вводим макроскопическую электронную намагниченность $\mathbf{M}$. В этом объеме содержится множество атомов с различными значениями A. Разобьем их на отдельные группы, содержащие те ядерные спины, для которых одинакова частота ЯМР (одинаково A), хотя они могут находиться и на сравнительно больших расстояниях друг от друга внутри нашего объема усреднения. Каждую группу таких спинов с примерно одинаковой частотой ЯМР можно назвать изохроматой и рассматривать как своего рода подрешетку. Однако, в отличие от антиферромагнетика, число подрешеток здесь не фиксировано — оно определяется тем, с какой точностью мы выделяем изохроматы. Суммируя по спинам каждой изохроматы, мы получим значение ядерной намагниченности подрешетки μ_k. Непосредственным взаимодействием подрешеток между собой пренебрегаем, а их взаимодействие с введенной после суммирования по этому же объему электронной намагниченностью $\mathbf{M}$ опишется следующим членом в плотности макроскопической энергии:

$$\mathcal{H}_1 = \mathbf{M} \sum_{k=1}^{N} A_k \mu_k (A_k), \tag{3.26}$$

где N — число подрешеток-изохромат; электронная намагниченность, связанная сильным обменом, взаимодействует с результирующим полем ядерных изохромат. Ясно, что можно приближенно перейти от суммирования к интегрированию и окончательно записать член сверхтонкого взаимодействия феноменологического гамильтониана в виде 28:

$$\mathcal{H}_1 = \mathbf{M} \int_{-\infty}^{\infty} A\mu(A)\, dA. \tag{3.27}$$

Это выражение справедливо для случая

$$a \leqslant r_0 \ll r_b \ll r_\alpha, \tag{3.28}$$

причем объем усреднения $\sim r_b^3$ должен быть настолько большим, чтобы каждая подрешетка внутри него содержала достаточно большое число атомов. Поэтому такой подход справедлив только для длинноволновых колебаний электронной и ядерной намагниченностей: должно выполняться условие $kr_b \ll 1$ (k — характерное волновое число), более жесткое, чем при введении феноменологии однородной системы ($ka \ll 1$).

Как и в обычной феноменологии, можно применять выражение (3.27) и для отличных от нуля абсолютных температур, много меньших T_c. При этом предполагается, что при получении значения намагниченности подрешетки μ_k, входящего в (3.26), было проведено не суммирование по спинам подрешетки, а вычисление термодинамического среднего. Тогда $\mu(A)$ представляет собой намагниченность подрешетки в поле AM при данной температуре T и может быть вычислено по формуле Бриллюэна

$$\mu(A) = Nf(A)\,\gamma_n \hbar I B_I \left(\frac{\gamma_n \hbar I A M}{kT}\right), \tag{3.29}$$

где N — концентрация магнитных ядер, I — спин ядра.

Соответствующие взаимодействию $\mathcal{H}_1$ эффективные магнитные поля определяются выражениями

$$\mathbf{H}_1^e = -\int A\mu(A)\,dA, \quad \mathbf{H}_1^n = -A\mathbf{M}. \tag{3.30}$$

Уравнениями движения системы остаются уравнения (1.1), но теперь уравнение Блоха описывает движение намагниченности одной подрешетки-изохроматы в поле $\mathbf{H}_1^n$, а уравнение Ландау — Лифшица — движение электронной намагниченности в суммарном поле всех взаимодействующих с ней подрешеток-изохромат.

Таким образом, средние значения восприимчивости электронно-ядерной системы для двух предельных случаев определяются различными выражениями [25]; для макроскопических неоднородностей

$$\chi = \int \frac{\chi_e f(A)\,dA}{1-(qA)^2\chi_e\chi_n}, \tag{3.31}$$

для микроскопических неоднородностей

$$\chi = \frac{\chi_e}{1-\chi_e \int (qA)^2 \chi_n f(A)\,dA}, \tag{3.32}$$

где $q = 1$ для ферромагнетика и $q = -(2\alpha_e\alpha_n)^{-1}$ для антиферромагнетика, α_e и α_n — углы скашивания электронных и ядерных подрешеток.

В общем случае выражения (3.31) и (3.32) существенно отличаются друг от друга. Однако для слабого ядерного сигнала, когда λ, определяемое (3.10), мало, разлагая знаменатели обеих формул в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получаем одинаковые выражения. Кроме того, дисперсии q и A обычно малы, и средние значения этих величин q_0 и A_0 могут быть вынесены за знак интеграла:

$$\chi \approx \chi_e + (q_0A_0\chi_e)^2\bar{\chi}_n, \quad \bar{\chi}_n = \int \chi_n f(A)\,dA. \tag{3.33}$$

Отсюда видно, что в случае слабого ядерного сигнала в ЭЯМР, так же как и вдали от него, фигурирует интегральная ядерная восприимчивость $\bar{\chi}_n$. Если неоднородное уширение ЯМР мало по сравнению с однородным, $\bar{\chi}_n$ мало отличается от χ_n. При выполнении противоположного неравенства интегральная ядерная восприимчивость целиком определяется видом функции $f(A)$. Например, для сплавов $f(A)$ может быть многомодовой функцией, в которой каждый пик соответствует определенному сорту атомов или их положений в кристаллической решетке. Весь этот сложный спектр ЯМР, как это видно из сравнения (3.33) с (3.12), должен проявиться в обоих сечениях ЭЯМР: как обращенный и многократно усиленный сигнал $\bar{\chi}''(\omega)$ при прохождении по частоте и как смещение резонансного поля, пропорциональное $\bar{\chi}'(\omega)$, при прохождении по магнитному полю.

До сих пор мы говорили о неоднородности сверхтонкого поля на ядрах. Это не единственный тип пространственных неоднородностей, которые могут проявиться в ЯМР. Так, неоднородность поля анизотропии приведет к неоднородности коэффициента усиления η. Естественно, что в условиях ЭЯМР появляются новые каналы влияния параметров электронной магнитной системы на спектр ЯМР. Вопрос этот только начинает исследоваться. В работе [25] было оценено влияние пространственных флуктуаций поля анизотропии на ЭЯМР. Такие неоднородности, как известно, уширяют линию ФМР. Оказалось, что в первом приближении и в ЭЯМР эти неоднородности проявляются в увеличении эффективного значения параметра Γ_e. Следовательно, коэффициент усиления сигнала ЯМР K (3.16), который пропорционален $1/\Gamma_e^2$, может быть существенно уменьшен неоднородностями поля анизотропии. На смещении же линии ФМР, пропорциональном χ_n', эффект возрастания Γ_e скажется лишь косвенно (уменьшение точности измерения смещения резонансного поля для более широкой резонансной линии). Поэтому в условиях сильной неоднородности поля анизотропии прохождение сигнала ЭЯМР по магнитному полю (метод смещения ФМР) может оказаться более чувствительным, чем прохождение сигнала ЭЯМР по частоте.

д) Эксперимент

Экспериментальные исследования в области совмещения ЯМР и ФМР проводились на тонких металлических пленках, содержащих ядра кобальта. Образцы представляли собой ферромагнитные поликристаллы по слабой наведенной одноосной анизотропией, лежащей в плоскости пленки ($H_k \sim 10-40$ Э). Такие поликристаллические пленки обычно получают методом термического вакуумного испарения на стеклянные и другие подложки. Толщина пленок $\sim 10^{-5}$ см, диаметр ~ 1 см, намагниченность $\sim 10^3$ Гс. Исследования проводились как на чистых кобальтовых пленках, так и на сплавах кобальта с железом и никелем. Частота ФМР в этих экспериментах снижается до значения частоты ЯМР с помощью внешнего магнитного поля, перпендикулярного оси анизотропии (см. формулу (3.18)). Первая попытка обнаружить эффекты, возникающие при совмещении частот ФМР и ЯМР, была предпринята в 1960 г. [29]. Теоретические работы [10, 11], в которых обсуждалось поведение собственных частот системы в окрестности точки пересечения ω_e и ω_n, стимулировали дальнейшие попытки. Первый успешный эксперимент был проведен в 1971 г. [30]. В этом эксперименте исследовался ФМР прохождением по полю при различных фиксированных частотах. Кривая зависимости резонансного поля H_0 от частоты (рис. 6) претерпевает излом в районе совмещения частот ω_e и ω_n. При десятикратном увеличении мощности радиочастотного поля кривая спрямилась — эффект насыщения ядерной намагниченности отключал ядерную систему от электронной. Авторы работы [30] предполагали, что они наблюдают собственные частоты системы, модифицированные релаксацией, т. е. кривую *3* рис. 5. Этот эксперимент стимулировал теоретическую работу [13], в которой собственные частоты электронно-ядерных колебаний впервые были исследованы с учетом затухания. Качественный ход кривой $\omega'(H)$ электроноподобных колебаний оказался действительно близок к рис. 6, однако экспериментально наблюдаемое смещение ФМР на порядки отличалось от теоретических значений. Причина этого расхождения оставалась неясной до появления работы [25], в которой было показано, что при прохождении по полю зависимость $H_0(\omega)$ описывает χ_n' (кривая *1* рис. 5) и не имеет отношения к кривой $\omega'(H)$.

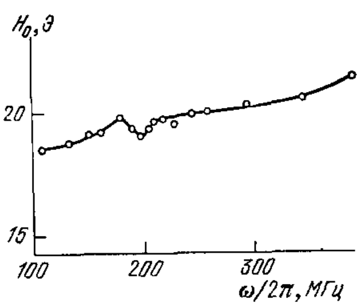


Рис. 6. Экспериментальная зависимость резонансного поля ФМР H_0 от частоты ω [30].

Эксперимент проведен на пленке, содержащей 40% кобальта. ФМР наблюдался прохождением по полю при фиксированных частотах ω.

В 1975 г. прохождением по частоте был впервые обнаружен экспериментально ЭЯМР [31], незадолго до этого предсказанный теоретически [23]. На рис. 7, *а* сплошной линией изображен спектр ЭЯМР, снятый на пленке Fe14Ni60Co26 при комнатной температуре. Штриховая линия на рис. 7, *а*

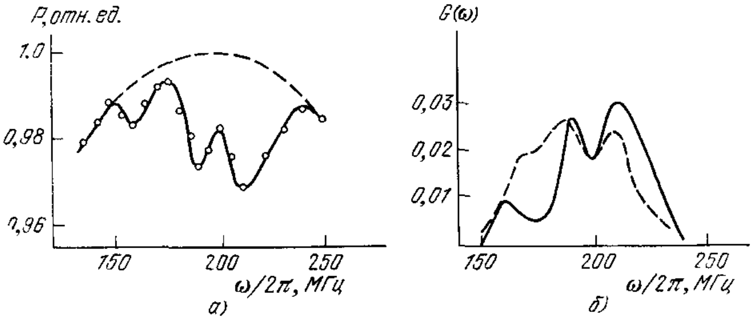


Рис. 7. Экспериментальные графики, снятые при комнатной температуре на пленке Fe14Ni60Co26 со сложным спектром ЯМР [31].

а) Линия ЭЯМР (Δ = 1%; штриховая линия изобржает вершину ФМР при отсутствии ядерной системы); б) график функции $G(\omega) = A^2\chi_e(\omega_e/2\Gamma_e)\,\chi''_п(\omega)$, полученный из рис. а) (штриховая линия — спектр ЯМР Co^{59}, снятый методом спинового эха с отношением сигнал/шум = 10; масштаб оси ординат на рис. б) соответствует графику $G(\omega)$). Здесь и в дальнейшем в подписях к рисункам указывается относительная погрешность измерений Δ.

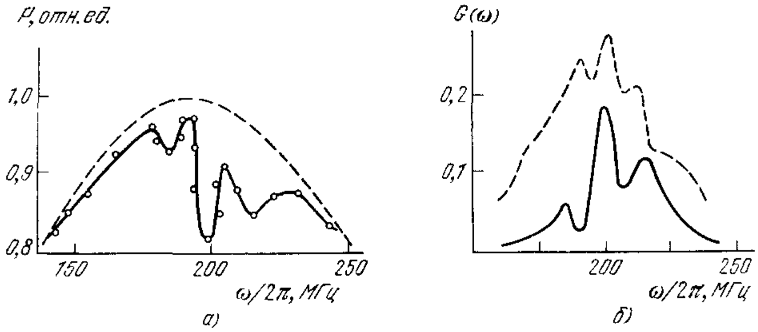
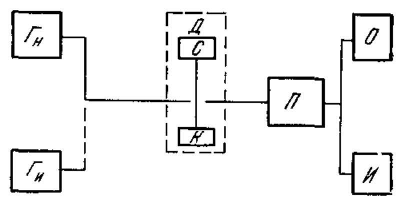


Рис. 8. Экспериментальные графики, снятые на пленках Fe14Ni60Co26 при азотной температуре [32].

а) Линия ЭЯМР (Δ=3%); б) функционал $G(\omega)$ и спектр ЯМР Co^{59} с отношением сигнал/шум = 20. Обозначения те же, что и на рис. 7.

Рис. 9. Блок схема экспериментальной установки [25].

$Г_н$ — непрерывный генератор, $Г_и$ — импульсный генератор, D — датчик, C — конденсатор, K — катушка с образцом, $П$ — приемник, $О$ — осциллограф, $И$ — измерительный прибор.



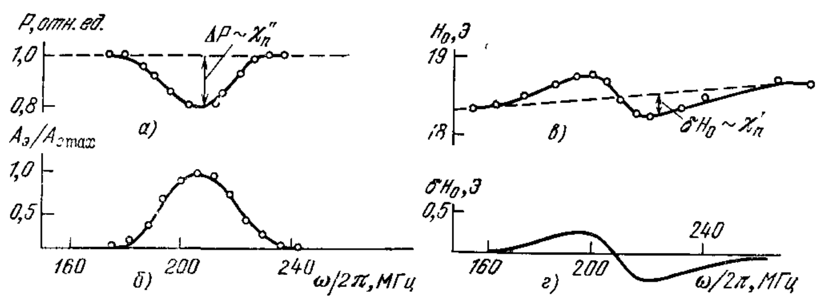


Рис. 10. Экспериментальные графики для пленки Fe9Ni21Co70 с простым однопиковым спектром ЯМР, снятые при азотной температуре [25].

а) Линия ЭЯМР (Δ = 3%; штриховая кривая изображает вершину ФМР при отсутствии ядерной системы; в масштабе рисунка это практически прямая линия); б) спектр ЯМР Co^{59}, снятый методом спинового эха с отношением сигнал/шум = 20; в) график зависимости резонансного поля ФМР H_0 от частоты ω (Δ = 0,5%; штриховая линия изображает тот же график при отсутствии ядерной системы); г) смещение резонансного поля ФМР $\delta H_0 \backsim \overline{\chi'_п(\omega)}$ как функция частоты ω.

изображает вершину ФМР при отсутствии ядерного сигнала; от нее сверху вниз должны отсчитываться значения сигнала ЯМР, усиленного ФМР. Так как спектр ЯМР в этой пленке довольно широкий, то при обработке сигнала ЭЯМР следует учитывать изменение коэффициента усиления η (3.14) на протяжении исследованного участка линии ФМР. Восприимчивость ядерной системы χ_n'', полученная из рис. 7, *а* приведена на рис. 7, *б* (сплошная линия); на этом же рисунке штриховой линией показан (в произвольном масштабе) сигнал ЯМР, снятый на этой же пленке методом спинового эха вдали от совмещения резонансных частот. Видно качественное совпадение структуры спектра. На рис. 8 приведены результаты таких же измерений и обработок сигнала ЭЯМР при азотных температурах [32]. Видно резкое возрастание ядерной восприимчивости — теперь сигнал ЯМР уже составляет 20% от сигнала ФМР. Величина (3.16) дополнительного коэффициента усиления K ядерного сигнала в ЭЯМР по сравнению с сигналом, наблюдаемым без наложения внешнего магнитного поля, при азотной температуре достигала значения $3\cdot 10^2$. Существенное усиление сигнала в ЭЯМР позволяло авторам [31, 32] использовать простую аппаратуру — несколько модернизированные стандартные Q-метры типа Е9-5.

В последнее время были проведены эксперименты [25], в которых ЭЯМР исследовался в двух сечениях — и прохождением по частоте, и прохождением по полю. Наблюдения проводились на комбинированной установке (рис. 9), которая позволяла измерять активные потери в образце и наблюдать спиновое эхо. Сигнал спинового эха с датчика D усиливался приемным трактом *П* и регистрировался осциллографом *О*. Для наблюдения ЭЯМР к датчику подключался непрерывный генератор $\Gamma_н$. При прохождении по частоте поглощение энергии в образце P_1 в поле совмещения ($\omega_e = \omega_n$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{h}$) сравнивается с поглощением P_0 в сильном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{h}$, где оно практически не зависит от частоты. Поэтому результаты измерений $P(\omega)$ выражаются в относительных единицах: $P(\omega) = P_1(\omega)/P_0$. На рис. 10 приведены экспериментальные графики для образца с простым однопиковым спектром ЯМР. Видно, что кривые $\chi_n'(\omega)$ и $\chi_n''(\omega)$ удовлетворительно согласуются между собой. Возможность одновременного измерения $\chi_n'(\omega)$ и $\chi_n''(\omega)$ значительно повышает надежность результатов. Недавно появилось сообщение [33] об экспериментах, проведенных на тех же самых образцах, но при гелиевых температурах. В этих экспериментах сигнал ФМР $P(H)$ наблюдался только при частотах ω, превышающих некоторое критическое значение. По-видимому, этот эффект связан с большой величиной $\widetilde{H}_\Lambda$ (см. уравнение (3.22)). Если ядерная система насыщалась, то сигнал ФМР наблюдался при любых частотах.

4. ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

а) Ядерно-электронная релаксация и спиновое эхо

Переходные процессы в области совмещения ядерного и электронного резонансов должны быть необычайно разнообразны. Если собственные частоты электронно-ядерных колебаний расталкиваются ($\omega_q > \Gamma_e$), то основные особенности переходных явлений, по-видимому, определяются динамическим сдвигом частот. Можно ожидать, что некоторые из этих явлений по своему характеру будут аналогичны тем, которые наблюдаются вдали от области совмещения в условиях сильного ДСЧ[6–8]. Если собственные частоты пересекаются ($\omega_q < \Gamma_e$), то ситуация является значительно более сложной, так как в точке совмещения $D = 0$ и электронная намагниченность **M** под действием резонансного ВЧ поля **h** может, вообще говоря, совершать нутационное движение с частотой $\gamma_e h$. Только в предельном случае, когда параметр электронной релаксации Γ_e значительно превосходит все характерные параметры движения ядерной намагниченности, теоретический анализ существенно упрощается [15]. В этом случае можно пренебречь переходными процессами в электронной системе и рассматривать отдельно переходные явления в ядерной системе. Основная особенность таких явлений состоит в резком усилении ядерно-электронной релаксации, о которой уже говорилось в гл. 2. Очевидно, что если вдали от точки совмещения величина D превосходит ширину линии ЯМР, то в точке совмещения $\omega_e = \omega_n$ характерное время ЯЭР $T_\varkappa = 1/\Gamma_\varkappa$ будет самым коротким релаксационным временем в ядерной системе, поскольку $\max \Gamma_\varkappa = 2\max D$. Нетрудно показать, что если ЯЭР вносит основной вклад в ядерную релаксацию, то релаксационный процесс будет протекать с сохранением модуля ядерной намагниченности $|\mu|$. Естественно, в этом случае наблюдение спинового эха будет невозможно. Если пренебречь переходными процессами в электронной системе, то можно, так же как и вдали от области совмещения, перейти к нелинейным уравнениям движения для ядерной намагниченности типа уравнений (1.10). Из уравнений движения вместо (1.9) для резонансных компонент циркулярных проекций получаем

$$m^+ = \chi_e (h^+ - A\mu^+); \tag{4.1}$$

здесь χ_e — это комплексная электронная восприимчивость, т. е. в отличие от случая далеко разнесенных частот ($\omega_n \ll \omega_e$) здесь учитывается, что электронная намагниченность $\mathbf{M}_\perp$ отстает по фазе от действующего на нее эффективного поля. В связи с этим нелинейные члены в уравнениях (1.10) изменяются:

$$\begin{aligned} L_x &= -Dmu + \Gamma_\varkappa mv, \\ L_y &= Dmv + \Gamma_\varkappa mu, \end{aligned} \tag{4.2}$$

т. е. появляется дополнительное слагаемое, описывающее ЯЭР. Отметим, что коэффициент усиления ВЧ поля и ядерного сигнала в импульсных экспериментах определяется выражением

$$\eta = A\, |\chi_e|_{\omega=\omega_n}, \tag{4.3}$$

т. е. определяется модулем электронной восприимчивости и при $\omega_e(H) \to \omega_n$ резко возрастает. В отличие от стационарной методики фазовые соотношения между **h**, **M** и μ не играют здесь никакой роли. При отсутствии высокочастотного поля уравнения движения ядерной намагниченности (1.10) с учетом (4.2) описывают ЯЭР. Если пренебречь слабой зависимостью χ_e от μ_z, то эти уравнения легко интегрируются [15], и мы имеем

$$\operatorname{tg}\frac{\theta(t)}{2} = \exp(-\Gamma_\varkappa t)\operatorname{tg}\frac{\theta_0}{2}; \tag{4.4}$$

здесь $\theta(t)$ угол отклонения μ от своего равновесного положения, θ_0 — начальное отклонение μ. Видно, что в процессе ЯЭР меняется только угол между **M** и μ. Отметим также, что если механизм ЯЭР доминирует, то при $\theta_0 > \pi/2$ вместо спада свободной прецессии должен наблюдаться всплеск излучения. Следует иметь в виду, что при $\theta_0 > \pi/2$ в принципе возможен и другой процесс — самопроизвольное нарастание ядерноподобных спиновых волн [15, 16]. Такой процесс наиболее вероятен при θ_0, близких к π, когда начальная амплитуда однородного отклонения мала. Для такой ситуации частоты ядерноподобных спиновых волн определяются выражениями (2.23), в которых следует произвести замену $\mu \to (-\mu)$.

Видно, что если $\Gamma_{\varkappa k} > \Gamma_n$, то ядерноподобная волна не затухает, а нарастает. Если при этом $\Gamma_{\varkappa k} > \Gamma_\varkappa$, то однородный переходный процесс будет невозможен из-за распада ядерной намагниченности на ядерноподобные спиновые волны.

Рассмотрим теперь случай, когда время обратимой расфазировки ядерных спинов за счет неоднородности сверхтонкого поля будет меньше, чем время ЯЭР ($1/\Gamma_3 = T_3 < T_\varkappa$). (Это соответствует случаю слабого ядерного сигнала в стационарной методике.) Если неоднородность поля на ядрах макроскопическая, то образец можно разбить на квазиневзаимодействующие участки, внутри которых поле однородно (см. гл. 3). В каждом участке намагниченность будет возвращаться в равновесное состояние $\theta = 0$ за время $\sim T_\varkappa$. Поэтому ядерное спиновое эхо может наблюдаться только на временах $t \leqslant T_\varkappa$. Если неоднородность сверхтонкого поля микроскопическая, то ситуация существенным образом меняется. В условиях микроскопической неоднородности нелинейные члены в уравнениях (1.10) приобретают вид [28]

$$\left.\begin{aligned} L_x &= -DmK_u + \Gamma_\varkappa mK_v, \quad L_y = DmK_v + \Gamma_\varkappa mK_u,\\ L_z &= D(vK_u - uK_v) - \Gamma_\varkappa(uK_u + vK_v),\\ K_u &= \int uf(A)\,\mathrm{d}A, \quad K_v = \int vf(A)\,\mathrm{d}A. \end{aligned}\right\} \tag{4.5}$$

В этом случае электронная намагниченность взаимодействует с результирующим полем ядерных изохромат, поэтому нелинейные эффекты «включаются» только в те промежутки времени, когда ядерные спины сфазированы и $\mu_\perp \neq 0$. Следовательно, ЯЭР эффективна только в короткие промежутки времени спада свободной прецессии и формирования спинового эха. Другими словами, микроскопическая неоднородность подавляет ЯЭР, но такое подавление ЯЭР не имеет ничего общего с известным (см. [34-37]) эффектом подавления поперечной релаксации T_2.

В самом деле, здесь величина $\Gamma_\varkappa$ не меняется, а эффект вызывается тем, что время Δt, в течение которого «работает» ЯЭР в импульсных экспериментах, очень мало: $\Delta t \sim T_3$. Поэтому относительное изменение амплитуды ядерного спинового эха за счет ЯЭР по порядку величины определяется выражением $\Gamma_\varkappa T_3$ [28].

б) ЭЯМР в инвертированном состоянии

Рассмотрим теперь вопрос о квазистационарных переходных процессах. Пусть *в начальный момент времени* $t = 0$ *ядерная намагниченность* переведена в инвертированное состояние $\mu_z = \mu$. Для узких линий ЯМР инверсия может быть достигнута с помощью высокочастотного π-импульса, а для системы с широким спектром ЯМР с помощью импульсного перемагничивания электронной системы [16,38]. При $t > 0$ ядерная намагниченность медленно релаксирует с характерным временем T_1:

$$\mu_z = \mu(2e^{-t/T_1} - 1). \tag{4.6}$$

Если при этом на систему накладывается достаточно слабое высокочастотное поле, то поперечная компонента μ только слегка «колышется» под действием этого поля, а продольная компонента по-прежнему релаксирует по закону (4.6). В магнитонеупорядоченных материалах в инвертированном состоянии энергия ВЧ поля не поглощается, а усиливается. Такие эффекты уже наблюдались экспериментально (см., например, [39,40]). Работа [39] широко известна как первый эксперимент, в котором наблюдалось вынужденное когерентное излучение. В магнетиках ситуация осложняется тем, что ЯМР всегда наблюдается на фоне нерезонансного электронного поглощения. Более того, сам ЯМР, как уже отмечалось, есть на самом деле электронный сигнал, наведенный ядерной системой. Теоретический расчет [41] показывает, что усиление энергии резонансного ВЧ поля инвертированной ядерной системой ферромагнетика вдали от области совмещения ЯМР и ФМР возможно только при выполнении дополнительного условия $\omega_q^2/4\Gamma_e\Gamma_n > 1$. При этом условии амплитуда ЯМР превосходит нерезонансное электронное поглощение.

В условиях совмещения ЯМР и ФМР квазистационарные переходные процессы могут наблюдаться только в том случае, если в инвертированном состоянии ($\mu_z = \mu$) ядерноподобные колебания (а также ядерноподобные спиновые волны) затухают, причем затухают за время много меньшее, чем время продольной релаксации:

$$\omega''_n, \ \omega''_{nk} \gg \frac{1}{T_1} \qquad (4.7)$$

Если собственные колебания $\mu_\perp$ затухают, то квазистационарный процесс в области совмещения протекает так же, как и при $\omega_n \ll \omega_e$: проекция μ_z ядерной намагниченности релаксирует с характерным временем T_1, а $\mu_\perp$ слегка колышется под действием слабого ВЧ поля. Линия ЭЯМР в инвертированном состоянии имеет форму, обратную той, которая была получена в нормальном состоянии: на фоне широкого максимума электронного резонанса должен наблюдаться узкий пик дополнительного ядерного поглощения (штриховая линия на рис. 11). По мере релаксации μ_z амплитуда пика уменьшается, при $\mu_z = 0$ пик исчезает, затем появляется перевернутый сигнал, который постепенно приближается к своему стационарному уровню (сплошная кривая на рис. 11). Отметим, что если неоднородность сверхтонкого поля микроскопическая, то для реализации квазистационарного процесса достаточно выполнения условия $T_3 \ll T_1$, так как динамическое сверхтонкое взаимодействие будет эффективно только в течение времени $\sim T_3$.

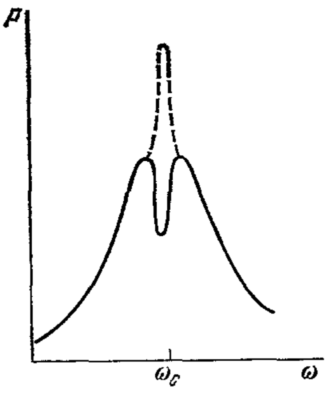


Рис. 11. Спектр ЭЯМР в нормальном состоянии (сплошная кривая) и в инвертированном состоянии (штриховая кривая).

Рассмотрим здесь еще одну интересную ситуацию. Как уже отмечалось в гл. 2, минимальная частота электронной спиновой волны $\omega_{ek}^{\min}$ может оказаться меньше (или даже значительно меньше), чем частота однородного резонанса ω_e. Поэтому частоты целой группы электронных спиновых волн с помощью магнитного поля H могут быть совмещены с частотой ЯМР, и при этом $\omega_n \ll \omega_e(H)$. Если в такой ситуации ядерная намагниченность переведена в инвертированное состояние ($\mu_z = \mu$), то возможно самопроизвольное нарастание ядерноподобных спиновых волн. Для такой ситуации, по-видимому, применим и теоретический анализ [42], если предположить, что основной вклад в релаксацию z-компоненты ядерной намагниченности вносят одномагнонные процессы: при перевороте ядерного спина рождается резонансный магнон с частотой $\omega_{ek} = \omega_n$. В этом случае, как оказалось, может возникнуть явление «магнонного узкого горла» (МУГ): энергия возбужденных ядерных спинов будет передаваться в систему резонансных магнонов к другим степеням свободы. Поэтому система резонансных магнонов перегревается и становится существенно неравновесной. Для реализации МУГ необходимо выполнение условия $\sigma \gg 1$, где σ — безразмерный параметр узкого горла. Для феррои антиферромагнетиков с точностью до коэффициента $\sqrt{3}$ параметр σ определяется одинаковым выражением [42]: $\sigma = \pi\,(D/\Gamma_n^*)\,(\omega_e/\Gamma_{ek})$. Здесь Γ_{ek} — параметр затухания резонансных магнонов, Γ_n^* — эффективная полуширина линии ЯМР. Если $D \ll \Gamma_n^*$, но $\omega_e \gg \Gamma_{ek}$ и $\sigma \gg 1$, то ДСЧ практически отсутствует и основные особенности переходных процессов могут быть связаны с МУГ. В условиях МУГ при $\mu_z > 0$ скорость релаксации μ_z будет значительно выше, чем при $\mu_z < 0$, и это, естественно, должно проявиться в импульсных экспериментах. Аналогичные эффекты уже наблюдались в электронных парамагнетиках в условиях фононного узкого горла [43].

в) Эксперимент

Обсудим результаты экспериментальных исследований переходных процессов в области совмещения частот ω_e и ω_n. Импульсные эксперименты проводились на тех же образцах и при тех же условиях, что и стационарные эксперименты. В области совмещения ЯМР и ФМР уверенно наблюдается ядерное спиновое эхо [25,30,44], причем время задержки между импульсами обычно значительно превосходит характерное время ЯЭР $T_\varkappa$. Это означает, что неоднородность сверхтонкого поля в исследованных образцах является микроскопической. При $\omega_e \to \omega_n$ амплитуда спинового эха всегда резко возрастает (рис. 12, *а*). Отсюда ясно, что и при использовании импульсных методов слабые ядерные сигналы удобнее исследовать в области совмещения ЯМР и ФМР. Согласно [44] при совмещении ЯМР и ФМР амплитуда трехимпульсного стимулированного эха $A_c^{ст}$ с ростом задержки между вторым и третьим импульсами τ_{23} уменьшается в 2—3 раза быстрее, чем вдали от области совмещения. (При $\omega_n \ll \omega_e(H)$ зависимость $A_э^{ст}(\tau_{23})$ определяется временем T_1.) Этот эффект предложено использовать в радиотехнических устройствах [45]. На рис. 12, *б* приведены графики, снятые методом двухимпульсного эха [25] на том же самом образце, что и графики рис. 10. Зависимость амплитуды эха $A_э$ от времени задержки τ аппроксимирована здесь экспонентой с характерным временем L_2 ($L_2 = T_2$ при $\omega_n \ll \omega_e$). Из рис. 12, *б* видно, что величина L_2 заметно уменьшается в области совмещения. На том же образце проведены и эксперименты другого типа. С помощью предварительного импульса ядерная система возбуждается, а затем через время τ_0 включается обычная программа спинового эха. Зависимость амплитуды эха от τ_0 также аппроксимирована экспонентой с характерным временем L_1 ($L_1 = T_1$ при $\omega_n \ll \omega_e$). Интересно, что относительные изменения L_1 и L_2 в области совмещения одинаковы, хотя по абсолютной величине L_1 более чем на

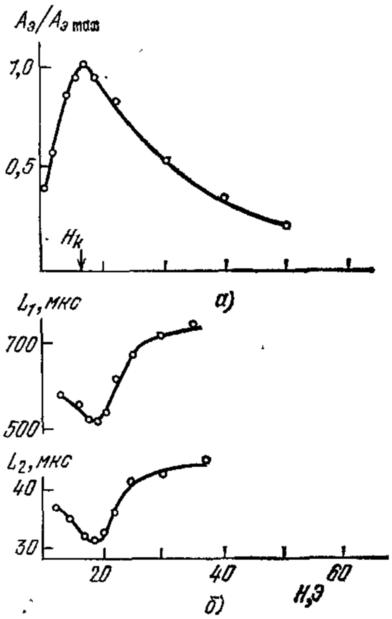


Рис. 12. Экспериментальные графики, снятые на том же образце, что и графики рис. 10 [25].

а) Зависимость амплитуды спинового эха $A_э$ от внешнего магнитного поля H с отношением сигнал/шум не ниже 10; *б*) зависимость L_1 и L_2 от H ($\Delta = 5\%$).

порядок превосходит L_2. По мнению авторов[25], уменьшение L_1 и L_2 в области совмещения связано с механизмом ЯЭР.

Недавно появилось первое сообщение [33] о наблюдении ядерного спинового эха в условиях совмещения ЯМР и ФМР при гелиевых температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из нашего краткого обзора, область совмещения ядерного и электронного резонансов уже перестала быть экзотическим заповедником, доступным только физикам-теоретикам. Экспериментальное обнаружение таких новых явлений, как ЭЯМР и смещение резонансного поля ФМР, пропорциональное действительной части ядерной восприимчивости, показывает, какие увлекательные возможности открываются в этой новой области магнитного резонанса. Эксперименты, проведенные в условиях совмещения резонансов, способствуют развитию исследований в других физических системах, открывают новые возможности для спектроскопии магнитных материалов. Сильная зависимость характера переходных процессов в области взаимодействия ЯМР и ФМР от величины корреляционного радиуса неоднородностей может быть использована при исследовании новых перспективных магнитных материалов — аморфных магнетиков. Такие эффекты, как усиление сигнала ядерного спинового эха, ускорение релаксации и ЭЯМР, по-видимому, могут найти применение в радиотехнических устройствах. Следует, однако, отметить, что эксперименты до сих пор проводились только на поликристаллических Co-пермаллоевых пленках и, как правило, при азотной и комнатной температурах, т. е. в условиях «слабого» ядерного сигнала. Нелинейные эффекты (в том числе и ЯЭР), эффекты насыщения, квазистационарные процессы остаются пока практически неизученными. Экспериментальные трудности связаны в первую очередь с необходимостью снижения частоты электронного резонанса до значения частоты ЯМР таким образом, чтобы при этом не возникла доменная структура. Однако ценность информации, которую можно извлечь из экспериментов в области сильного взаимодействия ФМР и ЯМР, должна послужить стимулом для преодоления этих трудностей.

Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР,
Красноярск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Landau L., Lifshitz E.— Phys. Zs. Sow., 1935, Bd. 8, S. 153; Перевод: Ландау Л. Д. Собрание трудов.— М.: Наука, 1969.— Т. 1, с. 128.
2. Bloch F.— Phys. Rev., 1946, v. 70, p. 460.
3. Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках.— М.: Наука, 1969.
4. Нарат А.— В кн. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах.— М.: Мир, 1970.— С. 163.
5. Zinn W.— Atomic Energy Rev., 1974, v. 12, p. 709.
6. Туров Е. А., Куркин М. И.— В кн. Проблемы магнитного резонанса.— М.: Наука, 1978.— С. 271.
7. Петров М. П., Чекмарев В. П., Паугурт А. П.— Ibid.— С. 289.
8. Буньков Ю. М., Думеш Б. С.— Ibid.— С. 310.
9. Туров Е. А., Куркин М. И., Николаев В. В.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 283.
10. Игнатченко В. А., Куденко Ю. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, т. 30, с. 77; в кн. Радиоспектроскопия твердого тела.— М.: Атомиздат, 1967.— С. 181.
11. Оноприенко Л. Г.— ФММ, 1965, т. 19, с. 481.
12. Туров Е. А., Кулеев В. Г.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 248.

13. Portis A. M.— AIP Conf. Proc. (USA), 1972, v. 10, pt. 1, p. 120.
14. Игнатченко В. А., Цифринович В. И. Препринт ИФСО-29Ф.— Красноярск, 1975.
15. Цифринович В. И., Игнатченко В. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 803.
16. Игнатченко В. А., Куденко Ю. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, т. 30, с. 933.
17. Sherrington D.— J. Phys. C, 1970, v. 3, p. 2359; 1971, v. 4, p. 625.
18. Gottam M. G., Jones M. J.— Ibid., 1973, v. 6, p. 1020.
19. Tucker J. W.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 60, p. 271.
20. Ахиезер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спиновые волны.— М.: Наука, 1967.
21. Мигулин В. В., Медведев В. И., Мустель Е. Р., Парыгин В. Н. Основы теории колебаний.— М.: Наука, 1978.
22. Ботвинко М. Н., Иванов М. А.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1704.
23. Игнатченко В. А., Цифринович В. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 672.
24. Игнатченко В. А., Куденко Ю. А., Цифринович В. И., Ляпунов И. А., Мальцев В. К., Саланский Н. М.— В кн. Фундаментальные исследования: Физико-математические и технические науки.— Новосибирск: Наука, 1977, С. 218.
25. Игнатченко В. А., Мальцев В. К., Цифринович В. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 217.
26. Боровик-Романов А. С.— В кн. Проблемы магнетизма.— М.: Наука, 1972.— С. 47.
27. Игнатченко В. А.— ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 303.
28. Цифринович В. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 1657.
29. Tannenwald P. E., Walters E.— Quarterly Progress Report Solid State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol.— July 1960; October 1960.
30. Погорелый А. Н., Котов В. В.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 305.
31. Игнатченко В. А., Саланский Н. М., Мальцев В. К., Цифринович В. И.— Ibid., 1975, т. 21, с. 472.
32. Игнатченко В. А., Мальцев В. К., Цифринович В. И.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 2036.
33. Котов В. В., Погорелый А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 621.
34. Hone D., Jaccarino V., Ngwe T., Pincus P.— Phys. Rev., 1969, v. 186, p. 291.
35. Куркин М. И., Сериков В. В.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 3524.
36. Barak J., Siegelstein I., Gabai A., Kaplan N.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 5282.
37. Shaw E. D.— Ibid., 1970, v. B2, p. 2746.
38. Саланский Н. М., Ляпунов И. А., Мальцев В. К.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 694.
39. Purcell E. M., Pound R. V.— Phys. Rev., 1951, v. 81, p. 279.
40. Кондратьев М. В., Корчемкин М. А., Хабибуллин.— В кн. 19-е Всесоюзное совещание по физике низких температур: Тезисы.— Минск, 1976.— С. 680.
41. Игнатченко В. А., Цифринович В. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1243.
42. Иванов С. В., Туров Е. А., Куркин М. И.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2038; 1976, т. 18, с. 3304.
43. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.— М.: Мир, 1972.
44. Репников С. П., Устинов В. Б.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 499.
45. Устинов В. Б., Репников С. П. Авт. свид. 229596.— Бюлл. изобр., 1968, №. 33.