

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.143.43

**СПИНОВОЕ ЭХО В СИСТЕМАХ
СО СВЯЗАННОЙ ЯДЕРНО-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРЕЦЕССИЕЙ****А. С. Боровик-Рожанов, Ю. М. Буньков, Б. С. Думеш,
М. И. Куркин, М. П. Петров, В. П. Чекмарев**

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	537
II. Теоретические представления	540
1. Основные особенности ЯМР в магнитных кристаллах	540
2. Динамика ядерной намагниченности в условиях динамического сдвига частоты в поперечном радиочастотном поле	545
3. Индукция и эхо	546
4. Частотно-модулированное эхо	550
III. Экспериментальные исследования	552
5. Методика измерений	552
6. Исследуемые магнитоупорядоченные кристаллы	553
7. Сигнал свободной индукции	555
8. Сигналы спинового эха	556
9. Спиновые системы с малым динамическим сдвигом частоты ЯМР	565
10. Динамический сдвиг частоты ЯМР ядер, расположенных в доменных границах	566
IV. Заключение	567
Цитированная литература	568

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах началось вскоре после открытия Завойским аналогичного резонанса для электронов в парамагнитных солях¹. Это было сделано одновременно двумя группами исследователей — Парселлом, Торри, Паундом² и Блохом, Хансенем, Паккардом³. Возможности метода ЯМР существенно расширились после открытия Ханом явления спинового эха⁴, с помощью которого удалось изучать переходные процессы в спиновых системах.

Новый этап в развитии ЯМР связан с изучением магнитных кристаллов, поскольку наличие магнитоупорядоченной системы электронных магнитных моментов приводит к существенным изменениям в поведении ядерных спинов. Эти исследования были начаты Поулисом и Хардеманом, которые изучали спектры ЯМР и релаксацию ядер водорода в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵. Однако наиболее полно особенности ЯМР в магнитоупорядоченных системах впервые проявились в работах Госсарда и Портиса, обнаруживших ЯМР в ферромагнитных железе и кобальте⁶.

Дальнейшие исследования ЯМР в магнитных кристаллах оказались весьма плодотворными для изучения свойств магнитных веществ и для развития представлений о самом явлении ЯМР. С помощью ЯМР удалось наиболее точно измерить локальные магнитные поля на ядрах, распределение

спиновой плотности в парамагнетиках, исследовать температурные зависимости намагниченностей подрешеток в антиферромагнетиках и ферритах (в том числе вблизи точек фазовых переходов), исследовать магнитную структуру ряда сложных соединений, определить обменные интегралы, установить эффективность некоторых механизмов релаксации, установить существование ядерных спиновых волн и т. д.

Представления о ЯМР обогатились такими понятиями, как эффект усиления, косвенное ядерно-ядерное взаимодействие (сул-накамуровское взаимодействие), ядерные спиновые волны. Были открыты новые типы двойных резонансов: ядерно-ферромагнитный и ядерно-антиферромагнитный резонансы. В последнее время бурно развиваются исследования ядерного акустического резонанса в антиферромагнетиках.

Многие из этих вопросов представляют самостоятельный интерес, часть из них изложена в обзорах и монографиях ⁷⁻¹⁸.

Настоящий обзор посвящен новому аспекту ЯМР в магнитных кристаллах, обусловленному сильными нелинейными явлениями в ядерной и электронной спиновых подсистемах, возникающими при низких температурах (порядка температуры жидкого гелия). Дело в том, что, решая задачу о связанных ядерно-электронных колебаниях, в рассматриваемом случае помимо воздействия сверхтонкого поля на ядерную спиновую подсистему необходимо рассматривать движение электронной спиновой подсистемы в усредненном поле, действующем со стороны прецессирующих ядер. Другими словами, динамику прецессии ядерной (m) и электронной (M) намагниченностей (т. е. магнитных моментов, приходящихся на единицу объема) в этом случае можно упрощенно описывать на языке колебаний двух взаимодействующих осцилляторов, где в качестве таких осцилляторов выступают поперечные компоненты векторов m и M . Как и во всяких взаимодействующих осцилляторах, в данном случае происходит «расталкивание» частот совместных колебаний по отношению к исходным (несмещенным) частотам резонанса каждой подсистемы. Этот так называемый динамический сдвиг частоты (ДСЧ) ¹⁹ оказывается зависящим от угла отклонения m от равновесной ориентации α (т. е. от амплитуды колебаний m) по закону

$$\omega_{n0} - \omega_n = \omega_p \cos \alpha, \quad (1)$$

где ω_n и ω_{n0} — соответственно смещенная и несмещенная частота ЯМР, ω_p — параметр ДСЧ *). Эта зависимость частоты ЯМР от амплитуды колебаний и является источником той нелинейности, следствия которой обсуждаются в настоящем обзоре.

Величина параметра ω_p в (1) сильно зависит от типа магнитного упорядочения и максимальна для легкоплоскостных и кубических антиферромагнетиков (например, $MnCO_3$, $CsMnF_3$, $RbMnF_3$ и др. ²⁰). В описываемых ниже экспериментах величина $\omega_p/2\pi$ обычно была порядка 10—100 МГц при частоте $\omega_{n0}/2\pi \sim 600$ МГц.

Специфика данной задачи состоит в том, что электронная спиновая система упорядочена, в то время как ядерная система спинов парамагнитна.

В реальных кристаллах существует разброс величины сверхтонкого поля на ближайших ядрах, называемый микронеоднородным уширением. Учиты-

*) Заметим, что в электронной ветви колебаний в силу эффекта «расталкивания» имеется такой же по величине, но противоположный по знаку сдвиг частоты. Однако относительное значение $\Delta\omega_e/\omega_e$ (где ω_e — частота электронного резонанса, $\Delta\omega_e$ — ДСЧ для электронной системы) оказывается, как правило, существенно меньшим, чем для ядерной системы (так как $\omega_e > \omega_n$), и сравнимо с шириной линии антиферромагнитного резонанса. Кроме того, ДСЧ в электронной ветви маскируется влиянием статического (среднего) сверхтонкого поля, действующего на электронную систему со стороны ядерной намагниченности. Статическое влияние ядерной намагниченности на частоту антиферромагнитного резонанса (АФМР) может быть достаточно существенным. Именно это обстоятельство и позволило Хигеру и Портису ²¹ впервые обнаружить двойной ядерный антиферромагнитный резонанс в $KMnF_3$.

вая специфику задачи, для нас важна величина микронеоднородного уширения $\delta\omega$ в радиусе корреляции колебаний электронных спинов (примерно равном толщине доменной границы). В этом случае при рассмотрении колебаний, близких к несмещенной частоте ЯМР $\omega_{\text{н}}$, можно выделить две принципиально различные ситуации. Если расчетная величина ДСЧ *) такова, что $\omega_p \ll \delta\omega$, то микронеоднородное уширение подавляет ДСЧ. В этом случае наличие упорядоченной электронной системы приводит лишь к хорошо известным особенностям ЯМР в магнитных кристаллах (см. раздел 1). Если же $\omega_p \gg \delta\omega$, то происходит подавление микронеоднородного уширения. Это значит, что под действием прецессии упорядоченной электронной спиновой системы ядерные спины в области корреляции прецессируют когерентно. Радиус когерентности имеет порядок 10^2 — 10^4 межатомных расстояний. Частота прецессии ω_p соответствует (1). При этом квазядерная мода колебаний обладает рядом свойств, присущих обычно упорядоченным системам (существование ядерных спиновых волн, ряд релаксационных процессов и т. д.). Таким образом, при строгом рассмотрении единичным осциллятором в случае со связанной ядерно-электронной прецессией является макроскопический набор ядерных и электронных спинов в области корреляции колебаний электронной спиновой системы. В дальнейшем, за исключением разделов 10 и 11, мы будем рассматривать только системы с большим ДСЧ ЯМР с установившейся связанной электронно-ядерной прецессией.

В течение ряда лет предметом как теоретических, так и экспериментальных исследований было изучение спектров ЯМР, ферромагнитного и антиферромагнитного резонансов в условиях ДСЧ. При этом экспериментальные исследования проводились так называемыми непрерывными методами^{9, 20, 21}. Импульсные возбуждения колебаний и явление эха в течение довольно долгого времени не исследовались. Одна из причин заключалась в том, что имелись сомнения в самой возможности наблюдения сигнала эха в системах с нелинейностью рассматриваемого типа¹⁹. Дело в том, что с первого взгляда складывается впечатление, что наличие ДСЧ исключает возможность наблюдения сигналов эха большой интенсивности, так как, в частности, отклонение от равновесия приводит к рассогласованию частоты прецессии ядерной намагниченности по отношению к частоте внешнего воздействия, и появление расстройки не дает возможности отклонять намагниченность на достаточно большие углы для наблюдения интенсивного сигнала эха.

Однако эти обстоятельства, хотя и накладывают определенные ограничения на условия наблюдения, но, как оказалось, не только не исключают возможность образования сигналов эха, а даже приводят к появлению нового механизма формирования спинового эха — так называемого механизма частотной модуляции (ЧМ механизма). Его суть заключается в том, что воздействие двух радиочастотных импульсов приводит к периодической модуляции функции формы линии ЯМР с периодом $1/\tau_{12}$ (τ_{12} — интервал времени между первым и вторым радиочастотным импульсом). После этого систему ядерных спинов можно качественно рассматривать как набор осцилляторов, у которых частоты отличаются на дискретное значение $1/\tau_{12}$. При возбуждении такой системы естественно появление биений через интервалы времени τ_{12} , которые и представляют собой сигналы эха.

Основной отличительной чертой ЧМ эха является то, что его интенсивность достигает максимальных величин (порядка интенсивности сигнала индукции) при малых углах отклонения ядерной намагниченности α от равновесного направления. Действительно, для того, чтобы иметь максимальную фазировку спиновой системы с ДСЧ в момент образования сигнала эха, необходимо, чтобы величина частотной модуляции $\Delta\omega_p^\perp \approx \omega_p \alpha^2$, умноженная на время задержки τ_{12} , была порядка π . Отсюда $\alpha \approx \sqrt{\pi/\omega_p \tau_{12}}$.

*) Расчет величины ДСЧ ω_p производится в однородном приближении. Выражения для ω_p в случае легкоплоскостных антиферромагнетиков см. в разделе 7.

Обычно ω_p лежит в пределах 10—100 МГц, $\tau_{12} = 10—100$ мкс, так что $\alpha \sim 0,1—0,01$ рад.

Другой особенностью ЧМ эха является немонотонная зависимость его интенсивности от времени задержки. Действительно, во всяком случае при малых амплитудах возбуждающих импульсов в области малых задержек интенсивность сигнала эха должна увеличиваться при увеличении задержки. Это следует из того, что к моменту образования сигнала эха частотная модуляция должна достаточно изменить фазовое распределение спинов. При больших задержках релаксационные процессы приводят к уменьшению интенсивности сигнала эха.

Наконец, время появления сигнала ЧМ эха может смещаться от момента $2\tau_{12}$. Это происходит из-за того, что под действием радиочастотных импульсов происходит не только периодическая модуляция, но и некоторая деформация функции формы линии ЯМР, изменяющая среднее расстояние между осцилляторами.

Возможность получать интенсивные сигналы ЧМ эха при малых углах отклонения спинов позволяет наблюдать сигналы эха и при «нерезонансном» возбуждении, когда мощные РЧ импульсы подаются на частотах, отличных от частоты ЯМР. Одновременно с этим удалось понять и механизм формирования так называемого одноимпульсного эха, наблюдающегося при нерезонансном возбуждении. Величина одноимпульсного эха в ядерных системах с ДСЧ значительно больше, чем в обычных ядерных спиновых системах.

Существенно новым явлением, обусловленным существованием связанных колебаний электронно-ядерной системы, явилось параметрическое эхо^{17, 22}. Однако в настоящей работе параметрические эффекты не рассматриваются. Приведем лишь ряд результатов исследования динамики ядерной системы с ДСЧ, полученных методом параметрического эха.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1. Основные особенности ЯМР в магнитных кристаллах

Основным фактором, определяющим поведение ядерной спиновой системы в магнитных кристаллах, является электронно-ядерное сверхтонкое взаимодействие. Однако наличие согласованного движения электронных магнитных моментов на макроскопических больших расстояниях, характерно для магнитоупорядоченного состояния, существенно изменяет характер всех сверхтонких эффектов по сравнению с парамагнетиками, где парамагнитные ионы являются примесными. Дело в том, что в этом случае вместо дискретного спектра атомного магнитного момента в примесном парамагнетике²³ мы имеем дело с непрерывным спектром колебаний намагниченности макроскопически больших объемов вещества (спектром спиновых волн²⁴). В результате как электронную $M(r)$, так и ядерную $m(r)$ намагниченности, за редким исключением (процессы релаксации, квадрупольные эффекты), можно рассматривать чисто классически. Это позволяет записать энергию сверхтонкого взаимодействия в следующем виде⁹:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ств}}(r) = AM(r)m(r), \quad (2)$$

где A — константа сверхтонкого взаимодействия, которое мы считаем чисто изотропным, поскольку практически все эксперименты, о которых упоминается в данном обзоре, проведены на ядрах магнитных ионов, находящихся в S-состоянии (Mn^{2+} , Fe^{3+}), и влияние анизотропии окружения не имело существенного значения; r — радиус-вектор.

Из (2) видно, что влияние $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ств}}$ на вектор m можно рассматривать как действие магнитного поля

$$\mathbf{H}_n = -A \mathbf{M}(r), \quad (3)$$

получившего название сверхтонкого. Поскольку в магнитоупорядоченном состоянии тепловые колебания атомных магнитных моментов при $T \ll T_c$ малы (T_c — температура упорядочения), так что величины $\mathbf{M}(r)$ близки к своим максимальным значениям, то поля $\mathbf{H}_n(r)$ (3) достигают огромных значений, порядка 10^5 — 10^6 Э и, следовательно, являются определяющими по отношению к ядерной спиновой системе. В парамагнитной области, когда \mathbf{M} много меньше своего максимального значения, наблюдаемые локальные магнитные поля на ядрах малы.

Кроме \mathbf{H}_n (3), удобно ввести также сверхтонкое поле

$$\mathbf{H}_{\text{ен}}(r) = -A m(r), \quad (4)$$

действующее со стороны ядерных спинов на электроны. Величина $\mathbf{H}_{\text{ен}}$ гораздо меньше поля \mathbf{H}_n , и даже для ядер Mn^{55} , у которых большой спин ($I = 5/2$), стопроцентная концентрация изотопа и сравнительно большое гиромагнитное отношение, $H_{\text{ен}}$ порядка 1 Э при $T \sim 1$ К. Хотя это поле гораздо меньше отмеченных полей, ответственных за магнитное упорядочение, но по сравнению с полями магнитной анизотропии*) оно может оказаться не малым. Именно этот случай для нас представляет наибольший интерес. Влияние статической части поля $\mathbf{H}_{\text{ен}}$, которое связано со средним значением m , на электронную систему эквивалентно некоторому дополнительному полю анизотропии, поэтому с ним связан статический сдвиг частоты ферромагнитного или антиферромагнитного резонанса, который изучается методами двойного электронно-ядерного резонанса.

Доминирующая роль сверхтонкого взаимодействия для ядерной спиновой системы приводит к эффектам усиления наблюдаемого сигнала ЯМР и внешнего радиочастотного поля на ядрах.

Проще всего пояснить эффект усиления на примере ферромагнетика, намагниченного до насыщения во внешнем магнитном поле \mathbf{H}_0 (рис. 1). Пусть направление \mathbf{H}_0 совпадает с полем анизотропии \mathbf{H}_A . Переменное поле h приложено в плоскости, перпендикулярной \mathbf{H}_0 . Поле h вызывает отклонение электронного момента на угол

$$\varphi = \frac{h}{H_0 + H_A}. \quad (5)$$

Соответственно появляется перпендикулярная осциллирующая компонента поля $H_{n\perp}$:

$$H_{n\perp} = H_n \frac{h}{H_0 + H_A} = \eta h. \quad (6)$$

Параметр

$$\eta = \frac{H_n}{H_0 + H_A} \quad (7)$$

и есть коэффициент эффективного «усиления» радиочастотного поля. Коэффициент усиления η удобно записывать через восприимчивость образца

$$\eta = A \chi. \quad (8)$$

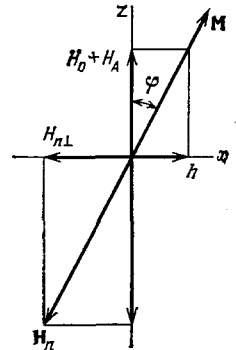


Рис. 1. К определению коэффициента усиления радиочастотного поля.

*) Поле анизотропии в магнитных кристаллах называют эффективным магнитным полем, характеризующее энергию, необходимую для отклонения магнитного момента образца от равновесного устойчивого направления вдоль соответствующей оси кристалла.

В данном случае выражения (7) и (8) тождественны, так как

$$\chi = \frac{M}{H_0 + H_A}. \quad (9)$$

Из (8) и (4) видно, что интенсивность ЯМР также усилена в η раз, поскольку э.д.с. в приемнике будет наводить не только непосредственно поперечная компонента ядерного момента m_{\perp} , но и наведенная за счет поля H_{en} поперечная электронная компонента $M_{\perp} = \chi H_{en\perp} = -\chi A m_{\perp} = -\eta m_{\perp}$. Эти простые рассуждения отражают то обстоятельство, что ядерный резонанс в магнитных кристаллах в действительности не является «чисто» ядерным. Это резонанс электронно-ядерной системы на частоте ЯМР. Коэффициенты усиления для намагниченных ферромагнетиков и ферритов могут быть порядка 10^2 — 10^3 . Аналогичный эффект усиления имеет место и в антиферромагнетиках *). Вывод формул для антиферромагнетиков не так нагляден, но можно отметить, что при достаточно больших значениях H_0 по сравнению с параметром $\sqrt{H_E H_A}$ величина $\eta \sim H_n/H_0$; здесь H_E — эффективное обменное поле, которое описывает обменное взаимодействие.

Эффекты усиления есть лишь одно из проявлений взаимодействия колебаний электронной и ядерной намагниченностей. Другим эффектом, связанным с этим взаимодействием, являются, как уже говорилось во введении, динамические сдвиги частот этих колебаний. Чтобы получить выражения для ДСЧ, снова воспользуемся формулами для полей H_n (3) и H_{en} (4), подставив их в уравнения движения для магнитных моментов:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{m}} &= \gamma [\mathbf{m}, \mathbf{H}_n], \\ \dot{\mathbf{M}} &= \gamma_e [\mathbf{M}, \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{en}], \end{aligned} \quad (10)$$

где γ и γ_e — гиромагнитные отношения ядер и электронов, \mathbf{H}_e — эффективное магнитное поле, связанное с взаимодействиями внутри электронной подсистемы (обменным, дипольным, спин-орбитальным и др.).

Уравнение (10) для вектора \mathbf{m} , записанное в компонентах с учетом вида поля \mathbf{H}_n (3), имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_x &= A\gamma (M_z m_y - M_y m_z), \\ \dot{m}_y &= A\gamma (M_x m_z - M_z m_x), \\ \dot{m}_z &= A\gamma (M_y m_x - M_x m_y), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где компоненты $M_{x,y,z}$ являются решениями второго из уравнений (10).

Задача отыскания компонент вектора \mathbf{M} сильно упрощается, если отклонения этого вектора под действием поля \mathbf{H}_{en} являются малыми. Тогда они могут быть выражены через компоненты тензора магнитной восприимчивости $\chi^{\alpha\beta}$, вид которых хорошо известен ²⁴.

В качестве примера снова рассмотрим случай ферромагнетика, выбрав систему координат с осью z , направленной вдоль равновесной ориентации \mathbf{M} . Поскольку действие поля \mathbf{H}_{en} в этом случае качественно не отличается от действия радиочастотного поля, то в случае $\omega_e \gg \omega_n$ пользуясь рис. 1,

*) Напомним, что в простейшем случае антиферромагнетик представляет собой магнитоупорядоченную среду с результирующим моментом, равным нулю. В этом случае магнитная структура может быть представлена в виде двух или более магнитных подрешеток, причем магнитный момент одной подрешетки равен по величине, но направлен противоположно магнитному моменту другой, так что в целом кристалл не обладает спонтанным моментом. В более сложных случаях, например, в так называемых слабых ферромагнетиках, магнитные моменты подрешеток направлены не строго противоположно друг другу. В результате образуется небольшой результирующий момент. Эффективное магнитное поле, ответственное за неколлинеарное расположение намагниченностей подрешеток, называется полем Дзялошинского и обозначается H_D ²⁵.

легко найти поперечные компоненты вектора, созданные полем H_{en} :

$$\left. \begin{aligned} M_z &= M_0, \\ M_x &= \frac{M_0}{H_0 + H_A} A m_x = \eta m_x, \\ M_y &= \eta m_y. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

После подстановки этих выражений в (11) получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_z &= 0, \\ \dot{m}_x &= \left(\omega_{n0} - \omega_p \frac{m_z}{m_0} \right) m_y, \\ \dot{m}_y &= - \left(\omega_{n0} - \omega_p \frac{m_z}{m_0} \right) m_x, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где величины

$$\omega_{n0} = A\gamma M_0 = \gamma H_n, \quad \omega_p = A\gamma\eta m_0 = \omega_{n0}\eta \frac{m_0}{M_0} \quad (14)$$

представляют собой несмещенную частоту ЯМР и динамический сдвиг частоты. Уравнения (13) при $m_z = \text{const}$ описывают круговую прецессию вектора m вокруг поля H_n с частотой (рис. 2, а)

$$\omega_n = \omega_{n0} - \omega_p \frac{m_z}{m_0} = \omega_{n0} - \omega_p \cos \alpha. \quad (15)$$

В рассмотренном примере ферромагнетик был изотропен в плоскости (x, y) . При наличии анизотропии в плоскости (x, y) коэффициенты усиления в направлениях осей x и y (η^{xx} и η^{yy}) будут различны и прецессия вектора m из круговой превратится в эллиптическую. Однако этой эллиптичностью можно пренебречь всюду, за исключением параметрических эффектов^{17, 22}, которые в настоящем обзоре не рассматриваются.

Расчет величин параметра ДСЧ ω_p для случая антиферромагнетиков связан с гораздо более громоздкими вычислениями, чем для ферромагнетиков, однако для соответствующих частот с большой степенью точности выполняется простое соотношение $\omega_n \omega_e = \omega_{n0} \omega_{e0}$, где ω_{n0} и ω_{e0} — невозмущенные частоты ЯМР и АФМР, а ω_n и ω_e — соответствующие частоты с учетом поля H_{en} (4), действующего со стороны ядер. Для оценок величины ДСЧ при $\omega_e \gg \omega_n$ можно пользоваться следующими выражениями:

а) антиферромагнетики типа «легкая плоскость» в магнитном поле $H_0 \perp c$ (c — выделенная ось кристалла⁹):

$$\omega_p = \omega_{n0} \frac{H_E H_n}{2H_0^2} \frac{m_0}{M_0}, \quad (16)$$

где M_0 и m_0 — равновесные электронная и ядерная намагниченности одной магнитной подрешетки;

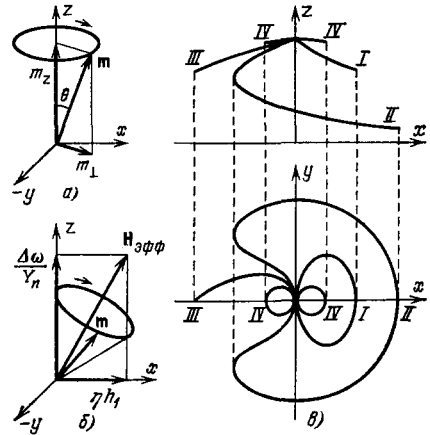


Рис. 2. Движение вектора ядерной намагниченности m в различных случаях¹⁵.

а) В отсутствие радиочастотного поля $h_1 = 0$; б) $h_1 \perp z$; в) типы траекторий m в условиях динамического сдвига частоты ЯМР при $h_1 \perp z$ и начальной ориентации $m \parallel z$. I — $\Delta\omega = 0$, II — $0 > \Delta\omega > -Q$, III — $\Delta\omega = -Q$, IV — $|\Delta\omega| \gg Q$, $Q = 3 \cdot 2^{-2/3} \omega_p^{1/3} \omega_1^{2/3}$.

б) кубический антиферромагнетик в магнитном поле $H_0 > H_c$ ($H_c = H_E H_A$ — критическое поле анизотропии или поле опрокидывания):

$$\omega_p = \omega_{p0} \frac{H_E H_n}{2(H_0^2 - H_c^2)} \frac{m_0}{M_0}; \quad (17)$$

в) слабый ферромагнетик типа «легкая плоскость» в магнитном поле $H_0 \perp c$:

$$\omega_p = \omega_{p0} \frac{H_E H_n}{2H_0(H_0 + H_D)} \frac{m_0}{M_0}, \quad (18)$$

где H_D — поле Дзялошинского.

Существование ДСЧ можно интерпретировать также в терминах так называемого сул-накамуровского взаимодействия (СНВ) ²⁶. Это явление представляет собой взаимодействие ядерных моментов через электронную упорядоченную спиновую систему. Если ядерный момент в точке j отклонен от своего равновесного положения, то благодаря сверхтонкому взаимодействию возникает некоторое отклонение от равновесия и электронного момента на данном атоме. Возникшее возмущение в магнитоупорядоченной электронной системе не остается локализованным, а распространяется по всему кристаллу, и ядерные моменты других атомов (например, атома в точке i) испытывают воздействие электронных колебаний, источником которых был ядерный спин в точке j . Таким образом, осуществляется взаимодействие ядерных спинов через электронные спиновые волны. Фактически это взаимодействие происходит на расстояниях меньше некоторого характерного радиуса корреляций в электронной системе, который для антиферромагнетиков со слабой анизотропией составляет 10^3 — 10^4 межатомных расстояний. Гамильтониан СНВ имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i \neq j} u_{ij} (\hat{m}_{xi} \hat{m}_{xj} + \hat{m}_{yi} \hat{m}_{yj}), \quad (19)$$

где под $\hat{m}_{x, y, i, j}$ понимаются операторы ядерных спинов в узлах i и j , u_{ij} — параметр взаимодействия, зависящий от свойств электронной системы, который квадратичен по константе сверхтонкого взаимодействия. Величина СНВ превосходит по величине хорошо известное диполь-дипольное взаимодействие между ядерными магнитными моментами. Благодаря частично коллективизированному характеру ядерных спинов из-за СНВ, частота однородной прецессии ядерной намагниченности как целого отличается от частоты прецессии для не взаимодействующих между собой ядерных спинов. Вот эта разница в частотах и представляет динамический сдвиг частоты.

Движение ядерных моментов может носить и неоднородный характер, тогда это движение можно представить в виде ядерных спиновых волн со своим специфическим законом дисперсии ¹⁸. В этом случае частота колебаний зависит от волнового вектора и весь спектр ядерных спиновых волн лежит в интервале между частотой однородной прецессии и частотой не взаимодействующих между собой ядерных спинов. Существенная особенность СНВ возникает для образцов (что более часто проявляется для антиферромагнетиков), в которых магнитная восприимчивость образца обладает анизотропией в плоскости вращения ядерной намагниченности (плоскость x, y). Тогда СНВ складывается из двух частей — секулярной, т. е. коммутирующей с m_z -компонентой, и несекулярной, т. е. некоммутирующей с m_z -компонентой. Динамический сдвиг частоты обусловлен секулярной частью, а наличие несекулярной части, которая осциллирует во время вращения ядерной намагниченности, может приводить к параметрическим эффектам ^{17, 22}.

2. Динамика ядерной намагниченности
в условиях динамического сдвига частоты
в поперечном радиочастотном поле

Движение ядерных моментов в поперечном радиочастотном линейно поляризованном поле

$$\mathbf{h}_\perp(t) = 2\mathbf{h}_1 \cos \omega t, \quad \mathbf{h}_1 \perp H_0, \quad (20)$$

как обычно, удобнее описывать в системе координат, вращающейся с частотой ω . При этом резонансная компонента переменного поля (т. е. циркулярно поляризованная компонента, вращающаяся вместе с новой системой координат) уже не зависит от времени. Отметим, что в обычных спиновых системах резонансная частота не зависит от m_z , и, следовательно, во вращающейся системе координат величина $\Delta\omega = \omega_n - \omega$ постоянна. Движение вектора \mathbf{m} представляет собой прецессию вокруг направления эффективного поля $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, имеющего компоненты во вращающейся системе (рис. 2, б)

$$H_{\text{эфф}z} = \frac{\Delta\omega}{\gamma}, \quad H_{\text{эфф}x} = \eta h_1, \quad (21)$$

причем частота прецессии $\Omega = \gamma H_{\text{эфф}}$.

В системах с ДСЧ изменение величины проекции m_z приводит к изменению расстройки $\Delta\omega$, в результате чего поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ (21) будет меняться как по величине, так и по направлению. В этом случае движение \mathbf{m} становится неравномерным, а конец вектора \mathbf{m} описывает траектории довольно причудливой формы. Для расчета траекторий движения можно воспользоваться уравнениями (13) во вращающейся системе координат с учетом поля h_1 . Тогда

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_x &= \Delta\omega(m_z) m_y, \\ \dot{m}_y &= -\Delta\omega(m_z) m_x + \omega_1 m_z, \\ \dot{m}_z &= -\omega_1 m_y, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

где

$$\omega_1 = \gamma h_1 \eta, \quad (23)$$

а ηh_1 — амплитуда РЧ поля с учетом эффекта усиления,

$$\Delta\omega(m_z) = \omega_n(m_z) - \omega = \omega_{n0} - \omega - \omega_p \frac{m_z}{m_0}; \quad (24)$$

здесь $\Delta\omega(m_z)$ — частота свободной (при $\omega_1 = 0$) прецессии \mathbf{m} во вращающейся системе координат.

Некоторые типы траекторий, рассчитанные с помощью (22), представлены на рис. 2, в. Как видно, в частности, существуют незамкнутые траектории с точкой остановки, в которой $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}_{\text{эфф}}$, и поэтому $\dot{\mathbf{m}} = \ddot{\mathbf{m}} = 0$ (кривая III на рис. 2, в). Различные особенности поведения \mathbf{m} в условиях ДСЧ исследовались в работах ²⁷⁻²⁹. Мы не будем здесь подробно останавливаться на этих вопросах, поскольку экспериментальное изучение деталей движения \mathbf{m} по различным траекториям затруднено из-за достаточно большого неоднородного уширения линии, т. е. разброса частоты ω_{n0} и ω_p , существующего в реальных образцах*). Чтобы можно было пренебречь этими неоднородностями, они должны быть гораздо меньше величины $\omega_1 = \gamma \eta h_1$ (23), т. е. нужны РЧ поля достаточно большой амплитуды, получение которых связано со значительными техническими трудностями. Интересно отметить, что

*) Непосредственную экспериментальную информацию о движении намагниченности удалось получить лишь при использовании методики параметрического эха ^{17, 22} путем сканирования возбужденной линии ЯМР.

в теории динамики ядерной системы возникает характерный параметр

$$\delta_0 = \omega_p^{1/3} \omega_1^{2/3}, \quad (25)$$

который позволяет находить условия, при которых нелинейностью траекторий можно пренебречь, т. е. можно пренебречь изменением ДСЧ в течение импульса возбуждения. Это имеет место для случая больших расстройек $\Delta\omega \gg \delta_0$ или коротких импульсов $\tau \ll 1/\delta_0$. При выполнении этих условий движение ядерной намагниченности во время действия радиочастотных импульсов можно описывать таким же образом, как и в отсутствие ДСЧ.

3. Индукция и эхо

Сигналы индукции и эха представляют собой отклик ядерной системы на импульсное (в том числе многоимпульсное) воздействие. Сигналы индукции наблюдаются непосредственно после возбуждающих импульсов, а время наблюдения сигналов эха в основном определяется интервалами между импульсами. Так, время наблюдения простейшего двухимпульсного эха Хана $t = 2\tau_{12}$, где τ_{12} — интервал между импульсами. При малых амплитудах воздействия, когда углы отклонения малы ($m_{\perp} \ll m_z$), индукция представляет собой линейный отклик ядерных спинов и пропорциональна амплитуде импульса возбуждения, а сигнал эха — это нелинейный отклик ядерной системы, пропорциональный произведению амплитуд (в первой или более высокой степени) возбуждающих импульсов. Существует и так называемое одноимпульсное эхо, сигнал которого образуется от одного возбуждающего импульса и пропорционален, как правило, кубу его интенсивности. Одноимпульсное эхо обычно наблюдается через время, примерно равное длительности возбуждающего импульса после его выключения. Рассмотрим вначале индукцию и эхо без учета ДСЧ.

При анализе индукции и эха необходимо рассматривать неоднородное уширение линий ЯМР. В магнитных средах это уширение обычно вызвано случайным разбросом локальных магнитных полей на ядрах или неоднородным распределением электронных магнитных моментов в образце за счет доменной структуры.

Пусть функция $g(\Delta\omega)$ описывает форму линии ЯМР и, как обычно, нормирована на единицу, т. е.

$$\int g(\Delta\omega) d\Delta\omega = 1. \quad (26)$$

Для дальнейшего рассмотрения удобно пользоваться понятием изохроматы, т. е. макроскопического ядерного момента, образованного группой спинов

$$m(\Delta\omega) = m_0 g(\Delta\omega) \delta\Delta\omega, \quad (27)$$

где интервал $\delta\Delta\omega$ подразумевается достаточно малым, чтобы в течение интересующего нас времени t_0 порядка нескольких T_1 можно было пренебречь различием частот ЯМР спинов, входящих в отдельную изохромату ($\delta\Delta\omega T_1 \ll 1$). Здесь T_1 — время продольной спиновой релаксации. С другой стороны, $\delta\Delta\omega$ считается достаточно большим, чтобы $m(\Delta\omega)$ можно было рассматривать макроскопически.

Пусть к образцу вдоль оси x приложен импульс переменного магнитного поля амплитуды h_1 . Тогда переменное поле $h_1(t)$, действуя за короткое время τ_1 , вызывает поворот ядерной намагниченности и появление поперечной проекции изохроматы вдоль оси y (рис. 3, а):

$$m_y(\Delta\omega) = m(\Delta\omega) \sin \alpha = m(\Delta\omega) \gamma \eta h_1 \tau_1, \quad (28)$$

где α — угол отклонения намагниченности от оси z .

Ограничимся случаем, когда интервал между импульсами τ_{12} много меньше времен продольной релаксации T_1 и T_2 , а углы отклонения α много меньше $\pi/2$.

Вследствие изменения фазы изохроматы за счет ее вращения в поперечной плоскости, выражение для поперечной компоненты одной изохроматы в момент времени t после выключения импульса имеет вид

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = m(\Delta\omega)\alpha e^{-i\Delta\omega t}, \quad (29)$$

где $t = 0$ — момент выключения импульса, $m_{\perp}(\Delta\omega, t) = m_y(\Delta\omega, t) - im_x(\Delta\omega, t)$. А полная поперечная намагниченность есть результат суммирования намагниченностей отдельных изохромат:

$$m_{\perp}(t) = m_0\alpha \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega t} d\Delta\omega = m_0\alpha F(t). \quad (30)$$

э.д.с, наводимая в приемной катушке вращающимся моментом $m_{\perp}(t)$, представляет собой сигнал свободной индукции. Как видно из (30), $m_{\perp}(t)$ и,

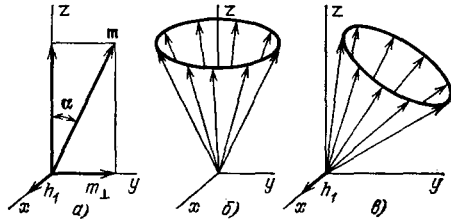


Рис. 3. Распределение векторов $m(\Delta\omega)$ после окончания первого РЧ импульса (а), через время $t \gg T_2^*$ после импульса (б) и после окончания второго РЧ импульса (в).

следовательно, сигнал индукции пропорционален фурье-преобразованию линии ЯМР $F(t)$. Например, в простом случае, если форма линии является лоренцевой

$$g(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1/T_2^*}{(\Delta\omega - \Delta\omega_0)^2 + (1/T_2^*)^2},$$

то

$$F(t) = e^{-t/T_2^*}, \quad (31)$$

здесь $\Delta\omega_0$ — расстройка между центром линии ЯМР и внешним переменным полем, $1/T_2^*$ — величина, характеризующая ширину линии ЯМР. Сигнал индукции пропорционален производной по времени от ядерного момента в лабораторной системе координат. Амплитуда сигнала индукции при $\Delta\omega \gg \gg 1/T_2^*$ имеет зависимость от времени вида

$$U_u = U_0 \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega t} d\Delta\omega = U_0 e^{-t/T_2^*}, \quad (32)$$

где $U_0 = c\omega_n \eta m_{\perp}(t=0)$, c — коэффициент, учитывающий технические характеристики приемной цепи (добротность, коэффициент заполнения и др.) и возможную перенормировку величины ядерной намагниченности вследствие многоподрешеточной структуры образцов. Параметр $1/T_2^*$, кроме того, характеризует скорость распада поперечного момента $m_{\perp}(t)$ в веер из отдельных изохромат (рис. 3, б). Распад $m_{\perp}(t)$ в веер происходит из-за того, что каждая изохромата имеет собственную частоту вращения. Таким образом, после интервала времени T_2^* ядерная намагниченность представляет собой конус, образованный набором изохромат, вращающихся вокруг оси z , (рис. 3, б). Заметим, что при выводе выражений (28) — (30) предполагалось, что длительность импульса $\tau_1 \ll T_2^*$.

Рассмотрим теперь динамику ядерной намагниченности при воздействии на образец двумя импульсами и образование эха. При этом, как и ранее, вначале ограничимся случаем, когда интервалы между импульсами много меньше времен релаксации.

Хорошо известна качественная модель, поясняющая возникновение эха Хана ⁴, например, для пары 90- и 180-градусных импульсов, т. е. когда первый импульс поворачивает намагниченность на 90°, а второй на 180°. После первого импульса (переменное поле приложено вдоль оси *x*) ядерная намагниченность оказывается повернутой от своего равновесного положения (вдоль оси *z*) в направлении оси *y* и рассыпается в плоскости *x, y* в веер из отдельных изохромат. Второй радиоимпульс (приложенный через время τ_{12} после первого также вдоль оси *x*) не влияет на m_x — компоненты изохромат, но меняет направление m_y -компонент на противоположное, что соответствует инверсии фаз, т. е. изменению знака фазы изохромат $\Delta\omega\tau_{12}$ на $-\Delta\omega\tau_{12}$.

В дальнейшем движение изохромат после второго импульса происходит так же, как и после первого, поэтому разность фаз между изохроматами, накопленная за интервал τ_{12} и взятая с противоположным знаком, будет компенсироваться новым набегом фазы после второго импульса. В итоге к моменту времени $t = 2\tau_{12}$ после первого импульса все изохроматы будут иметь одну и ту же фазу. Таким образом, в этот момент появится суммарная намагниченность, что вызовет в лабораторной системе координат излучение, которое и называется сигналом эха.

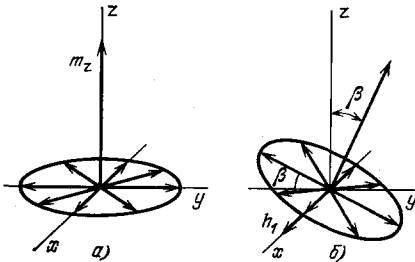


Рис. 4.

Рассмотрим этот механизм более строго, причем пока что не будем учитывать эффекты динамического сдвига частоты.

Как и для сигнала индукции, будем рассматривать малые углы отклонения. Тогда после первого импульса намагниченности изохромат представляют собой конус (рис. 3, б). Под действием второго импульса длительностью τ_2 конус изохромат повернется на небольшой угол $\beta = \gamma\hbar_1\tau_2$ от оси *z* (рис. 3, в). Считая углы отклонения малыми, изменением продольной компоненты m_z будем пренебрегать. Тогда в моменты времени $t > \tau_{12}$ после второго импульса для компоненты $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ в линейном приближении по углам α и β имеем

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = m(\Delta\omega)\alpha e^{-i\Delta\omega t} + m(\Delta\omega)\beta e^{-i\Delta\omega(t-\tau_{12})}. \tag{33}$$

Выражение (33) описывает сигналы индукции после первого и второго импульсов соответственно. Для того чтобы получить сигнал эха Хана, необходимо учесть неоднородность воздействия второго возбуждающего импульса на систему поперечных компонент ядерной намагниченности, созданную первым импульсом. При этом вторым слагаемым в (33) можно пренебречь.

В этом случае воздействие второго импульса сводится к повороту веера разфазированных изохромат (29) вокруг оси *x* (рис. 4). Понятно, что изохроматы, которые в момент включения второго импульса имели направление вдоль оси *x* (их частоты $\Delta\omega = [(\pi/2) + n\pi]/\tau_{12}$), не изменят своего направления, а изохроматы, направленные вдоль оси *y* ($\Delta\omega = n\pi/\tau_{12}$), повернутся на максимальный угол β . Рассматриваемая неоднородность воздействия второго импульса и приводит к образованию сигнала эха Хана.

Математическое описание поворота веера разфазированных изохромат (29) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} m_x(\Delta\omega, \tau_{12}) &= m(\Delta\omega)\alpha \sin \Delta\omega\tau_{12}, \\ m_y(\Delta\omega, \tau_{12}) &= m(\Delta\omega)\alpha(1 - \beta^2/2) \cos \Delta\omega\tau_{12}, \end{aligned} \tag{34}$$

или в комплексных обозначениях (29)

$$m_{\perp}(\Delta\omega, \tau_{12}) = m(\Delta\omega)\alpha e^{-i\Delta\omega\tau_{12}} - m(\Delta\omega)\frac{\alpha\beta^2}{4}(e^{-i\Delta\omega\tau_{12}} + e^{+i\Delta\omega\tau_{12}}). \tag{35}$$

Тогда в моменты времени $t > \tau_{12}$ после второго импульса имеем:

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = m(\Delta\omega) \alpha e^{-i\Delta\omega t} - m(\Delta\omega) \frac{\alpha\beta^2}{4} (e^{-i\Delta\omega t} + e^{-i\Delta\omega(t-2\tau_{12})}). \quad (36)$$

Последнее слагаемое определяет сигнал эха, максимальное значение которого регистрируется в момент времени $t = 2\tau_{12}$

$$m_{\perp 3}(t) = \frac{\alpha\beta^2}{4} m_0 \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega(t-2\tau_{12})} d\Delta\omega. \quad (37)$$

Выше мы не учитывали релаксационных процессов, которые приводят к уменьшению поперечной компоненты каждой изохроматы и, следовательно, к уменьшению $m_{\perp 3}(t)$. Во многих случаях затухание носит экспоненциальный характер. Тогда полная зависимость амплитуды $m_{\perp 3}(t)$ от времени будет иметь вид

$$m_{\perp 3}(t) = \frac{1}{4} m_0 \alpha \beta^2 e^{-t/\tau_{12}} \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega(t-2\tau_{12})} d\Delta\omega. \quad (38)$$

Наблюдаемый сигнал эха, т. е. э.д.с., наводимая в приемном устройстве,

$$U_3 = c\omega_n \eta m_{\perp 3}(t). \quad (39)$$

Выше мы рассмотрели двухимпульсное эхо. Другим важным случаем является трехимпульсное, или так называемое стимулированное эхо. Качественно традиционный механизм формирования этого эха заключается в следующем. После воздействия первых двух импульсов картина остается точно такой же, как и в рассмотренном выше случае. Но теперь обратим внимание на изменения продольных компонент, возникшие после включения второго импульса (при $\beta < \pi$) за счет вращения $m_y(\Delta\omega, \tau_{12})$ вокруг оси x . Если второй импульс поворачивает намагниченность на угол β , то у каждой изохроматы возникает добавка к компоненте $m_z(\Delta\omega)$, зависящая от ее фазы (рис. 4, б):

$$\Delta m_z(\Delta\omega, \tau_{12}) = -m(\Delta\omega) \alpha \beta \cos \Delta\omega \tau_{12}. \quad (40)$$

Эта поправка к продольной компоненте сохраняется до включения третьего импульса. Под воздействием третьего импульса, включенного через τ_{23} после выключения второго, приложенного, как и предыдущие, вдоль оси x , $m_z(\Delta\omega)$ поворачивается на угол ζ и в плоскости x, y появляется новая поперечная компонента

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = -m(\Delta\omega) \alpha \beta \zeta e^{-i\Delta\omega(t-\tau_{23}-\tau_{12})} \cos \Delta\omega \tau_{12}. \quad (41)$$

Здесь мы, как и в (34), пренебрегли слагаемым, не дающим вклада в эхо. Последующее вращение компонент $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ в поперечной плоскости приводит их к фазировке в момент $t = \tau_{23} + 2\tau_{12}$, а амплитуда суммарной компоненты

$$m_{\perp 3}(t) = \frac{1}{2} m_0 \alpha \beta \zeta \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega(t-\tau_{23}-\tau_{12})} d\Delta\omega. \quad (42)$$

Если учесть релаксационные процессы, считая их экспоненциальными, то правую часть выражения (42) следует домножить на $\exp[-(\tau_{23}/T_1) - (2\tau_{12}/T_2)]$, где T_1 — время продольной релаксации. Таким образом учитывается, что в интервалы времени между первым и вторым импульсам, между третьим и сигналом эха релаксация происходила со скоростью, характерной для поперечных компонент, а в промежутке между вторым и третьим импульсом релаксация происходит со скоростью, характерной для продольной компоненты. Если, кроме того, учитывать спектральный состав возбуждающих импульсов, считая их не δ -образными, то выражения для эха усложняются. Соответствующее рассмотрение, которое может представить интерес в первую очередь для прикладных вопросов, можно найти, например, в ³⁰.

Полученные выражения (38), (42) показывают, что для анализа сигналов эха необходимо рассматривать частотное распределение излучения возбужденной спиновой системы, которое состоит из произведения комплексной функции $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$, отвечающей амплитудам и фазам возбуждения спинов, и частотного распределения плотностей этих спинов $g(\Delta\omega)$. При этом, если функция $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ имеет вид (33), то сигнал эха не образуется. Искажение вида функции $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ за счет неоднородности воздействия второго РЧ импульса на систему ядерных спинов приводит к формированию сигналов хановского спинового эха. Однако в системах с ДСЧ более существенными оказываются эффекты, приводящие к модуляции функции $g(\Delta\omega)$. Эта модуляция и дает новый механизм формирования эха, названный частотным.

4. Ч а с т о т н о - м о д у л и р о в а н н о е э х о

Впервые модель частотного механизма формирования эха, предложенную ранее Голдом³¹ для систем ангармонических осцилляторов, к ядерным спиновым системам с ДСЧ применил Ричардс³². Более корректно эта задача была решена в работе³³.

Для того чтобы максимально упростить анализ формирования ЧМ-эха, ограничимся пока что следующими допущениями:

1. Импульсы, воздействующие на ядерную систему, подаются без расстройки, т. е. на частоте ЯМР.

2. Импульсы имеют достаточно малую длительность, так что можно не учитывать нелинейность траекторий в движении изохромат.

3. Углы отклонения ядерной намагниченности малы.

4. Углы отклонения и величина ДСЧ ω_p не зависят от $\Delta\omega$, т. е. одинаковы для всех изохромат.

5. Релаксационными процессами можно пренебречь.

В данном случае (т. е. при учете ДСЧ) существенно рассматривать не только динамику поперечных компонент изохромат, но и изменения в m_z -компоненте ядерной намагниченности, так как частота прецессии изохромат зависит от значения m_z (1), (15). После первого импульса, который поворачивает $m(\Delta\omega)$ на малый угол α , происходит уменьшение $m_z(\Delta\omega)$ -компонент всех изохромат на одну и ту же величину $\Delta m_z(\Delta\omega) = (1/2)m_0(\Delta\omega)\alpha^2$ и, следовательно, происходит сдвиг частоты $\Delta\omega_{p\alpha} = (1/2)\omega_p\alpha^2$ (15). Поскольку этот сдвиг (при сделанных допущениях) одинаков для всех изохромат и мал по сравнению с $1/\tau_1$, то его можно в дальнейшем не учитывать. После второго импульса, как и в случае хановской модели (см. рис. 3, в), конус ядерных изохромат оказывается наклонен на угол β . При этом опять произойдет уменьшение всех $m_z(\Delta\omega)$ -компонент на величину $\Delta m_z(\Delta\omega) = (1/2)m_0(\Delta\omega)\beta^2$ и соответствующий общий сдвиг частоты прецессии изохромат на величину $\Delta\omega_{p\beta} = (1/2)\omega_p\beta^2$, чем пока что также можно пренебречь. Но, кроме того, произойдет модуляция $m_z(\Delta\omega)$ -компонент изохромат по закону

$$\Delta m_z(\Delta\omega) = -m_0\alpha\beta \cos \Delta\omega\tau_{12}, \quad (43)$$

вследствие поворота $m_y(\Delta\omega, \tau_{12})$ -компонент. В результате этого произойдет неоднородный сдвиг частоты каждой изохроматы на величину *)

$$\Delta\omega_{p\beta}^{\perp} = \lambda \cos \Delta\omega\tau_{12}, \quad (44)$$

где

$$\lambda = \omega_p\alpha\beta.$$

*) В соответствии с принятыми допущениями (п. 4) мы пренебрегли влиянием изменения частоты прецессии $\Delta\omega_{p\beta}^{\perp}$ на движение m во время действия второго РЧ импульса (так как для линейных траекторий $\Delta\omega_{p\beta}^{\perp}\tau_{12} \ll 1$) и будем учитывать величину $\Delta\omega_{p\beta}^{\perp}$ лишь при $t > \tau_{12}$, поскольку обычно $\tau_{12} \gg \tau_2$.

Таким образом, новая частота изохроматы, определяющая изменение ее фазы после второго импульса, будет

$$\Delta\omega' = \Delta\omega + \lambda \cos \Delta\omega\tau_{12}. \quad (45)$$

Суммарная поперечная намагниченность в момент времени $t > \tau_{12}$ будет описываться выражением

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = m_0 \int g(\Delta\omega) [\alpha e^{-i[\Delta\omega\tau_{12} + \Delta\omega'(t - \tau_{12})]} + \beta e^{-i\Delta\omega'(t - \tau_{12})} + \Phi(\alpha\beta^2)] d\Delta\omega; \quad (46)$$

здесь первое слагаемое (пропорциональное α) описывает движение поперечных компонент, возникающих после первого импульса, с учетом изменения их частоты (45), а второе слагаемое (пропорциональное β) описывает движение поперечных компонент, возникших после второго импульса; третье слагаемое $\Phi(\alpha, \beta^2)$ описывает изменения изохромат, приводящие к обычному эху. Легко показать, что при малых углах отклонения ($\alpha, \beta \ll \pi/2$) в условиях большого ДСЧ ($\lambda\tau_{12} \gg \pi$) этим слагаемым можно пренебречь³³. Экспоненциальные функции могут быть представлены в виде разложения по функциям Бесселя первого рода:

$$e^{-i\lambda(t - \tau_{12}) \cos \Delta\omega\tau_{12}} = \sum_{h=-\infty}^{\infty} (-i)^h J_h[\lambda(t - \tau_{12})] e^{ih\Delta\omega\tau_{12}}. \quad (47)$$

Учитывая принятые выше допущения об однородности величин углов отклонения и величины ДСЧ для всех изохромат, а также опуская все члены, не представляющие интереса, получим выражение для суммарной поперечной намагниченности, индуцирующей эхо за счет частотной модуляции (ЧМ-механизма) в виде:

$$m_{\perp 9}(t) = m_0\alpha \sum_{h=2}^{\infty} (-i)^h J_h[\lambda(t - \tau_{12})] \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega(t - h\tau_{12})} d\Delta\omega + m_0\beta \sum_{h=1}^{\infty} (-i)^h J_h[\lambda(t - \tau_{12})] \int g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega[t - (h+1)\tau_{12}]} d\Delta\omega. \quad (48)$$

Амплитуда сигнала эха, возникающего в момент времени $t = 2\tau_{12}$,

$$U_9(t) = c\eta\omega_n m_0 \sqrt{\alpha^2 J_2^2(\lambda\tau_{12}) + \beta^2 J_1^2(\lambda\tau_{12})}. \quad (49)$$

Отметим некоторые особенности формирования ЧМ эха. В отличие от обычной схемы, в данном случае эхо образуется не только поперечными компонентами, возбужденными первым импульсом (слагаемое, пропорциональное α), но и непосредственно поперечными компонентами, возбужденными вторым импульсом (слагаемое, пропорциональное β в (46)). В обычном хановском эхе последние компоненты вызывали только индукцию. В данном случае имеется суперпозиция как бы двух сигналов, сдвинутых между собой по фазе на $\pi/2$.

Во-вторых, сигналы эха, как это видно из (48), могут появляться не только в момент τ_{12} после второго импульса, но и в последующие моменты $k\tau_{12}$.

В-третьих, зависимость от времени для интенсивности эха обусловлена не только релаксационными процессами (которыми мы пренебрегли), но и зависимостью $J_h[\lambda(t - \tau_{12})]$ от t .

Более общие выражения, учитывающие релаксационные свойства, (и с учетом больших углов поворота ядерных моментов), а также выражение для сигнала стимулированного эха можно найти в оригинальных работах³³⁻³⁵.

В заключение данного раздела подчеркнем, что при анализе формирования частотно-модулированного эха мы рассматривали выражение для $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ (46) в линейном приближении по углам отклонения ядерной намагниченности α и β , т. е. в виде, аналогичном (33). Проведенный анализ пока-

зывает, что, в отличие от эха Хана, механизм формирования которого обусловлен неоднородностью взаимодействия второго импульса с возбужденной системой ядерных спинов (см. раздел 3), механизм формирования ЧМ-эха обусловлен соответствующим изменением частот изохромат (45), а хановским вкладом в эхо в рассматриваемых условиях (слагаемое $\Phi(\alpha\beta^2)$ в (46)) можно пренебречь. Фактически изменение частот изохромат (45) сводится к изменению формы линии ЯМР $g(\Delta\omega)$, т. е. к переходу от $g(\Delta\omega)$ к $g(\Delta\omega')$. Аналитически выразить $g(\Delta\omega')$ в новых переменных не удастся, однако это возможно

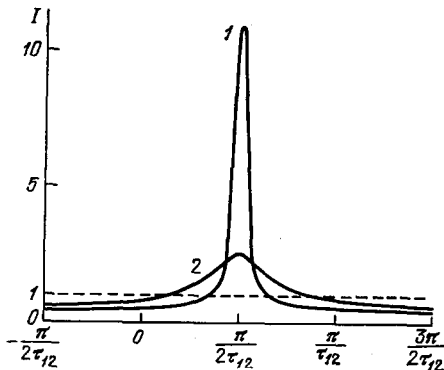


Рис. 5. Результаты численного расчета (по формуле (45)) изменения формы линии в интервале частот $-\pi/2\tau_{12} < \Delta\omega < 3\pi/2\tau_{12}$ под действием второго РЧ импульса при двух значениях параметра λ (44) ³⁶.

а) $1,22/\tau_{12}$, б) $0,61/\tau_{12}$. Невозмущенная интенсивность линии ($\lambda = 0$) принята единичной (штриховая линия).

сделать численно ³⁶. При этом оказывается, что функция $g(\Delta\omega')$ является периодической функцией от $\Delta\omega'$ с периодом модуляции, равным $2\pi/\tau_{12}$ (рис. 5). По существу, это означает, что с помощью такой перенормировки мы переходим к набору осцилляторов, плотность которых группируется около характерных частот, отстоящих друг от друга на частоту $2\pi/\tau_{12}$. Тогда легко наглядно представить себе частотный механизм формирования эха как биения от набора осцилляторов, отстоящих по частоте друг от друга на один и тот же интервал $2\pi/\tau_{12}$.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

5. Методика измерений

Основные экспериментальные исследования выполнены на спектрометрах спинового эха стандартной схемы ^{34, 37, 38}. На рис. 6 приведена функциональная схема спектрометра. Блок управляющих импульсов вырабатывает

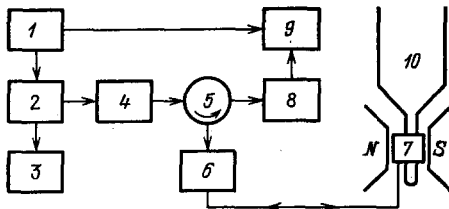


Рис. 6. Блок-схема спектрометра.

1 — программный блок видеоимпульсов, 2 — радиочастотный генератор, 3 — волномер, 4 — аттенуатор, 5 — циркулятор, 6 — согласующее устройство, 7 — резонансная система, 8 — приемник, 9 — осциллограф, 10 — стеклянный кристалл.

необходимую последовательность видеоимпульсов требуемой длительности и управляет работой радиочастотного (РЧ) генератора, настроенного на резонансную частоту. Сформированные РЧ импульсы через аттенуаторы, циркулятор и согласующее устройство подаются в резонансную систему, в которой расположен исследуемый образец. Сигналы индукции и эха, формируемые в образце под действием РЧ импульсов, из резонансной системы через согласующее устройство и циркулятор попадают в приемник, усиливаются

и наблюдаются на экране осциллографа. Синхронизация осциллографа осуществляется от любого из управляющих видеоимпульсов. Кроме описанных блоков, спектрометр содержит блоки питания, измерения и стабилизации

температуры и магнитного поля, измерения мощности РЧ импульсов, а также схему контроля амплитуды и формы РЧ импульсов.

Характерные параметры спектрометров: диапазон частот 100—3000 МГц, длительности РЧ импульсов $\tau \geq 0,5$ мкс, их мощность $P \leq 10-30$ Вт, чувствительность приемного тракта $\sim 10^{-13}$ Вт, полоса усиливаемых частот приемника 1,0 МГц, время ухудшения чувствительности приемника после воздействия РЧ импульса ≤ 4 мкс.

В качестве резонансной системы может быть использован спиральный резонатор^{37, 38}, коаксиальный укороченный резонатор с емкостной перестройкой^{34, 39} или резонатор с малой добротностью, собранный на линии переменной длины и закороченной одно-, двухвитковой катушкой⁴⁰. Использование спирального резонатора позволяет увеличить амплитуду РЧ поля на образце на 20—25 дБ. Коаксиальный резонатор и резонатор на линии переменной длины удобнее при перестройке частоты РЧ импульсов.

Все известные исследования ядерного эха в системах с ДСЧ проведены при низких температурах (4,2 К и ниже), так как достаточная величина ДСЧ обеспечивается только при этих условиях.

6. Исследуемые магнитоупорядоченные кристаллы

Впервые³² ядерное эхо в системе с ДСЧ наблюдалось в антиферромагнетике MnO , имеющем ромбоэдрически искаженную кубическую магнитную структуру. Однако основные экспериментальные результаты о свойствах и динамике нелинейных ядерных спиновых систем с ДСЧ были получены при исследовании спиновых систем ядер Mn^{55} , расположенных в монокристаллах антиферромагнетиков $MnCO_3$, $CsMnF_3$ и $RbMnF_3$ ^{41, 42}. Эти кристаллы удобны тем, что эффект ДСЧ в них достаточно велик уже при гелиевых температурах (см. таблицу). Кроме того, рассматриваемые антиферромагнетики обладают достаточно простой структурой и хорошо изучены.

Карбонат марганца ($MnCO_3$) является двухподрешеточным антиферромагнетиком с анизотропией типа «легкая плоскость» со слабым ферромагнитным моментом в базисной плоскости. Анизотропия в базисной плоскости не обнаружена. Частота ЯМР и ДСЧ удовлетворительно описывается формулами (1), (18) (рис. 7).

Антиферромагнетик $CsMnF_3$ также является легкоплоскостным. Существенной особенностью этого кристалла является тот факт, что ионы Mn^{2+} находятся в двух кристаллографически неэквивалентных позициях. Спины электронов образуют ферромагнитные плоскости, перпендикулярные гексагональной оси c . Каждая ферромагнитная плоскость содержит ионы Mn^{2+} только одного типа, причем соседние ферромагнитные плоскости ориентированы антиферромагнитно. Вследствие кристаллографической неэквивалентности ионов Mn^{2+} сверхтонкие поля для них несколько различаются. Поэтому в спектре связанных электронно-ядерных колебаний возникают две характерные частоты: при $\omega'_{n0}/2\pi = 666$ МГц и при $\omega''_{n0}/2\pi = 676,85$ МГц. Соответственно возникают две «сдвинутые» ветви ЯМР ω'_n и ω''_n , причем одна из ветвей отвечает синфазному движению намагниченности ядер обеих позиций и при $\omega_p \gg |\omega'_{n0} - \omega''_{n0}|$ хорошо описывается формулой (16). Частоты другой ветви отвечают противофазному движению ядерной намагниченности и лежат в промежутке от ω'_{n0} до ω''_{n0} .

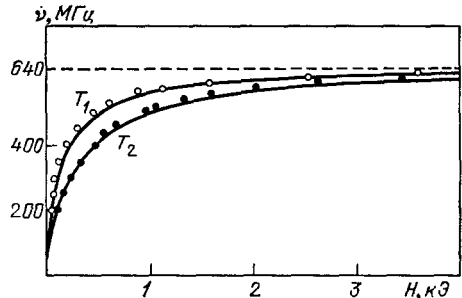


Рис. 7. Частота ЯМР Mn^{55} в $MnCO_3$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля H для температур $T_1 = 4,2$ К и $T_2 = 1,8$ К.
Несмещенная частота ЯМР $\nu_0 = 640$ МГц.

Т а б л и ц а

Характеристики спиновых систем, обладающих динамическим сдвигом частоты (сокращения: АФМ—антиферромагнетик, СФ—слабый ферромагнетизм, ФМ—феррит, ПЭ—параметрическое эхо, ЧМЭ—частотное эхо, НМ—методика непрерывного ЯМР, И—сигнал индукции, З—метод эха Хана)

Вещество	Ядро	ν_{n0}	ν_e	ν_{Δ}	$\nu_{p \max}$	Метод
CsMnF ₃ , АФМ	Mn ⁵⁵	666 МГц 677 МГц	$\gamma_e^2 H^2 + \nu_{\Delta}^2$, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э	$7,08/\sqrt{T}$ (АФМ) $6,8/\sqrt{T}$ (ЯМР)	506 МГц (2К) 166 МГц (4,2–0,04 К)	ПЭ ЧМЭ
MnCO ₃ , АФМ, СФ	Mn ⁵⁵	640 МГц	$\gamma_e^2 H (H + H_D) + \nu_{\Delta}^2$, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э, $H_D = 4,4$ кЭ	$6,7/\sqrt{T}$ ГГц	140 МГц (4,2–0,04 К)	ПЭ, ЧМЭ
RbMnF ₃ , АФМ	Mn ⁵⁵	686 МГц	$\gamma_e^2 (H^2 - H_c^2) + \nu_{\Delta}^2$ (H [100]), $H_c = 2,25$ кЭ	$11/\sqrt{T}$ ГГц	406 МГц 78 МГц 186 МГц	НМ ЧМЭ ПЭ
RbMnCl ₃ АФМ	Mn ⁵⁵	600* МГц 627* МГц	$\gamma_e^2 (H^2 - H_c^2 \cos 2\varphi) + \nu_{\Delta}^2$, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э, $H_c = 6,6$ кЭ	$10,7/\sqrt{T}$ ГГц (АФМР) $14,5/\sqrt{T}^*$ ГГц (ЯМР, $H > H_c$) $9,7/\sqrt{T}^*$ ГГц (ЯМР, $H < H_c$)	100* МГц (4,2 К)	ПЭ
MnO, АФМ	Mn ⁵⁵	624 МГц	$\gamma_e^2 H^2 \cos^2 \psi + \nu_{\Delta}^2$, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э	Данные АФМР и ЯМР не согласуются	25 МГц (4,2 К)	ЧМЭ
KMnF ₃ , АФМ	Mn ⁵⁵	676 МГц	Сложный спектр	$\sim 11/\sqrt{T}$ ГГц	97 МГц	НМ
MnF ₂ , АФМ	Mn ⁵⁵	760 МГц (H = 90 кЭ)	$\gamma_e^2 (H_c - H)^2 + \nu_{\Delta}^2$, $H_c = 92,92$ кЭ, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э	$\sim 0,8/\sqrt{T}$ ГГц	15 МГц (1,5 К, 92 кЭ)	НМ
FeVO ₃ , АФМ, СФ	Fe ⁵⁷	76,442 МГц	$\gamma_e^2 H (H + H_D) + 38^2$ ГГц, $H_D \approx 100$ кЭ, $\gamma_e = 2,8 \cdot 10^6$ Гц/Э (T = 4,2 К)	$90/\sqrt{T}$ МГц	2 КГц (2 К)	И
CoCO ₃ , АФМ, СФ	Co ⁵⁹	220* МГц	$\gamma_e H (H + H_D) + \nu_{\Delta}^2$, $\gamma_e = 4,4 \cdot 10^6$ Гц/Э, $H_D = 51,5$ кЭ	$2,2/\sqrt{T}$ ГГц расчетная	Не обнару- жен	Э
MnFe ₂ O ₄ , ФМ	Mn ⁵⁵	578 МГц	$\sim 8,4$ ГГц + ν_{Δ} (H = 0)	$\frac{570}{T}$ кГц (T > 0,1 К)	10 МГц (0,04 К)	И
He ³	He ³	$\gamma_n H$ $\gamma_n =$ $= 324$ КГц/Э	Сверхтекучий: α -фаза	$\nu^2 = (\gamma H)^2 + \nu_L^2 \left(\frac{1+3 \cos \varphi}{4} \right)$	$\nu_L \max$ 150 КГц ($2 \cdot 10^{-3}$ К)	И
			β -фаза	Более сложный спектр	300 КГц ($0,8 \cdot 10^{-3}$ К)	И
Твердый: обнаружено ЧМ эхо при T = 0,02 К						

Кристалл RbMnF_3 ниже точки магнитного упорядочения ($T_N = 82,6$ К) является идеальным кубическим строго коллинеарным антиферромагнетиком с направлением упорядочения вдоль оси третьего порядка [111]. Внешнее магнитное поле отклоняет намагниченности подрешеток от легких осей, и при $H_0 > H_c = 2,3$ кЭ намагниченности подрешеток оказываются в плоскости, перпендикулярной внешнему магнитному полю. Между намагниченностями в направлении внешнего поля H_0 возникает некоторый угол $\xi = H_0/H_E \ll 1$. В магнитном отношении кубический RbMnF_3 при $H_0 > H_c$ практически идентичен легкоплоскостным антиферромагнетикам⁹.

Кроме этих кристаллов, ДСЧ непосредственно наблюдался также в ряде других кристаллов, из которых следует упомянуть феррит MnFe_2O_4 и антиферромагнетик FeVO_3 . В феррите эффект ДСЧ для ядер в доменах очень мал, так как его структура не столь чувствительна к полям анизотропии, как это имеет место в антиферромагнетиках. Поэтому для непосредственного наблюдения эффекта ДСЧ оказалось необходимым использовать температуры 40—100 мК, полученные в криостате растворения He^3 в He^4 ⁴³. Значительно большим по величине (и противоположным по знаку) оказался эффект ДСЧ ЯМР для ядер Mn^{55} , расположенных в доменных границах MnFe_2O_4 ⁴⁴, наблюдавшийся уже при $T = 1,7$ К (см. раздел 11). Также при $T = 1,7$ К наблюдался эффект ДСЧ для ядер Eu^{151} , расположенных в доменных границах феррита $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ⁴⁵.

Антиферромагнитный FeVO_3 является первым веществом, в котором ДСЧ обнаружен на ядрах Fe^{57} . Ввиду их малой естественной концентрации ($\sim 2\%$) и малого магнитного момента, а также большой магнитоакустической щели в спектре АФМР FeVO_3 , эффект ДСЧ оказался очень мал и был непосредственно обнаружен при гелиевых температурах благодаря режиму фазового детектирования на спектрометре Bruker SXP-4-100⁴⁶ (см. раздел 9). Отметим также работу⁴⁷, в которой сообщается о наблюдении эффекта ДСЧ на ядрах Co^{59} в тонких ферромагнитных пленках, содержащих кобальт.

В таблице приведены характеристики кристаллов, на которых обнаружен ДСЧ. В четвертом столбце приведены спектры низкочастотного АФМР (ФМР), в пятом столбце величины сдвига частоты АФМР за счет сверхтонкого поля со стороны ядер. Из этих данных легко оценить частоту ω_n по формуле $\omega_{n0}\omega_e = \omega_n \sqrt{\omega_c^2 + \omega_A^2}$. В шестом столбце отмечены максимальные величины ДСЧ, обнаруженные разными методами исследований, обозначенными в 7-м столбце.

В конце таблицы даны данные по нелинейным особенностям ЯМР в сверхтекучей и твердой фазах He^3 , в которых также есть эффекты, аналогичные ДСЧ. При составлении таблицы использованы данные работ^{22, 37, 48} для CsMnF_3 ,^{21, 37, 49, 50} для MnCO_3 ,^{51, 42, 52} для RbMnF_3 ⁵³, для RbMnCl_3 ,^{32, 54} для MnO ,²⁰ для KMnF_3 ,⁵⁵ для MnF_2 ,^{46, 10, 56} для FeVO_3 ,⁴³ для MnFe_2O_4 и⁵⁷⁻⁵⁹ для He^3 . Звездочкой отмечены неопубликованные ранее результаты исследований Бунькова и Максимчук.

7. Сигнал свободной индукции

Простейшим методом экспериментального исследования динамики движения ядерных спинов является изучение сигнала свободной индукции после достаточно короткого РЧ импульса ($\tau \ll T_2^*$). В этом случае при малых углах отклонения ядерной намагниченности амплитуда сигнала пропорциональна углу поворота спинов в конце РЧ импульса (30). Однако в случае систем с ДСЧ этот метод оказался малоинформативным, что связано с рядом экспериментальных трудностей: трудностью удовлетворения условия $\tau \ll T_2^*$, относительно большими временами нечувствительности приемной системы после РЧ импульса и сильной изрезанностью сигнала индукции^{32, 37}, что не позволяет экстраполировать интенсивность сигнала индукции к концу РЧ импульса.

Однако, несмотря на это, удалось провести ряд качественных исследований сигнала индукции в $MnSO_3$. В частности, измеряя частоту сигнала индукции с помощью тонкой настройки супергетеродинного приемника, непосредственно обнаружили сдвиг частоты прецессии спинов в зависимости от мощности короткого РЧ импульса³⁷ (рис. 8). Оказалось, что максимальное изменение частоты порядка обратной длительности импульса и сопровождается заметным уширением линии ЯМР. Кроме того, приведенные в той же работе исследования зависимости интенсивности сигнала индукции от длительности и мощности РЧ импульсов показали, что интенсивность сигнала индукции проходит через максимум. Зависимость длительности РЧ импульса, при котором достигается максимум сигнала, от мощности импульса P показана на рис. 9. Видно, что эта зависимость удовлетворительно описывается формулой $\tau^{-3} \sim P$. Полученные результаты можно понять, если считать, что угол поворота спинов ограничивается возникающей расстройкой между

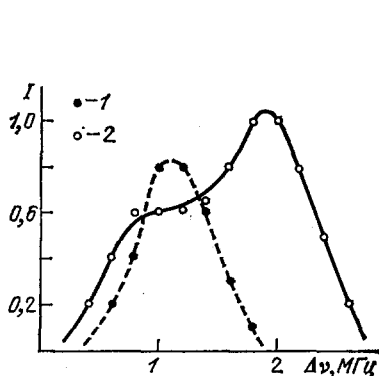


Рис. 8. Интенсивность сигнала свободной прецессии в зависимости от частоты настройки супергетеродинного приемника³⁷.

1 — при малых мощностях РЧ импульсов,
2 — вблизи максимума амплитуды сигнала.
 $\Delta\nu$ — расстройка приемника.

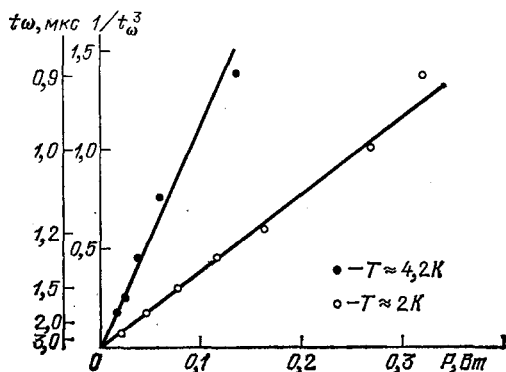


Рис. 9. Зависимость длительности РЧ импульсов t_ω , при которых наступает максимум сигнала свободной индукции, от их мощности ($\nu_{ЯМР} = 610$ МГц)³⁷.

РЧ импульсом и частотой ЯМР возбужденной спиновой системы. Из развитой в работе²⁷ теории динамики движения спиновой системы с ДСЧ следует, что первый максимум в зависимости амплитуды прецессии от мощности импульса достигается при выполнении условия

$$\tau^{-3} \sim (\eta^2 \omega_p) \gamma^2 h_1^2. \quad (50)$$

Выражение (50) согласуется не только с экспериментальной зависимостью (учитывая, что $P \sim h_1^2$), но и объясняет различные углы наклона прямых при различных температурах наблюдения (см. рис. 9). Дело в том, что при понижении температуры и постоянном значении частоты ЯМР увеличивается необходимая для наблюдения ЯМР величина внешнего магнитного поля. Это приводит к уменьшению коэффициента усиления η , и, соответственно, угла наклона зависимости $\tau^{-3} \sim P$.

8. Сигналы спинового эха

Экспериментальные исследования механизма формирования спинового эха в системах с ДСЧ во многом опережали теоретические исследования и стимулировали последние. Это относится как к первым наблюдениям сигналов спинового эха, возможность существования которых с теоретической точки зрения казалась спорной, так и практически ко всем полученным эффектам. Однако для простоты основные теоретические положения относи-

тельно механизмов формирования эха были приведены в первой части обзора. Поэтому в экспериментальной части мы остановимся на конкретных экспериментальных эффектах и уделим максимальное внимание вопросу адекватности их теоретического описания.

Впервые сигналы эха в системах с ДСЧ были обнаружены почти одновременно тремя группами исследователей в MnO ³², CsMnF_3 и MnCO_3 ⁴¹ и в RbMnF_3 ⁴² при гелиевых температурах. В первых экспериментах был выявлен ряд необычных свойств свойств сигнала эха в этих системах — большая амплитуда сигнала эха при малых углах отклонения спинов РЧ импульсами ³³, ³⁷, существование вторичных сигналов эха в моменты времени $k\tau_{12}$ ³³, ⁴¹, ⁴², временной сдвиг положения сигнала эха от значения $2\tau_{12}$ ⁶⁰, увеличение

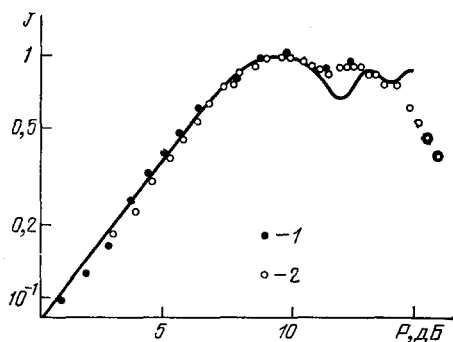


Рис. 10. Зависимость интенсивностей сигналов — двухимпульсного (1) и одноимпульсного (2) спинового эха от мощности РЧ импульсов ³⁷.

Непрерывная линия — результат теоретического расчета.

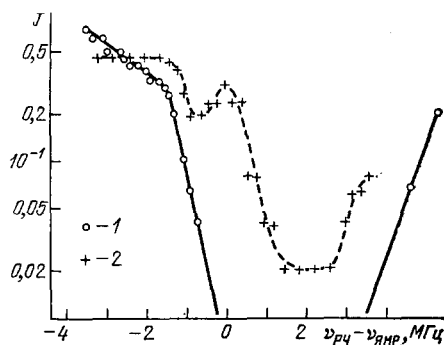


Рис. 11. Максимальная интенсивность одноимпульсного (1) и двухимпульсного (2) эха в зависимости от расстройки частоты возбуждающих импульсов $\nu_{\text{РЧ}}$ относительно частоты ЯМР $\nu_{\text{ЯМР}}$ ³⁷.

интенсивности сигнала эха при подаче предимпульса ³². Было установлено, что перечисленные свойства эха не могут быть описаны в рамках традиционной модели Хана ⁴ (см. раздел 3). Однако эти эффекты согласуются с разработанной теорией ЧМ эха. Остановимся на наиболее существенных особенностях ЧМ эха.

На рис. 10 показана зависимость интенсивности сигнала эха от мощности двух равных РЧ импульсов при резонансном и нерезонансном возбуждении, полученная в работе ³⁷. Непрерывной кривой показана теоретическая зависимость (49). На этих графиках ход теоретической кривой и экспериментальные точки даны в относительных единицах. Согласно оценкам, положение максимума интенсивности согласуется по порядку величины с теоретическим расчетом и наступает при отклонении ядерных спинов на угол $\sim 1^\circ$. При больших амплитудах РЧ возбуждения спинов наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала эха, связанное с увеличением скорости релаксации.

Согласно теории ЧМ эха, его интенсивность складывается из двух слагаемых $\alpha J_2 (\lambda\tau_{12})$ и $\beta J_1 (\lambda\tau_{12})$ (49), причем, меняя параметры импульсов, можно непосредственно выделить либо α -, либо β -механизмы формирования эха *). При малых углах отклонения интенсивность α -эха пропорциональна $\alpha^2\beta$, а β -эха соответственно $\alpha\beta^2$. Однако эксперименты по раздельному изменению интенсивностей РЧ импульсов не дали согласия с теорией. РЧ импульсы давали приблизительно одинаковый вклад в интенсивность сигнала эха ($\alpha^1, \beta^1, \beta^1, \beta^1$) в широкой области величин α и β .

*) Впервые понятие об α - и β -механизмах формирования ЧМ эха, отражающее физическую природу двух слагаемых в (49) (см. раздел 4), было введено в ³³. Экспериментально выделить вклады обоих механизмов в ЧМ эхо удалось методом накачки фононов ⁶¹.

С другой стороны, функции Бесселя $J_{1,2}(\lambda\tau_{12})$ в выражении для ЧМ эха (49) могут быть порядка 1 и при $\alpha, \beta \ll 1$, но при достаточно большой величине ω_p . Таким образом, интенсивность ЧМ эха может быть пропорциональна первой степени угла отклонения ядерной намагниченности (α или β). Поскольку в условиях ДСЧ (1) в экспериментах^{32, 41, 42} углы $\alpha, \beta \sim 10^{-2}$ рад, то интенсивность сигнала ЧМ эха может быть примерно в $\sim 10^4$ раза больше, чем интенсивность обычного хановского эха при одинаковых амплитудах воздействия.

Одной из существенных отличительных черт ЧМ эха является возможность его нерезонансного возбуждения. Под нерезонансным возбуждением мы понимаем наблюдение сигнала ядерного эха при условии, что частота РЧ импульсов отличается от частот ЯМР спинов на величину большую, чем ширина линии ЯМР ($|\Delta\omega| = |\omega_n - \omega| > 2\pi/T_2^*$). Кроме того, должно выполняться условие $\omega_1 \ll |\Delta\omega|$, где $\omega_1 = \gamma\eta h_1$ — амплитуда РЧ импульсов в частотных единицах. Естественно, что механизм Хана при нерезонансном возбуждении неэффективен в силу малых углов отклонения⁶². Напротив, ЧМ эхо наблюдается при значительных расстройках между частотами РЧ импульсов и ЯМР (рис. 11). Более того, максимальные интенсивности ЧМ эха при нерезонансном возбуждении и в случае отсутствия расстройки (резонансное возбуждение) сравнимы между собой^{37, 63}. Максимум ЧМ эха при нерезонансном возбуждении достигается при мощности РЧ импульсов, пропорциональной квадрату величины используемой расстройки. Это означает, что максимальная интенсивность эха достигается при одних и тех же углах отклонения спинов. Следует заметить, что при нерезонансном возбуждении частота ЧМ эха равна частоте ЯМР, определяемой формулами (15) — (18).

Возможность нерезонансного возбуждения ЧМ эха обусловлена тем, что ЧМ механизм формирования двухимпульсного эха эффективен лишь тогда, когда изменением ДСЧ во время действия РЧ импульсов можно пренебречь. Это соответствует движению вектора ядерной намагниченности во время РЧ импульса по линейным траекториям или линейным частям траекторий (см. раздел 2)⁶⁴. Как указывалось выше, этот случай реализуется как при отсутствии расстройки между частотами ЯМР и РЧ импульсов (для коротких импульсов), так и при нерезонансном возбуждении. Наличие в зависимости интенсивности эха от расстройки двух областей оптимального формирования двухимпульсного ЧМ эха (см. рис. 11) показывает правильность выводов теории. Малость углов отклонения спинов при нерезонансном возбуждении, как уже обсуждалось, для ЧМ механизма формирования эха является допустимой. Более того, широкий минимум в интенсивности сигнала эха при $\omega_{pч} > \omega_n$ говорит о том, что сигнал эха образуется плохо в области, отвечающей траекториям с максимальной нелинейностью (вблизи аперiodической траектории). Таким образом, эти эксперименты качественно подтверждают теорию движения спинов в системах с ДСЧ.

Исследования свойств двухимпульсного ЧМ эха в условиях нерезонансного возбуждения показали, что, как и в случае резонансного возбуждения, амплитуда сигнала эха максимальна при использовании РЧ импульсов равной длительности⁶⁵, причем при увеличении расстройки амплитуда эха возрастает при уменьшении длительности импульсов. Полученный экспериментальный результат согласуется с теорией формирования ЧМ эха в условиях нерезонансного возбуждения³⁶, которая показывает, что первый максимум в зависимости амплитуды эха от расстройки достигается при длительностях импульсов

$$\tau_1 = \tau_2 = \frac{\pi}{\Delta\omega_0}. \quad (51)$$

Экспериментально наблюдались также осцилляции амплитуды эха от расстройки с периодом $\Delta\omega = 2\pi/\tau$, которые характерны для нерезонансного возбуждения сигналов эха^{65, 36}.

Полученные результаты привели к необходимости детального рассмотрения возможностей образования сигналов эха при возбуждении спиновых систем импульсами нерезонансного РЧ поля. Эти исследования привели к обнаружению мощного сигнала одноимпульсного эха *) (рис. 12) ^{37, 66}, наблюдающегося при возбуждении спиновой системы с ДСЧ достаточно длинным РЧ импульсом ($\tau \sim 30-100$ мкс).

Одноимпульсное эхо возникает в моменты времени, кратные длительности импульса, и имеет частоту и ширину, определяемые собственными резонансными характеристиками спин-системы. В принципе, эффект одноимпульсного эха может наблюдаться и в спиновых системах без ДСЧ (как в ядерных, так и в электронных) ^{68, 67}. Однако в ядерных спиновых системах с ДСЧ этот эффект обладает существенными особенностями по сравнению с обычными средами. Так, в $MnCO_3$ экспериментально удалось наблюдать не только первичный сигнал одноимпульсного эха при $t = \tau$, но и вторичные сигналы при 2τ и 3τ . Сигнал одноимпульсного эха наблюдался только в условиях нерезонансного возбуждения (см. рис. 11). Минимальная расстройка, при которой удалось наблюдать сигнал, составляет 0,5 МГц (ширина линии ЯМР в $MnCO_3$ при этом равна 0,3 МГц). Следует также отметить большую интенсивность сигнала одноимпульсного эха, близкую к интенсивности двухимпульсного эха. Заметим, что в ядерных спиновых системах без ДСЧ максимальная интенсивность одноимпульсного эха не превышает 10—15% от максимальной интенсивности двухимпульсного эха ⁶⁸. Наконец, в $MnCO_3$ амплитуда одноимпульсного эха сильно зависела от крутизны фронтов возбуждающего РЧ импульса. При увеличении длительности фронтов от 0,3 до 0,8 мкс амплитуда эха падала на порядок.

Формирование сигнала одноимпульсного эха можно представить следующим образом. Во время действия импульса нерезонансного РЧ поля длительностью τ движение отдельной изохроматы во вращающейся системе координат представляет собой прецессию вокруг эффективного поля $H_{эфф}$ (см. рис. 2, б). Тогда в линейном по θ приближении выражение для $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ при $t > \tau$ выглядит аналогично (33):

$$m_{\perp}(\Delta\omega, t) = i [\theta m(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega t} - \theta m(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega(t-\tau)}]. \quad (52)$$

Выражение (52) описывает сигналы индукции после фронтов РЧ импульса. Вначале рассмотрим спиновую систему без ДСЧ.

Для того чтобы получить сигнал одноимпульсного эха, необходимо учесть эллипсоидальность прецессии векторов изохромат в плоскости xu во время импульса (рис. 2, б). При этом вторым слагаемым в (52) (как и в (33)) можно пренебречь. Тогда выражение для $m_{\perp}(\Delta\omega, t)$ в момент выключения

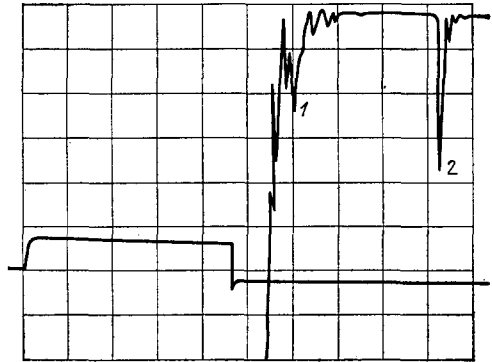


Рис. 12. Осциллограмма сигнала одноимпульсного эха Mn^{55} в $MnCO_3$ ⁶⁶.

1 — сигнал свободной индукции, 2 — сигнал одноимпульсного эха. На нижнем луче — сигнал с волномера, показывающий длительность и расположение РЧ импульса. Длительность импульса 47 мкс.

*) Следует отметить, что исследования одноимпульсного эха в кристаллах с ДСЧ явились толчком для более подробного изучения этого эффекта в обычных спиновых системах. В настоящее время выявлена физическая природа одноимпульсных эффектов в спиновых системах. Оказалось, что методом одноимпульсного эха можно получать практически такую же информацию, что и методом двух- и трехимпульсного эха Хаана ^{68, 70}.

импульса $t = \tau$

$$\begin{aligned} m_x(\Delta\omega, \tau) &= -\theta m(\Delta\omega) \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right) \cos \Delta\omega' \tau, \\ m_y(\Delta\omega, \tau) &= \theta m(\Delta\omega) \sin \Delta\omega' \tau \end{aligned} \quad (53)$$

по виду практически совпадает с (34), где $\Delta\omega' = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}$. Проводя вычисления по стандартной схеме, приведенной при анализе двухимпульсного эха Хана (35) — (37), получим слагаемое, определяющее одноимпульсное эхо

$$m_{\perp z}(t) = im_0 \frac{\theta^2}{4} e^{-(t+\tau)/T_2} \int g'_i(\Delta\omega) e^{-i(\Delta\omega t - \Delta\omega' \tau)} d\Delta\omega; \quad (54)$$

здесь время t отсчитывается от момента выключения импульса. Особенностью одноимпульсного эха является тот факт, что фаза $\Delta\omega t - \Delta\omega' \tau$ в (54) строго не обращается в нуль ни для каких t , поэтому сигналы одноимпульсных эхо могут возникать лишь при определенных условиях, когда указанное требование выполняется с достаточно хорошей степенью точности. Анализ показывает⁶⁸, что в условиях нерезонансного возбуждения время, соответствующее максимальной интенсивности одноимпульсного эха, равно

$$t = \tau \frac{\Delta\omega_0}{\sqrt{\Delta\omega_0^2 + \omega_1^2}}, \quad (55)$$

где $\Delta\omega_0$ — расстройка частоты РЧ импульса относительно центра возбужденной части линии ЯМР. Фаза эха практически совпадает с фазой РЧ импульса (54).

Особенности эффекта одноимпульсного эха в спиновых системах с ДСЧ связаны с тем, что, как и в случае двухимпульсного ЧМ эха (см. раздел 4), механизм формирования одноимпульсного эха обусловлен соответствующим изменением частот изохромат^{29, 66, 69}. Действительно, в момент выключения возбуждающего импульса величина z -компоненты ядерной намагниченности изохроматы (определяющая в соответствии с (15) частоту ее прецессии после воздействия импульса) зависит от фазы изохроматы (рис. 2, б). Расчет амплитуды одноимпульсного ЧМ эха достаточно громоздок в связи с тем, что в данном случае необходимо учитывать влияние ДСЧ на движение изохромат во время действия импульса^{29, 69}. Однако при некоторых упрощающих предположениях⁶⁹ выражение для амплитуды одноимпульсного ЧМ эха практически совпадает с выражением для двухимпульсного ЧМ эха (49), если в (49) считать $\alpha = \beta = \theta$. Расчет показал, что «хановским» вкладом (52) — (55) в амплитуду одноимпульсного эха в спиновых системах с большим ДСЧ (как и для случая двухимпульсного эха) можно пренебречь.

Вышесказанное объясняет тот факт, что зависимости амплитуд одно- и двухимпульсного ЧМ эха от условий эксперимента при нерезонансном возбуждении практически идентичны; см. например, рис. 10. Однако необходимость учета влияния ДСЧ на движение изохромат во время действия импульса для случая одноимпульсного ЧМ эха приводит к более жестким требованиям к линейности траекторий движения изохромат. Экспериментально это проявляется в том, что одноимпульсное ЧМ эхо является сугубо нерезонансным эффектом (см. рис. 11).

Рассмотрим еще одно интересное свойство спинового эха в системе с ДСЧ — образование сигналов вторичного эха в моменты времени $k\tau_{12}$ ($k = 3, 4, \dots$)^{3, 41, 42}. Экспериментально удалось наблюдать до семи таких сигналов. Нужно отметить, что, вообще говоря, вторичные сигналы могут возникать и в системах без сильного ДСЧ, например, за счет квадрупольных расщеплений⁷¹, или за счет механизмов «самовоздействия»⁷². В последнем случае «самовоздействие» может выражаться в том, что э.д.с. наводимая в резонаторе (или контуре) при фазировании суммарного спинового момента, по существу, играет роль дополнительного радиочастотного поля, воздействующего на спиновую систему. Аналогичный эффект производит и сам

сфазированный суммарный ядерный момент, который через сверхтонкое взаимодействие вызывает появление результирующего переменного поля на ядрах, и, следовательно, поворот ядерной намагниченности. Здесь уже не требуется участия внешней электрической цепи.

Однако в отличие от эха Хана, наличие вторичных сигналов эха в спиновых системах с ДСЧ является неотъемлемым свойством частотного механизма формирования (48). Природа этого эффекта имеет очень наглядное

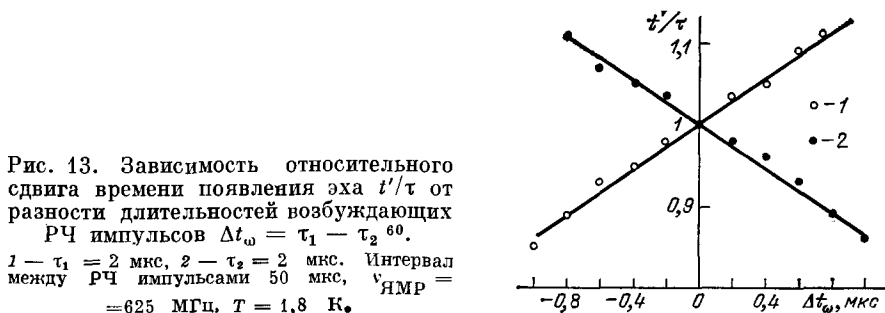


Рис. 13. Зависимость относительного сдвига времени появления эха t'/τ от разности длительностей возбуждающих РЧ импульсов $\Delta t_\omega = \tau_1 - \tau_2$.

$1 - \tau_1 = 2$ мкс, $2 - \tau_2 = 2$ мкс. Интервал между РЧ импульсами 50 мкс, $\nu_{\text{ЯМР}} = 625$ МГц, $T = 1,8$ К.

толкование. Мы уже говорили о том, что формирование ЧМ эха легко себе представить как биения от набора осцилляторов, отстоящих по частоте друг от друга на один и тот же интервал $2\pi/\tau_{12}$ (см. раздел 4). Понятно, что эти «биения», наблюдаемые в виде сигналов эха, будут регистрироваться в моменты времени $t = k\tau_{12}$.

Яркой характерной чертой ЧМ эха является сильная зависимость времени его появления от условий эксперимента. Под временем появления мы понимаем время, соответствующее наблюдению максимальной интенсивности эха. Напомним, что сдвиг времени появления эха Хана от значения $t = 2\tau_{12}$ возможен лишь в пределах, не превышающих длительность возбуждающих импульсов⁷³. С другой стороны, экспериментально установлено, что время появления ЧМ эха определяется частотами используемых РЧ импульсов, их длительностью (рис. 13) и, в частности, величиной расстройки между частотами ЯМР и возбуждающих РЧ импульсов (рис. 14)^{39, 63, 65}. При увеличении мощности РЧ импульсов диапазон изменения времени появления ЧМ эха t' увеличивается. Максимальные отличия t' от значения $2\tau_{12}$ достигали 40% τ_{12} . Отметим, что при больших мощностях РЧ импульсов зависимость изменения времени появления ЧМ эха от знака расстройки нечетна, т. е. $t' - 2(\tau_{12} + \tau) = f(\Delta\omega_0)$, где $f(\Delta\omega_0)$ — нечетная функция $\Delta\omega_0$ (см. рис. 14).

Природа сдвигов времени появления ЧМ эха обусловлена неоднородностью изменения частоты прецессии спинов при воздействии второго РЧ импульса, приводящей к изменению среднего расстояния в единицах частоты ($\Delta\omega = 2\pi/\tau_{12}$) между максимумами спектральной плотности, формируемыми из достаточно монотонной формы линии ЯМР вторым РЧ импульсом. Для случая нерезонансного возбуждения при условии $\tau_{12} > T_2$, реализующемся в RbMnF_3 , удалось получить явный вид зависимости времени появления ЧМ эха t' от условий его наблюдения (см. рис. 14), объясняющий нечетную зави-

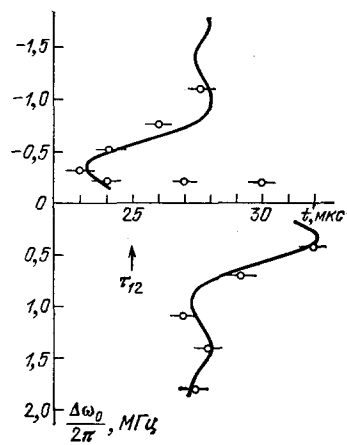


Рис. 14. Зависимость времени появления эха t' от расстройки между частотой заполнения РЧ импульсов и частотой настройки приемника.

Эксперимент для Mn^{55} в RbMnF_3 , $T = 1,7$ К, $\tau_{12} = 25$ мкс, $\omega_p/2\pi = 45$ МГц, $\nu_{\text{ЯМР}} = 633$ МГц. Непрерывная кривая — результат расчета зависимости по формуле (22).
В⁸⁰.

симось t' от расстройки ³⁶. Качественно этот эффект объясняется тем, что при нерезонансном возбуждении, в случае $|\Delta\omega| < 2\pi/\tau$, спины, имеющие собственную частоту ближе к частоте РЧ импульсов, отклоняются на больший угол и в соответствии с выражением (15) смещают свою частоту на большую величину. В результате при $\omega > \omega_n$ ($\Delta\omega < 0$) расстояние между максимумами функции $g(\Delta\omega')$ становится больше, чем $2\pi/\tau_{12}$, и сигнал ЧМ эха формируется до момента времени $2\tau_{12}$. В противоположном случае $\omega < \omega_n$ ($\Delta\omega > 0$) расстояние между максимумами функции $g(\Delta\omega')$ становится меньше, чем $2\pi/\tau_{12}$, и ЧМ эхо формируется после момента времени $2\tau_{12}$. При $|\Delta\omega| > 2\pi/\tau$ сдвиг различных максимумов функции $g(\Delta\omega')$ может иметь нерегулярный характер. В этом случае, помимо сдвига времени появления ЧМ эха, возможно его расщепление и существенное уменьшение интенсивности ³⁶.

Был поставлен эксперимент, целью которого являлось непосредственное наблюдение модуляции спектральной плотности линии ЯМР $g(\Delta\omega')$ под действием второго РЧ импульса, т. е. регистрация «осцилляторов» с интервалом по частоте $2\pi/\tau_{12}$ (см. рис. 5). Дело в том, что в RbMnF_3 из-за малого времени поперечной релаксации T_2 основной вклад в спиновое эхо дает второе слагаемое в выражении (49). Действительно, выражение для амплитуды сигнала ЧМ эха, возникающего в момент времени $t = 2\tau_{12}$ (49), учитывая

релаксационные процессы и невозмущенную форму линии $g(\Delta\omega)$, выглядит следующим образом:

$$U_2(t) = c\eta m_0 \omega_n e^{-\tau_{12}/T_2} \times \int \sqrt{\alpha^2 J_2^2(s) e^{-2\tau_{12}/T_2} + \beta^2 J_1^2(s)} g(\Delta\omega) d\Delta\omega, \quad (56)$$

где $s = \omega_p \alpha \beta \tau_{12} e^{-\tau_{12}/T_2}$. В рассматриваемой ситуации спектр наблюдаемого сигнала ЧМ эха практически соответствует интересующей нас функции спектральной плотности $g(\Delta\omega')$, т. е. процесс формирования эха β -механизмом наиболее точно отражается принятой качественной моделью (биение осцилляторов).

Экспериментально линия ЯМР в RbMnF_3 , возбужденная двумя РЧ

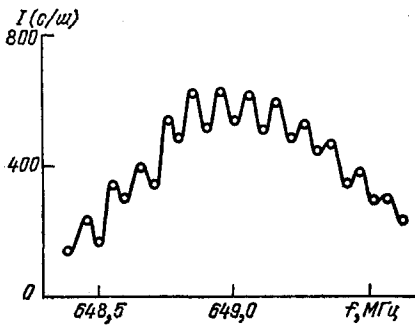


Рис. 15. Осцилляции интенсивности эха Mn^{55} в RbMnF_3 при изменении частоты настройки приемника.

$\tau_{12} = 10$ мкс, $T = 1,6$ К, полоса приемника — 1 МГц.

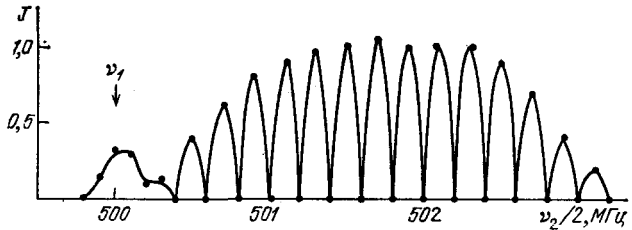
импульсами, сканировалась приемником с П-образной избирательной характеристикой. При этом приемник регистрировал периодическое изменение принимаемого числа максимумов функции $g(\Delta\omega')$ (см. рис. 5), что проявлялось в осцилляциях интенсивности сигнала эха (рис. 15). Аналогичный эффект наблюдался для сигнала свободной индукции после второго РЧ импульса, а также для вторичных и стимулированного сигналов эха. Среднее расстояние между наблюдаемыми максимумами амплитуды эха, измеряемое путем подсчета числа осцилляций при перестройке приемника в контролируемом диапазоне частот, оказалось равным $2\pi/\tau_{12}$ ⁷⁴.

Естественно, что глубина осцилляций при выбранном значении $\tau_{12} = 10$ мкс мала, так как в полосу пропускания используемого приемника (1 МГц) попадает большое число рассматриваемых максимумов функции $g(\Delta\omega')$. Однако в том случае, если сигнал свободной индукции после второго РЧ импульса к моменту формирования эха еще не затух ($\tau_{12} = 8$ мкс), глубина регистрируемых осцилляций возрастала до 100% ³⁹. Этот эффект был объяснен в работе ³⁶.

Непосредственное измерение вида спектра ЧМ эха удалось осуществить с помощью метода параметрического эха (рис. 16) ²².

Другим экспериментом, который подтверждает частотный характер формирования сигнала эха в системах с ДСЧ, является исследование зависимости интенсивности сигнала эха от времени задержки между импульсами τ_{12} . Дело в том, что если в хановском механизме формирования эха зависимость интенсивности эха от задержки определяется только релаксационными процессами (38), (42), то интенсивность ЧМ эха достаточно сложно

Рис. 16. Зависимость амплитуды параметрического эха от частоты параметрического импульса ν_2 в условиях формирования одноимпульсного эха ²².



зависит от τ_{12} (55), (56) *). В частности, в случае малых амплитуд РЧ импульсов $s \ll 1$ (56) амплитуда сигнала эха ЧМ вначале должна расти с увеличением задержки, достигая максимума при $\tau_{12} = T_2/2$:

$$U_3(t) = c\eta m_0 \omega_n \alpha \beta^2 \omega_p \tau_{12} e^{-2\tau_{12}/T_2}. \quad (57)$$

Физическая природа этого эффекта заключается в том, что под действием второго РЧ импульса происходит частотная модуляция линии ЯМР (45) (см. рис. 5). Однако для образования сигнала ЧМ эха перераспределение ядерных спинов по частоте должно привести к перераспределению фаз прецессии спинов, это требует определенного времени. Поэтому на начальном участке роста τ_{12} (при $\tau_{12} \ll T_2$) эффективность ЧМ механизма и, соответственно, амплитуда ЧМ эха должна линейно увеличиваться. Однако при $\tau_{12} > T_2/2$ более существенными оказываются релаксационные процессы, экспоненциально уменьшающие амплитуду частотной модуляции.

Долгое время экспериментально наблюдался лишь монотонный спад интенсивности сигнала ЧМ эха при увеличении задержки, что, видимо, было связано с короткими временами поперечной релаксации T_2 для исследуемых образцов ^{32-34, 37, 38}. С целью обнаружения обсуждаемого эффекта был подобран монокристалл CsMnF_3 с аномально большим временем поперечной релаксации $T_2 \sim 140$ мкс. При исследовании этого кристалла было экспериментально обнаружено, что в зависимости интенсивности сигнала эха от задержки можно выделить две области (рис. 17): область малых задержек, в которой наблюдается монотонно спадающий сигнал **, и область больших задержек,

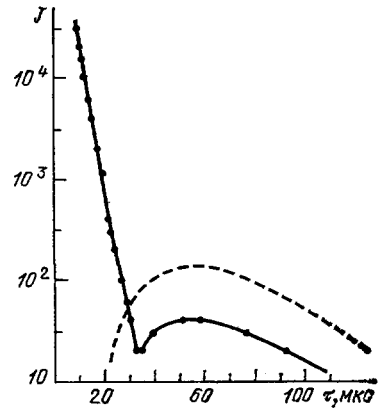


Рис. 17. Зависимость интенсивности двухимпульсного эха Mn^{55} в CsMnF_3 от задержки между возбуждающими РЧ импульсами τ при $T = 2,0$ К ⁷⁵.

$\nu_{\text{ЯМР}} = 639$ МГц, $\omega_p/2\pi = 27$ МГц, $T_2 = 18$ мкс. Штриховой линией показан результат теоретического расчета зависимости по формуле (57).

*) Кроме того, нелинейность в движении ядерных спинов и неоднородность РЧ поля могут привести к появлению добавочных, экспоненциально спадающих сомножителей в зависимости интенсивности ЧМ эха от τ_{12} ^{29, 64}. В этом случае измеряемое время релаксации оказывается существенно меньше истинного.

**) Подробный анализ полученных результатов показал, что эхо в области малых задержек формируется не за счет рассмотренного ранее частотного механизма. Его природа пока не находит объяснения в рамках существующих представлений о динамике движения ядерной намагниченности в спиновых системах с ДСЧ.

в которой зависимость имеет вид, характерный для ЧМ эха ⁷⁵. Расположение максимума полученной зависимости при различных температурах, а также форма кривых и относительные интенсивности максимумов хорошо соответствуют теории ЧМ эха (57).

Одним из преимуществ метода спинового эха является возможность непосредственного измерения времени продольной T_1 и поперечной T_2 релаксаций из зависимостей интенсивности эха от интервала между соответствующими импульсами. Полученные результаты показывают, что в случае ЧМ эха к определению времен релаксации из полученных зависимостей следует подходить с осторожностью. Использование стимулированного ЧМ эха для определения времени продольной релаксации T_1 дополнительно усложняется его нетривиальными свойствами. В отличие от двухимпульсного, стимулированное ЧМ эхо наблюдалось только при сравнительно малом ДСЧ ^{37, 42}. Например, в $MnCO_3$ стимулированное ЧМ эхо наблюдалось лишь в диапазоне 615—630 МГц при $\omega_{n0}/2\pi = 640$ МГц, в то время как двухимпульсное эхо максимально в области 580—620 МГц.

В заключение этого раздела приведем два экспериментальных результата, связанных с захватом частоты прецессии ядерных спинов РЧ полем.

В работе ³² было обнаружено усиление амплитуды двухимпульсного ЧМ эха при подаче предимпульса, мощность которого существенно больше мощности возбуждающих РЧ импульсов. Этот эффект наблюдался в MnO в условиях сильного уширения линии ЯМР. При этом мощность РЧ импульсов была такова, что для большинства изохромат не выполнялись условия линейности траекторий их движения во время импульса (25). По-видимому, под действием предимпульса в рассматриваемом эксперименте осуществляется захват спиновой системы РЧ полем, в результате которого частоты прецессии спинов подстраивались к частоте предимпульса, уменьшалось неоднородное уширение линии ЯМР и улучшались условия формирования сигнала эха. Процессы захвата спиновой системы РЧ полем исследовались ранее непрерывными методами ^{20, 50}. Были также проведены эксперименты ³⁸, в которых было показано, что влияние предимпульса увеличивается, если его частота несколько выше частоты возбуждающих импульсов. При этом происходит более эффективное сужение линии ЯМР.

Другим экспериментальным эффектом, также связанным с подстройкой частоты прецессии спинов на частоту РЧ импульса, явился обнаруженный в работе ³⁷ эффект захватного эха. Захватным был назван сигнал эха, который образуется на частоте возбуждающих РЧ импульсов, отличной от частоты невозмущенной линии ЯМР. Причем разность частот ω_n и $\omega_{рч}$, при которой возникает сигнал захватного эха, зависит от мощности РЧ импульсов. Исследования этого явления показали, что под действием РЧ импульса частота прецессии спинов, образующих сигнал эха, сдвигается от ω_n до $\omega_{рч}$, т. е. осуществляется захват спиновой системы. Хотя механизм формирования захватного эха до настоящего времени не выяснен, зависимость частоты эха от амплитуды первого РЧ импульса позволяет сделать вывод, что спины под действием РЧ поля двигаются по траекториям, близким к аperiодической траектории (см. рис. 2, в).

Совокупность перечисленных экспериментальных результатов качественно, а иногда и количественно подтверждает теорию движения ядерной намагниченности в спиновых системах с ДСЧ под действием резонансного РЧ поля. Более того, они хорошо согласуются с теорией механизма формирования частотного эха.

В заключительной части настоящего обзора кратко остановимся на особенностях импульсных откликов спиновых систем с малым ДСЧ, а также особенностях эффекта ДСЧ для ядер, расположенных в доменных границах магнитных кристаллов.

9. Спиновые системы с малым динамическим сдвигом частоты ЯМР

Выше мы привели основные экспериментальные результаты, полученные при исследовании ядерных спиновых систем с большим ДСЧ ЯМР, когда величина ДСЧ значительно превышает ширину линии ЯМР ($\omega_p \gg 1/T_2^*$). Теоретическое рассмотрение, приведенное ранее, также применимо лишь в случае большого ДСЧ. Дело в том, что уравнения (13) применимы при условии, что ядерные спины прецессируют с одинаковой фазой на расстояниях порядка радиуса сул-накамуровского взаимодействия. Анализ показывает, что в случае большого ДСЧ ЯМР это условие заведомо выполняется⁷⁶. В противоположном случае малого ДСЧ ($\omega_p \approx 1/T_2^*$) можно ожидать, что

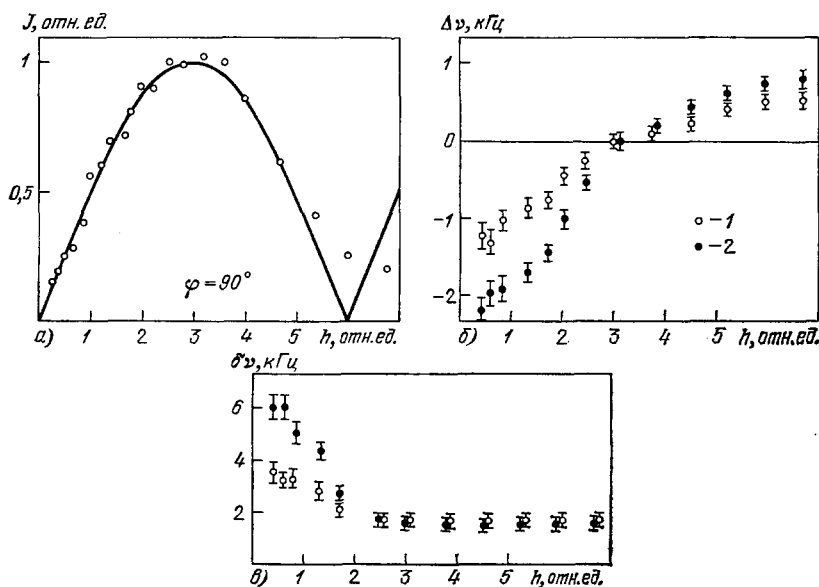


Рис. 18. Зависимость характеристик сигнала свободной индукции от амплитуды РЧ поля в FeVO_3 ⁴⁶.

а) Зависимость амплитуды сигнала индукции при $T = 4,2$ К; б) зависимость сдвига частоты $\Delta\nu$ сигнала индукции при $T = 4,2$ К (1) и $T = 2,0$ К (2); в) зависимость уширения линии ЯМР при тех же температурах.

расфазировка поперечной ядерной намагниченности приведет к разрушению эффекта ДСЧ *). Исследования ЯМР в условиях малого ДСЧ интересны в целях выяснения характера перехода от динамики обычной парамагнитной ядерной системы к динамике связанной ядерно-электронной системы с ДСЧ ЯМР.

В работе⁴⁶ приведены результаты исследования свойств двухимпульсного спинового эха и сигнала свободной индукции ядер Fe^{57} в слабоферромагнитном FeVO_3 при температурах $T = 2-4,2$ К, когда ожидаемая величина ДСЧ ($\omega_p \sim 5/T$ кГц) порядка величины неоднородного уширения линии ЯМР **).

Непосредственные измерения частоты сигнала свободной индукции (рис. 18, б), а также температурной зависимости частоты ЯМР показали, что

*) В работе⁷⁷ сделана попытка количественного учета влияния ДСЧ на микронеоднородное уширение для линии ЯМР, имеющей лоренцову форму. Однако результаты работы плохо согласуются с существующими экспериментальными результатами, что, по-видимому, связано с выбором формы уширения.

**) Эксперименты выполнены на импульсном спектрометре SXP-4-100 фирмы Брукер в Физической лаборатории Вихури университета г. Турку (Финляндия).

экспериментально наблюдаемая величина ДСЧ практически совпадает с расчетной *).

Одним из интересных экспериментальных результатов является зависимость ширины линии ЯМР (измеряемой по скорости спада сигнала свободной индукции) от угла отклонения ядерной намагниченности φ от равновесного направления (рис. 18, а, в). Оказалось, что с увеличением φ ширина линии ЯМР заметно уменьшается. Однако при $\varphi > 90^\circ$ ширина линии перестает зависеть от амплитуды РЧ поля. Величина максимального изменения ширины линии ЯМР $\Delta\nu_{\max}$ оказалась близка к величине ДСЧ и изменялась с температурой так же, как и ДСЧ ($\Delta\nu_{\max} \sim 1/T$). Дополнительные эксперименты показали, что значение $\Delta\nu_{\max}$ пропорционально величине проекции ядерной намагниченности на направление сверхтонкого поля, существующей в момент подачи РЧ импульса. Таким образом, экспериментально показано, что эффект ДСЧ в FeVO_3 приводит к заметному уширению линии ЯМР.

Интересно, что при малых амплитудах РЧ поля (в области аномального уширения линии ЯМР (см. рис. 18, в)) сигнал двухимпульсного спинового эха не наблюдается. Однако при малой задержке между РЧ импульсами в момент времени $t = 2\tau_{12}$ на сигнале индукции образуется особенность, величина которой максимальна, когда фазы РЧ импульсов различаются на 90° .

На основе анализа полученных результатов в работе ⁴⁶ сделан вывод, что обнаруженное уширение линии ЯМР является однородным, а особенность, возникающая на сигнале свободной индукции после второго импульса, аналогична так называемому «солид-эху», образуемому в спиновых системах с однородным уширением линии магнитного резонанса ⁷⁹.

10. Динамический сдвиг частоты ЯМР ядер, расположенных в доменных границах

Отметим, что большинство полученных до сих пор теоретических и экспериментальных результатов, описанных выше, относится к явлению ДСЧ для ядер, расположенных в доменах. Для ядерных спинов в доменных границах величина коэффициента усиления η обычно значительно больше, чем для ядер в доменах, и может достигать значений $\eta = 10^3 - 10^5$. По этой причине можно было ожидать, что эффект ДСЧ для ядер в границах особенно велик ^{19, 80, 81}.

Однако в этом случае ситуация значительно усложняется тем, что для ядер в доменных границах обычно существует значительный разброс по резонансной частоте и коэффициенту усиления, связанный с угловым распределением спинов в границе ⁸².

Другой особенностью рассматриваемых динамических эффектов является близость резонансных частот ядерных спинов и доменных границ. В этих условиях переменное магнитное поле, создаваемое электронной системой на ядрах доменной границы, будет отставать по фазе от внешнего воздействия, что также существенным образом скажется на характере динамических эффектов.

Экспериментальные исследования эффекта ДСЧ для ядер в доменных границах проведены при $T = 1,7$ К на спиновой системе ядер Mn^{55} в марганцевом феррите MnFe_2O_4 ^{39, 44, 83}.

Оказалось, что в этих условиях величина ДСЧ ЯМР $|\omega_p/2\pi| \geq 0,4 - 0,6$ МГц, причем знак эффекта ДСЧ противоположен знаку ДСЧ для ядер, расположенных в доменах слабоанизотропных антиферромагнетиков типа MnSO_3 . В данном случае при понижении температуры эффект ДСЧ ЯМР увеличивает частоту ЯМР исследуемых ядер ⁸³. Это говорит о том, что частот-

* В работе ⁷⁸ при $T = 4,2$ К измерена величина ДСЧ в FeVO_3 , обогащенном изотопом Fe^{57} до 85% (естественная концентрация 2,2%). Однако экспериментально полученное значение ДСЧ (~ 10 кГц) оказалось в несколько раз меньше расчетного.

ты доменных границ расположены ниже по частоте, чем частоты ядер Mn^{55} , расположенных в границах, что соответствует данным магнитных измерений⁸⁴.

Свойства спинового эха от ядер, расположенных в доменных границах $MnFe_2O_4$ и обладающих эффектом ДСЧ (так называемого «дополнительного» эха), существенно отличаются от свойств известных видов эха⁸⁵ (рис. 19). Целый ряд свойств (в частности, ширина эха, оптимальные условия наблюдения, зависимость времени появления от амплитуды РЧ импульсов, аномальные свойства стимулированного эха, нестабильность амплитуды эха и т. д.)

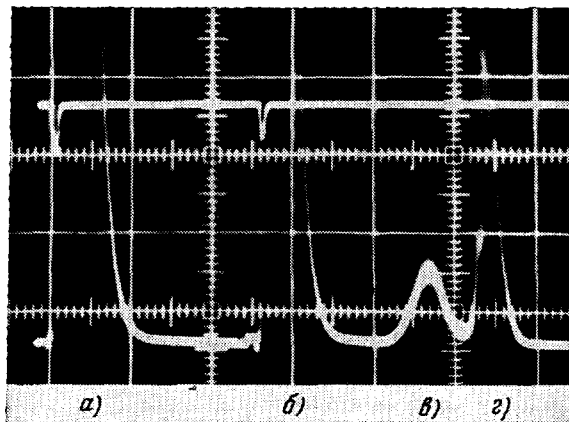


Рис. 19. Дополнительный (б) и основной (а) сигналы ядерного эха Mn^{55} в $MnFe_2O_4$ после двух возбуждающих РЧ импульсов. Верхний луч — сигнал с волномера, показывающий расположение РЧ импульсов. $\nu_{РЧ} = 585,7$ МГц, $\tau_{12} = 27$ мкс, $T = 1,7$ К.

в силу сложности математического описания эффекта достаточно полного объяснения еще не получил. Попытка качественного объяснения некоторых обнаруженных эффектов предпринята в работе⁸⁶.

Отметим, что недавно эффект ДСЧ для ядер в доменных границах был обнаружен также в феррите-гранате европия $Eu_3Fe_5O_{12}$ при исследовании свойств двухимпульсного эха ядер Eu^{151} ,⁴⁵.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом проведенных исследований магнитоупорядоченных кристаллов с ДСЧ ЯМР импульсными методами можно считать открытие и доказательство эффективности двух новых механизмов формирования эха — ЧМ эха, свойствам которого в основном и посвящен настоящей обзор, и параметрического эха²².

Существующая в настоящее время совокупность экспериментальных данных по ЧМ эху достаточно хорошо описывается на основе имеющихся теоретических представлений, хотя ряд результатов остается пока без объяснения. В частности, не получили теоретического объяснения свойства стимулированного эха и эффект захватного эха³⁷, ряд эффектов, связанных с временем появления эха^{60, 65}.

Продолжают интенсивно развиваться области исследования, связанные с возникновением эффекта ДСЧ в спиновых системах, а также с особенностями эффекта ДСЧ и импульсных откликов спиновой системы ядер, расположенных в доменной границе.

Таким образом, имеется определенный круг вопросов, для понимания которых требуется дальнейшее развитие теории ЯМР в условиях ДСЧ.

В заключение перечислим ряд интересных результатов, полученных при исследовании спиновых систем с ДСЧ, которые не вошли в наш обзор.

Был обнаружен ДСЧ ЯМР в антиферромагнетике с большой величиной щели в спектре АФМР MnF_2 вблизи спин-флопа⁸⁷.

Было показано, что спиновая система ядер с ДСЧ при воздействии РЧ поля на частотах, близких к резонансным, может находиться в двух состояниях, различающихся величиной m_z ⁸⁹.

Теоретически исследованы особенности эффекта ДСЧ в условиях совмещения частот ЯМР и ФМР. Показана эффективность нового механизма ядерной релаксации, названного авторами электронно-ядерной магнитной релаксацией⁹⁰.

Обнаружены особенности ЧМ механизма формирования эха при большой амплитуде РЧ импульсов ($\omega_1 \gg \omega_p$)⁹¹.

Наконец, хотелось бы заметить, что хотя в настоящее время эффекты с ДСЧ в ядерных системах изучены в сравнительно небольшом количестве объектов, переход к более низким температурам — тенденция, которая имеет место в современной физике — приведет к тому, что явление станет типичным в резонансе магнитных кристаллов. Кроме того, развитый подход может быть полезен для анализа и других систем, например, сверхтекучего He³⁹², в которых имеется нелинейность рассматриваемого типа.

Имеются также явления эха не спиновой природы, например, так называемое фононное или электроакустическое эхо⁹³, многие особенности которого могут быть описаны с помощью тех же методов, которые рассмотрены в данном обзоре.

Авторы признательны Л. Л. Буишвили, В. В. Дмитриеву, В. В. Москалеву, А. А. Петрову, А. В. Иванову за обсуждение рукописи и многочисленные полезные замечания.

Институт физических проблем АН СССР
Институт ядерных исследований АН СССР
Институт физики металлов УНЦ АН СССР,
Свердловск
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Завойский Е. К. — J. Phys. USSR, 1944, v. 8, p. 377.
2. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V. — Phys. Rev., 1946, v. 69, p. 37.
3. Bloch F., Hansen W. W., Packard M. — Ibid., p. 127.
4. Hahn E. L. — Ibid., 1950, v. 80, p. 580.
5. Poullis N. J., Hardemann G. E. — Physica, 1952, v. 18, p. 201; 1953, v. 19, p. 391.
6. Gossard A. C., Portis A. M. — Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 164.
7. Jaccarino V. — In: Magnetism. V. 2A — N.Y.; Lnd.: Academic Press, 1965. — P. 307.
8. Portis A. M., Lindquist R. H. — Ibid. — P. 357.
9. Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. — М.: Наука, 1969.
10. Петров М. П., Туров Е. А. — Appl. Spectr. Rev., 1971, v. 5 (2), p. 265.
11. Dorman E. — Festkörperprobleme, 1972, Bd. 12, S. 487.
12. Burch T. J., Budnik J. I. — Mag. Res. Rev., 1973, v. 2, p. 247.
13. Петров М. П. — В кн. Физика магнитных диэлектриков. — Л.: Наука, 1974. — С. 177.
14. Голенищев-Кутузов В. А. — В кн. Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978. — С. 98.
15. Туров Е. А., Кфуркин М. И. — Ibid. — С. 271.
16. Петров М. П., Чекарнев В. П., Паугурт А. П. — Ibid. — С. 289.
17. Буньков Ю. М., Думеш Б. С. — Ibid. — С. 310.
18. Тулин В. А. — ФНТ, 1979, т. 5, с. 965.
19. De Gennes P. G., Pinkus P. A., Hartmann-Boutron F., Winter J. M. — Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 1105.
20. Тулин В. А., Боровик-Романов А. С. — Письма ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 18.
Тулин В. А. — ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 831.
Minkiewicz V., Nakamura A. — Phys. Rev., 1966, v. 143, p. 361.
Lee K., Portis A. M., Witt L. S. — Ibid., 1963, v. 132, p. 144.
Minkiewicz V., Nakamura A. — Ibid., 1966, v. 143, p. 356.
Shaltiel D. — Ibid., 1966, v. 142, p. 300.

21. Heeger A. J., Portis A. M., Teaney D. T., Witt C. L.— Phys. Rev. Lett., 1961, v. 7, p. 308.
22. Буньков Ю. М.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 271.
Буньков Ю. М., Гладков С. О.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 2181.
23. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
24. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.
25. Боровик-Романов А. С.— В кн. Итоги науки. Физ.-матем. науки.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— Т. 4, с. 7.
26. Suhl H.— Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 606.
Nakamura T.— Progr. Theor. Phys., 1958, v. 20, p. 542.
27. Туров Е. А., Куркин М. И., Николаев В. В.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 283.
28. Вережагина А. П., Москалев В. В.— В кн. Ядерный магнитный резонанс.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974.— Вып. 5, с. 38.
29. Куркин М. И., Николаев В. В.— ФММ, 1974, т. 38, с. 957.
30. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение.— Новосибирск: Наука, 1976.
31. Gould R. W.— Phys. Lett. Ser. A, 1969, v. 29, p. 347.
32. Richards P. M., Christensen C. R., Guenther B. D., Daniel A. C.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 2216.
Christensen C. R., Guenther B. D., Daniel A. C.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, v. 14, p. 1185.
33. Петров М. П., Смоленский Г. А., Петров А. А., Степанов С. И.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 184.
34. Петров А. А. Автореферат канд. диссертации.— Л.: ФТИ АН СССР, 1975.
35. Зельдович С. А., Кессель А. Р.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 3137.
36. Чекмарев В. П., Петров М. П.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 377.
37. Буньков Ю. М., Думеш Б. С.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1161.
38. Думеш Б. С. Автореферат канд. диссертации.— М.: ИФП АН СССР, 1975.
39. Чекмарев В. П. Автореферат канд. диссертации.— Л.: ФТИ АН СССР, 1978.
40. Буньков Ю. М. Автореферат канд. диссертации.— М.: ИФП АН СССР, 1979.
41. Думеш Б. С.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 511.
42. Петров А. А., Петров М. П., Смоленский Г. А., Сырников П. П.— Ibid., с. 514.
43. Думеш Б. С.— Ibid., 1976, т. 23, с. 17.
44. Чекмарев В. П., Петров М. П., Петров А. А., Куликов В. В.— Ibid., 1977, т. 25, с. 181.
45. Белотцкий В. И., Чекмарев В. П.— В кн. Радиоспектроскопия.— Пермь, 1980.— С. 36.
46. Буньков Ю. М., Пунккинен М., Юлинен Е. Е.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1170.
47. Погорелый А. М., Котов В. В.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 2200.
48. Welsh L. V.— Phys. Rev., 1967, v. 156, с. 370.
49. Боровик-Романов А. С., Крейнс Н. М., Прозорова Л. А.— ЖЭТФ, 1970, т. 45, с. 64.
50. Тулин В. А.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1265.
51. Heeger A. J., Teaney D. T.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 846.
52. Ince W. J.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 574.
53. Андрияшко А. Н., Прозорова Л. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 74, с. 1527.
54. Мандель В. С., Воронков В. Д., Громзин Д. Е.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 993.
55. King A. R., Jaccarino V., Rezende S. M.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 553.
56. Великов Л. В., Прохоров А. С., Рудашевский Е. Г., Селезнев В. Н.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 1847.
57. Osheroff D. D., Corruccini L. R.— Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 51, p. 447.
58. Ahonen A. I., Krusius M., Paalanen M. A.— J. Low Temp. Phys., 1976, v. 25, p. 421.
59. Avenel O., Berglund P., Bernier M., Delrieu J. M.— In: Proc. of the 19th Congress AMPERE.— Heidelberg, 1976.— P. 123.
60. Borovik-Romanov A. S., Dumesh B. S.— In: Proc. of the 17th Congress AMPERE.— Amsterdam: North-Holland, 1973.— P. 470.
61. Буньков Ю. М., Лутовинов В. С., Монахов А. А.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, p. 1449.
62. Pfeifer H.— Ann. d. Phys., 1955, v. 17, p. 23.
63. Borovik-Romanov A. S., Bunkov Yu. M., Dumesh B. S., Tulin V. A.— In: Proc. of the 18th Congress AMPERE.— Nottingham, 1974.— P. 5.
64. Куркин М. И., Туров Е. А.— ФММ, 1975, т. 40, с. 714.
65. Петров А. А., Петров М. П., Чекмарев В. П.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2640.

66. Буньков Ю. М., Думеш Б. С., Куркин М. И.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 216.
67. Bloom E. L.— Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 1105.
Stearns V. M.— AIP Conf. Proc., 1972, v. 10, p. 1644.
68. Чекмарев В. П., Куркин М. И., Голощапов С. И.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1675.
69. Чекмарев В. П., Куркин М. И.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1954.
70. Чекмарев В. П., Мамнишвили Г. И.— ФММ, 1981, т. 51, с. 685.
71. Куркин М. И., Сериков В. В.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1177.
72. Петров М. П., Паугурт А. П., Смоленский Г. А., Чижов М. К.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 1472.
Петров М. П., Москалев В. В., Смоленский Г. А.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 132.
Searle C. W., Davis J., Hirai A., Fukuda K.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1380.
73. Mims W. B.— Phys. Rev., 1966, v. 144, p. 499.
74. Чекмарев В. П., Петров М. П., Петров А. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1822.
Петров М. П., Чекмарев В. П., Петров А. А.— Physica, Ser. B, 1977, v. 86, p. 1305.
75. Буньков Ю. М., Дмитриев В. В.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 2363.
76. Куркин М. И. Автореферат докт. диссертации.— Свердловск, ИФМ УНЦ АН СССР, 1979.
77. Цифринович В. И., Краснов И. В.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1760.
78. Петров М. П., Когнеев V. R.— In: Proc. of the 20th Congress AMPERE.— Tallin, 1978.— P. 357.
79. Mansfield P.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 137, p. 961.
80. Петров М. П., Москалев В. В.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2537.
81. Шамсутдинов М. А., Фарзтдинов М. М.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 3306.
82. Туров Е. А., Танкеев А. П., Куркин М. И.— ФММ, 1969, т. 28, с. 385; 1970, т. 29, с. 747.
83. Чекмарев В. П., Петров М. П., Петров А. А.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 1095.
84. Harrison S. E., Kriesman C. J., Pollack Q. Q.— Phys. Rev., 1958, v. 110, p. 844.
85. Чекмарев В. П., Петров М. П., Петров А. А.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 2641.
86. Чекмарев В. П., Белотицкий В. И., Мамнишвили Г. И.— ФТТ, 1982, т. 24, с. 222.
87. King A. R., Jaccarino V., Rezende S. M.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 553.
88. Думеш Б. С.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 167.
89. Куркин М. И.— Ibid., 1978, т. 28, с. 675.
90. Цифринович В. И., Игнатченко В. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 803.
91. Менабде М. Г.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 135.
92. Verrier M., Delrieu J. H.— Цит. в⁵⁹ сб.— p. 127.
93. Попов С. Н., Крайник Н. М.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 3022.
Кессель А. Р., Сафин И. А., Гольдман А. М.— Ibid., с. 3070.