

Ядерный магнитный резонанс . . . . .	595
Уравнения движения (597).	
Ширина резонансной линии . . . . .	603
Сужение линий вследствие движения ядер (604).	
Сверхтонкое расщепление . . . . .	606
Примеры: парамагнитные точечные дефекты (609). Сдвиг Найта (613).	
Ядерный квадрупольный резонанс . . . . .	614
Ферромагнитный резонанс . . . . .	615
Эффекты, связанные с формой образца при ферромагнитном резонансе (616).	
Спин-волновой резонанс (619).	
Антиферромагнитный резонанс . . . . .	621
Электронный парамагнитный резонанс . . . . .	624
Обменное сужение (624). Расщепление в нулевом поле (625).	
Резюме . . . . .	626
Задачи . . . . .	626
Литература . . . . .	783

*Замечание.* В этой главе обозначения  $B_a$  и  $B_0$  относятся к внешнему магнитному полю;  $B_i$  — сумма внешнего и размагничивающего полей. Например, для внешнего поля вдоль оси  $z$  мы пишем:  $B_a = B_0 \hat{z}$ . Читатели, предпочитающие систему СГС, могут представлять себе  $H$ , когда видят  $B$ , всюду, где в этой главе встречается это обозначение.

В этой главе мы рассмотрим динамические магнитные эффекты, связанные с наличием у электронов и ядер спинового момента количества движения. Применения магнитного спинового резонанса в физике твердого тела играют большую и важную роль. Для основных типов магнитного резонанса в научной литературе часто применяют сокращения, составленные из первых букв названия эффекта, а именно:

ЯМР — ядерный магнитный резонанс;

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс (электронный спиновый резонанс);

применяются также сокращения:

ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс;

ФР — ферромагнитный резонанс;

СВР — спин-волновой резонанс;

АФР — антиферромагнитный резонанс.

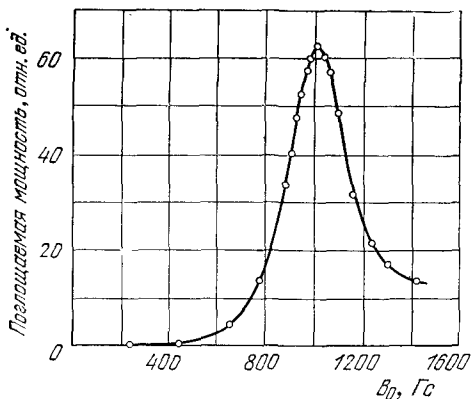


Рис. 17.1. Электронный спиновый резонанс в кристалле  $MnSO_4$  при  $298^\circ K$  на частоте  $2,75$  ГГц (зависимость поглощаемой мощности от величины постоянного магнитного поля). Из работы Завойского [1].

Первые эксперименты по магнитному резонансу в твердых телах были выполнены Завойским [1]. Он наблюдал при электронном спиновом резонансе сильное поглощение в некоторых парамагнитных солях (см. рис. 17.1). Эксперименты по спиновому резонансу на ядрах в жидкостях и твердых телах были впервые осуществлены Парселлом, Торри и Паундом [2] и Блохом, Хансенем и Паккардом [3].

В информации о твердых телах, которую можно извлечь из исследований методами магнитного резонанса, могут быть выделены, в частности, следующие группы сведений:

- 1) об электронной структуре отдельных дефектов, поскольку она влияет на тонкую структуру спектров поглощения;
- 2) о движении спинов или окружения (среды), поскольку оно влияет на ширину линий поглощения;
- 3) о внутренних магнитных полях, образуемых спином, поскольку они приводят к смещению резонансных линий;
- 4) о коллективных спиновых возбуждениях.

Представляется целесообразным начать с рассмотрения именно ядерного магнитного резонанса (ЯМР), что дает нам основу для более краткого обзора других резонансных экспериментов.

Отметим, однако, что ядерный магнитный резонанс оказался наиболее эффективным не в физике твердых тел, а в органической химии, где ядерный магнитный резонанс стал мощным средством идентификации сложных молекул и методом определения их структуры. Эти успехи были обусловлены исключительно высоким разрешением, достигнутым при изучении диамагнитных жидкостей.

В списке литературы к этой главе приведены монографии и работы, весьма полезные для получения дальнейшей информации по магнитному резонансу.

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Рассмотрим ядро, обладающее магнитным моментом  $\mu$  и моментом количества движения  $\hbar I$ . Эти моменты параллельны, и поэтому можно записать:

$$\mu = \gamma \hbar I, \quad (17.1)$$

где магнитомеханическое отношение  $\gamma$  — постоянная величина. Принято через  $I$  обозначать ядерный момент количества движения, измеренный в единицах  $\hbar$ . Энергия взаимодействия магнитного момента  $\mu$  с внешним магнитным полем  $B_a$

$$U = -\mu \cdot B_a; \quad (17.2)$$

если поле направлено вдоль оси  $z$ , т. е.  $B_a = B_0 \hat{z}$ , то

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z. \quad (17.3)$$

Разрешенные значения  $I_z$  таковы:  $m_l = I, I-1, \dots, -I$ ; следовательно, разрешенные значения энергии

$$U = -m_l \gamma \hbar B_0.$$

В магнитном поле ядро, у которого  $I=1/2$ , может находиться в одном из двух энергетических состояний, соответствующих

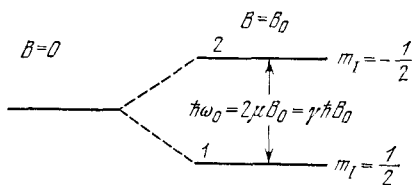


Рис. 17.2. Расщепление энергетических уровней ядра со спином  $I=1/2$  в постоянном магнитном поле  $B_0$ .

$m_l = \pm 1/2$  (см. рис. 17.2). Если разность энергий этих двух состояний приравнять  $\hbar\omega_0$ , то  $\hbar\omega_0 = \gamma \hbar B_0$  и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (17.4)$$

Это соотношение является основным условием магнитного резонансного поглощения.

В случае протона <sup>1)</sup>

$$\gamma = 2,675 \cdot 10^4 \text{ рад}/(\text{сек} \cdot \text{Гс}) = 2,675 \cdot 10^8 \text{ рад}/(\text{сек} \cdot \text{тесла});$$

следовательно, для частоты имеем:

$$\nu \text{ (МГц)} = 4,258 B_0 \text{ (кГц)} = 42,58 B_0 \text{ (тесла)}. \quad (17.4a)$$

<sup>1)</sup> Магнитный момент протона

$$\mu_p = 1,4106 \cdot 10^{-23} \text{ эрг/Гс} = 1,4106 \cdot 10^{-26} \text{ Дж/тесла}, \text{ и } \gamma \equiv 2\mu_p/\hbar.$$

Ядерный магнетон  $\mu_n = e\hbar/2M_p c$ , где  $M_p$  — масса протона. Численное значение ядерного магнетона

$$\mu_n = 5,0509 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Гс} = 5,0509 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/тесла},$$

так что  $\mu_p = 2,793\mu_n$ .

H <sup>1</sup> 1/2 <sup>+</sup> 99.98 2.792																	He <sup>3</sup> 1/2 <sup>+</sup> 10 <sup>-6</sup> -2.127						
Li <sup>7</sup> 3/2 92.57 3.256	Be <sup>9</sup> 3/2 100. -1.177											B <sup>11</sup> 3/2 81.17 2.688	C <sup>13</sup> 1/2 1.108 0.702	N <sup>14</sup> 1 99.64 0.404	O <sup>17</sup> 5/2 0.04 -1.893	F <sup>19</sup> 1/2 100. 2.627	Ne <sup>21</sup> 3/2 0.257 -0.662						
Na <sup>23</sup> 3/2 100. 2.216	Mg <sup>25</sup> 5/2 <sup>+</sup> 10.05 0.855	<i>Ядерный спин, в ед. ħ</i> <i>Распространенность изотопов, %</i> <i>Ядерный магнитный момент, в ед. ед./2M<sub>p</sub>c</i>																Al <sup>27</sup> 5/2 100. 3.639	Si <sup>29</sup> 1/2 4.70 0.555	P <sup>31</sup> 1/2 100. 1.131	S <sup>33</sup> 3/2 0.74 0.643	Cl <sup>35</sup> 3/2 75.4 0.821	Ar
K <sup>39</sup> 3/2 93.08 0.391	Ca <sup>43</sup> 7/2 0.13 -1.315	Sc <sup>45</sup> 7/2 4.749	Ti <sup>47</sup> 5/2 0.787	V <sup>51</sup> 7/2 ~100 5.139	Cr <sup>53</sup> 3/2 9.54 0.474	Mn <sup>55</sup> 5/2 100. 3.461	Fe <sup>57</sup> 1/2 2.245 0.090	Co <sup>59</sup> 7/2 100. 4.639	Ni <sup>61</sup> 3/2 1.25 0.746	Cu <sup>63</sup> 3/2 69.09 2.221	Zn <sup>67</sup> 5/2 4.12 0.874	Ga <sup>69</sup> 3/2 60.2 2.011	Ge <sup>73</sup> 9/2 7.61 0.877	As <sup>75</sup> 3/2 100. 1.435	Se <sup>77</sup> 1/2 7.50 0.533	Br <sup>79</sup> 3/2 50.57 2.099	Kr <sup>83</sup> 9/2 11.55 -0.967						
Rb <sup>85</sup> 5/2 72.8 1.348	Sr <sup>87</sup> 1/2 7.02 1.089	Y <sup>89</sup> 1/2 100. 0.137	Zr <sup>91</sup> 5/2 11.23 1.298	Nb <sup>93</sup> 9/2 100. 6.144	Mo <sup>95</sup> 5/2 15.78 0.910	Tc	Ru <sup>101</sup> 5/2 16.98 -0.69	Rh <sup>103</sup> 1/2 100. 0.088	Pd <sup>105</sup> 5/2 22.23 -0.57	Ag <sup>107</sup> 1/2 51.35 -0.113	Cd <sup>111</sup> 1/2 12.86 -0.592	In <sup>115</sup> 9/2 95.84 5.507	Sn <sup>119</sup> 1/2 8.68 -1.041	Sb <sup>121</sup> 5/2 57.25 3.342	Te <sup>125</sup> 1/2 7.03 -0.882	I <sup>127</sup> 100 2.794	Xe <sup>129</sup> 1/2 26.24 -0.773						
Cs <sup>133</sup> 7/2 100. 2.564	Ba <sup>137</sup> 3/2 11.32 0.931	La <sup>139</sup> 7/2 99.9 2.761	Hf <sup>177</sup> 7/2 18.39 0.61	Ta <sup>181</sup> 7/2 100. 2.340	W <sup>183</sup> 1/2 14.28 0.115	Re <sup>187</sup> 5/2 62.93 3.176	Os <sup>189</sup> 3/2 16.1 0.651	Ir <sup>193</sup> 3/2 61.5 0.17	Pt <sup>195</sup> 1/2 33.7 0.600	Au <sup>197</sup> 3/2 100. 0.144	Hg <sup>199</sup> 1/2 16.86 0.498	Tl <sup>205</sup> 1/2 70.48 1.612	Pb <sup>207</sup> 1/2 21.11 0.584	Bi <sup>209</sup> 9/2 100. 4.039	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ce <sup>141</sup> 7/2 — 0.16	Pr <sup>141</sup> 5/2 100 3.92	Nd <sup>143</sup> 7/2 12.20 -1.25	Pm	Sm <sup>147</sup> 7/2 15.07 -0.68	Eu <sup>153</sup> 5/2 52.23 1.521	Gd <sup>157</sup> 3/2 15.64 -0.34	Tb <sup>159</sup> 3/2 100. 1.52	Dy <sup>163</sup> 5/2 24.97 -0.53	Ho <sup>165</sup> 7/2 3.31	Er <sup>167</sup> 7/2 22.82 0.48	Tm <sup>169</sup> 1/2 100. -0.20	Yb <sup>173</sup> 5/2 16.08 -0.677	Lu <sup>175</sup> 7/2 97.40 2.9							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw							

Для каждого элемента приводятся наиболее распространенный изотоп с ненулевым ядерным спином (магнитный изотоп) [4].

Один тесла равен точно  $10^4$  Гс. Для спина электрона

$$\nu \text{ (ГГц)} = 2,80B_0 \text{ (кГц)} = 28,0B_0 \text{ (тесла)}. \quad (17.46)$$

Данные о ядрах элементов, представляющих интерес для явлений магнитного резонанса, приведены в табл. 17.1.

**Уравнения движения.** Изменение со временем момента количества движения системы равно, как известно, вращающему моменту, действующему на систему. Механический момент, действующий на магнитный момент  $\mu$  со стороны магнитного поля  $\mathbf{B}$ , равен векторному произведению  $\mu \times \mathbf{B}$ ; тогда уравнение движения для момента («гироскопическое уравнение») можно записать в виде

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mu \times \mathbf{B}_a \quad (17.5)$$

или

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu \times \mathbf{B}_a. \quad (17.6)$$

Ядерная намагниченность  $\mathbf{M}$  определяется как сумма  $\sum \mu_i$  по всем ядрам в единице объема. Если рассматривается система ядер одного изотопа и лишь они взаимодействуют с полем, то коэффициент  $\gamma$  для всех ядер одинаков и уравнение (17.6) можно переписать для  $\mathbf{M}$ :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a. \quad (17.7)$$

Поместим систему ядер в постоянное магнитное поле  $\mathbf{B}_a$ , направленное вдоль оси  $z$ , т. е.  $\mathbf{B}_a = B_0 \hat{z}$ . В состоянии теплового равновесия при температуре  $T$  для компонент намагниченности  $\mathbf{M}$  имеем:

$$M_x = 0, \quad M_y = 0, \quad M_z = M_0 = \chi_0 B_0 = CB_0/T, \quad (17.8)$$

где постоянная Кюри  $C = N\mu^2/3k_B$ , согласно определению этой постоянной (15.14). Намагниченность системы спинов с  $I = 1/2$  определяется разностью  $N_1 - N_2$  населенностей уровней 1 и 2, т. е. числами ядер на нижнем и верхнем разрешенных уровнях (см. рис. 17.2); следовательно,  $M_z = (N_1 - N_2)\mu$ , где  $N_1$  и  $N_2$  относятся к единице объема. Отношение населенностей при тепловом равновесии задается распределением Больцмана:

$$(N_2/N_1)_0 = \exp(-2\mu B_0/k_B T), \quad (17.9)$$

поскольку разность энергий в состояниях 1 и 2 равна как раз  $2\mu B_0$ . Величина намагниченности при равновесии определяется формулой (15.20),  $M = N\mu \text{th}(\mu B/k_B T)$ , где, однако,  $\mu$  — ядерный магнитный момент.

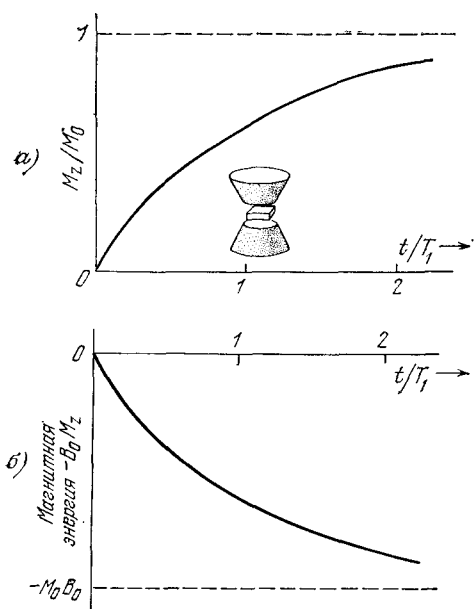


Рис. 17.3. а) Изменение намагниченности со временем при включении поля. В момент времени  $t = 0$  ненамагниченный образец с  $M_z(0) = 0$  помещается в постоянное магнитное поле  $B_0$ . Намагниченность возрастает со временем и достигает, наконец, нового равновесного значения  $M_0 = \chi_0 B_0$ . Этот эксперимент определяет величину  $T_1$  — время продольной релаксации. б) Изменение магнитной энергии системы со временем. В эксперименте, описанном в связи с рис. а, плотность магнитной энергии  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$  уменьшается по мере того, как возрастает спиновая населенность нижнего уровня. Асимптотическое значение, достигаемое при  $t \gg T_1$ , равно  $-M_0 B_0$ . Энергия перетекает из системы спинов в систему колебаний решетки.

ки, именно поэтому время релаксации  $T_1$  называют временем спин-решеточной релаксации.

Если величина  $M_z$  относится к неравновесному состоянию, то предположим, что она приближается к равновесному значению со «скоростью», пропорциональной отклонению  $M_z$  от равновесного значения  $M_0$ :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (17.10)$$

Введенную в этом уравнении величину  $T_1$  обычно называют *временем продольной релаксации* или *временем спин-решеточной релаксации*.

Если в начальный момент времени  $t = 0$  ненамагниченный образец помещен в магнитное поле  $B_0 \hat{z}$ , то его намагниченность будет увеличиваться от начального нулевого значения <sup>1)</sup>  $M_z = 0$  до конечного значения  $M_z = M_0$ . Проинтегрируем уравнение (17.10):

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1} \int_0^t dt, \quad (17.11)$$

<sup>1)</sup> Перед тем как включено магнитное поле и в момент включения поля в образце населенности уровней 1 и 2, т. е.  $N_1$  и  $N_2$ , равны между собой:  $N_1 = N_2$ , как это и должно быть при тепловом равновесии в нулевом магнитном поле. Для того, чтобы при включенном поле  $B_0$  установилось новое равновесное распределение, часть спинов должна, очевидно, перевернуться.

или

$$\ln \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1}; \quad M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (17.12)$$

Полученная зависимость иллюстрируется графиком на рис. 17.3, а. Магнитная энергия  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_a$  уменьшается по мере приближения  $M_z$  к новому равновесному значению (см. рис. 17.3, б). На рис. 17.4 схематически показаны типичные процессы, благодаря которым намагненность приближается к своему равновесному значению.

Сущность явления спин-решеточного взаимодействия парамагнитных ионов в кристалле состоит в том, что внутрикристаллическое электрическое поле модулируется фононами. Релаксация осуществляется в основном тремя процессами (см. рис. 17.4б): 1) прямым (испускание и поглощение фонона); 2) рамановским (рассеяние фонона); 3) орбаховским (рассеяние с участием дополнительного третьего уровня) [5]. Обстоятельный анализ явлений спин-решеточной релаксации в некоторых

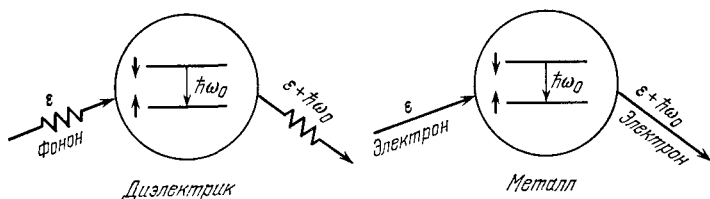


Рис. 17.4а. Схема важных процессов в диэлектрике и в металле, которые дают вклад в явление продольной релаксации намагненности. В диэлектрике, как показано на схеме, фонон на спиновой системе испытывает неупругое рассеяние, спиновая система переходит в состояние с меньшей энергией, при этом испускаемый фонон имеет энергию, на  $\hbar\omega_0$  большую, чем поглощенный. В металле, как видно из схемы, имеет место подобный же процесс неупругого рассеяния, но для электрона проводимости.

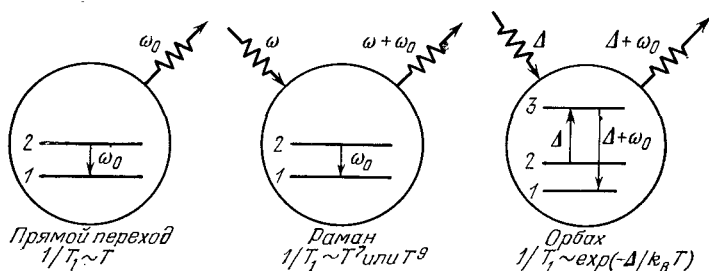


Рис. 17.4б. Схема процесса спиновой релаксации, отвечающей переходу  $2 \rightarrow 1$ . Слева — процесс, сопровождаемый испусканием фонона (прямой переход); в середине — процесс, связанный с рамановским рассеянием фонона; справа — процесс рассеяния фонона, протекающий в два этапа (по Орбаху). Тип температурной зависимости времени продольной релаксации  $T_1$  показан под схемой каждого из процессов.

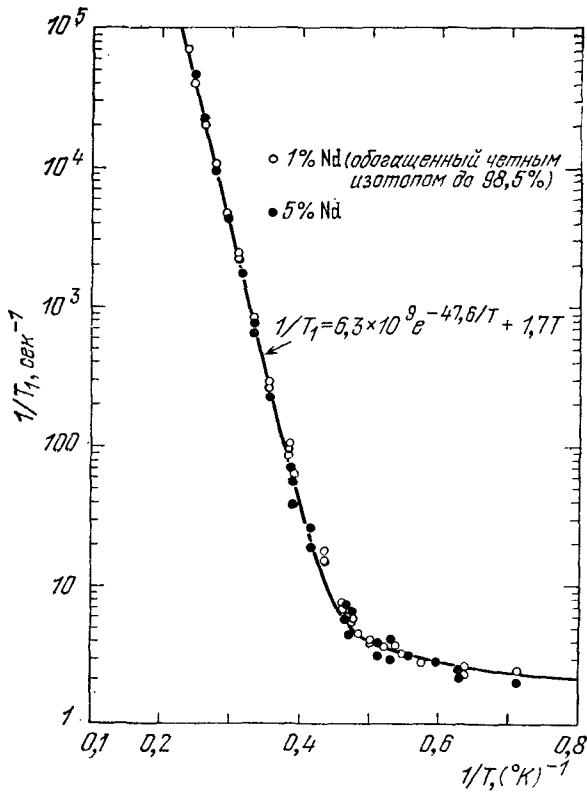


Рис. 17.5. Зависимость быстроты продольной релаксации  $1/T_1$  (в логарифмическом масштабе) от обратной температуры для кристалла двойного нитрата лантана — магния  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  с примесью неодима (1% Nd и 5% Nd). Эти результаты получены в интервале температур 1,4—4,3°К Скоттом и Джеффрисом. Результаты убедительно указывают на процесс Орбаха при относительно высоких температурах и на прямой однофононный процесс при низкой температуре. Частота  $\nu = 9,37$  ГГц, магнитное поле  $B = 2,48$  кГс. Кривую можно описать аналитически:  $1/T_1 = 6,3 \cdot 10^9 e^{-47,6/T} + 1,7 T$ .

солях редкоземельных элементов при гелиевых температурах был выполнен в работе Скотта и Джеффриса [6]; они, в частности, рассмотрели аргументы, свидетельствующие в пользу каждого из перечисленных выше трех процессов, и дали полезный список литературы по парамагнитной релаксации. В качестве примера на рис. 17.5 приведен один из результатов работы [6].

Приняв во внимание (17.10), уравнение движения (17.7) для  $z$ -компоненты намагниченности можно записать в виде:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (17.13a)$$



где  $(M_0 - M_z)/T_1$  — дополнительный член уравнения, появляющийся из-за наличия взаимодействий, не связанных с магнитным полем  $\mathbf{B}_a$ . Таким образом, помимо прецессии вокруг магнитного поля, вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  будет релаксировать, приближаясь к равновесному значению  $M_0$ .

Если в постоянном магнитном поле  $B_0\hat{z}$  поперечная компонента намагниченности  $M_x$  не равна нулю, то со временем она (так же как и  $M_y$ ) будет спадать до нуля. Процесс спадания до нуля поперечных компонент  $\mathbf{M}$ , т. е.  $M_x$  и  $M_y$ , которые в начальный момент могут оказаться не равными нулю, обусловлен требованием равенства их нулю в состоянии теплового равновесия. Чтобы учесть эту поперечную релаксацию, в уравнениях движения для  $M_x$  и  $M_y$  следует ввести дополнительные члены, в простейшем случае пропорциональные соответственно величинам  $M_x$  и  $M_y$ :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (17.136)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_y - \frac{M_y}{T_2}, \quad (17.13B)$$

где  $T_2$  — так называемое *время поперечной релаксации*. Магнитная энергия  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_a$  не изменяется при изменении значений компонент  $M_x$  и  $M_y$  (если поле  $\mathbf{B}_a$  направлено вдоль  $\hat{z}$ ). Поскольку процессы релаксации  $M_x$  и  $M_y$  не связаны с возникновением потоков энергии из спиновой системы, то условия, определяющие  $T_2$ , могут быть менее жесткими, чем определяющие  $T_1$ . В некоторых случаях времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  почти одинаковы, но бывают и ситуации, когда  $T_1 \gg T_2$ ; это зависит от конкретных свойств и особенностей системы и от условий, в которых она находится.

Время поперечной релаксации  $T_2$  служит мерой того времени, в течение которого индивидуальные моменты, дающие вклад в компоненты  $M_x$  и  $M_y$ , остаются в фазе друг с другом. Поскольку локальные магнитные поля, действующие на различные спины, тоже различны, то вызываемое ими прецессионное движение спинов будет происходить с различными частотами прецессии. Если первоначально все спины были в фазе, то с течением времени распределение фаз будет становиться все более случайным (хаотическим), а величины  $M_x$  и  $M_y$  будут стремиться к нулю. Поэтому величину  $T_2$  можно было бы называть также временем дефазировки.

Система уравнений (17.13) называется *уравнениями Блоха*. Эти уравнения не симметричны относительно  $x$ ,  $y$  и  $z$ , поскольку мы с самого начала выбрали для постоянного внешнего поля  $\mathbf{B}_a$ , действующего на спиновую систему, направление вдоль  $\hat{z}$ . В экспериментах по магнитному резонансу переменное поле обычно накладывается вдоль оси  $\hat{x}$  (или  $\hat{y}$ ). Нам наиболее интересны

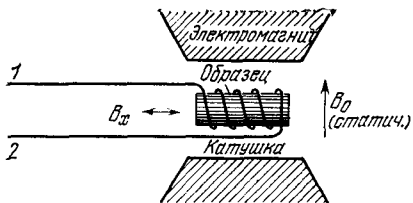


Рис. 17.6. Схема эксперимента по магнитному резонансу. Выводы 1, 2 катушки, охватывающей образец (помещенный в поле электромагнита), ведут к источнику переменного радиочастотного поля и в измерительное устройство, позволяющее определять полную индуктивность и потери (поглощение).

явления, связанные с изменениями намагниченности, которые обусловлены совместным действием постоянного магнитного и переменного электромагнитного полей (см., например, схему на рис. 17.6). Уравнения Блоха выглядят весьма естественными, но они не точны, поскольку не описывают всех спиновых явлений, особенно в твердых телах.

Определим частоту свободной прецессии спиновой системы в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_a = B_0 \hat{z}$ ; пусть  $M_z = M_0$ . В этом случае уравнения Блоха примут следующий вид:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}; \quad \frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (17.14)$$

Мы ищем решения для затухающих колебаний и поэтому предполагаем, что их можно взять в форме

$$M_x = m \cos \omega t \cdot e^{-t/T'}, \quad M_y = -m \sin \omega t \cdot e^{-t/T'}. \quad (17.15)$$

Подставляя (17.15) в (17.14), получим:

$$-\omega \sin \omega t - \frac{1}{T'} \cos \omega t = -\gamma B_0 \sin \omega t - \frac{1}{T_2} \cos \omega t, \quad (17.16)$$

и, следовательно, свободная прецессия будет характеризоваться соотношениями

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad T' = T_2. \quad (17.17)$$

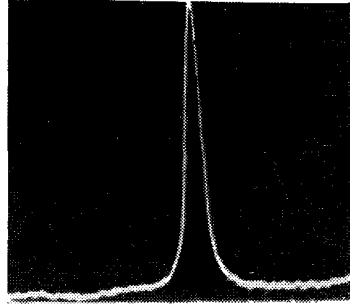
Такое движение подобно движению затухающего гармонического осциллятора (двумерного). Из этой аналогии естественно следует, что в спиновой системе будет иметь место резонансное поглощение энергии внешнего переменного поля, когда его частота будет близка к частоте  $\omega_0 = \gamma B_0$ , а ширина частотного интервала  $\Delta\omega$ , внутри которого система будет реагировать на внешнее переменное поле, оказывается связанной с  $T_2$ , а именно:  $\Delta\omega \approx 1/T_2$ .

На рис. 17.7 показана экспериментальная кривая резонансного поглощения на системе протонов воды.

Уравнения Блоха дают также возможность определить величину поглощаемой мощности; решим их для случая вращающегося в плоскости  $xy$  магнитного поля амплитуды  $B_1$ :

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = -B_1 \sin \omega t. \quad (17.18)$$

Рис. 17.7. Экспериментальная резонансная кривая для протонов в воде. (E. L. Hahn.)



Расчет, выполненный тривиальным путем, даст для поглощаемой мощности выражение

$$(СГС) \quad P(\omega) = \frac{\omega \gamma M_z T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1^2. \quad (17.19)$$

Заметим, что полуширина резонансной линии, отвечающая половине высоты максимума поглощаемой мощности, равна

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2. \quad (17.20)$$

В стационарном состоянии энергии переменного поля, поглощаемая системой ядер твердого тела, обычно полностью переходит в энергию колебаний кристаллической решетки.

### ШИРИНА РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Чаще всего важнейшей причиной уширения резонансной линии является магнитное дипольное взаимодействие в жесткой решетке магнитных диполей. Магнитное поле  $\Delta\mathbf{B}$ , действующее на данный (первый) диполь  $\boldsymbol{\mu}_1$  со стороны другого диполя  $\boldsymbol{\mu}_2$ , находящегося на расстоянии  $r_{12}$  от первого, в соответствии с фундаментальным результатом магнитостатики можно записать в виде

$$(СГС) \quad \Delta\mathbf{B} = \frac{3(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\mu}_2 r_{12}^2}{r_{12}^5}. \quad (17.21)$$

Оценим это взаимодействие по порядку величины; будем далее вместо  $\Delta\mathbf{B}$  писать  $B_i$ . Итак, имеем:

$$(СГС) \quad B_i \approx \mu/r^3. \quad (17.22)$$

Сильная зависимость от  $r$  дает основания предполагать, что доминирующим в этом взаимодействии будет взаимодействие между ближайшими соседями; иначе говоря,

$$(СГС) \quad B_i \approx \mu/a^3, \quad (17.23)$$

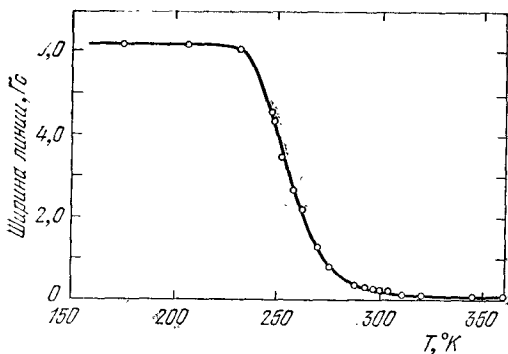


Рис. 17.8. Зависимость ширины линии ЯМР на ядрах  $\text{Li}^7$  в металлическом литии от температуры, обусловленная диффузией. При низких температурах ширина согласуется с теоретическим значением для жесткой решетки. По мере возрастания температуры скорость диффузии увеличивается и ширина линии уменьшается.

Резкое уменьшение ширины линии выше  $T = 230^\circ\text{K}$  не является результатом фазового перехода в металле; это вызвано тем, что время диффузионных перескоков  $\tau$  становится меньше  $1/\gamma B_i$ . Таким образом, эксперимент дает возможность непосредственно определять время, требующееся атому для перехода из одного узла в другой. (Из работы Гутовского и Макгарви [8].)

где  $a$  — расстояние между ближайшими соседями. Этот результат дает нам меру ширины линии спинового резонансного поглощения, если считать, что спины соседей ориентированы случайным образом. Например, для протонов, находящихся на расстоянии  $2 \text{ \AA}$ , получим:

$$B_i \approx \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3}{8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} \approx 2 \text{ Гс} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ тесла}. \quad (17.24)$$

Чтобы перейти к системе СИ в выражениях (17.21) — (17.23), следует правые части умножить на  $\mu_0/4\pi$ .

**Сужение линий вследствие движения ядер.** Экспериментально установлено, что ширина линии уменьшается, если ядра находятся в быстром движении относительно друг друга. Иллюстрацией этого эффекта в твердых телах может служить изучение ЯМР в металлическом литии, результаты которого приведены на рис. 17.8. Диффузия атомов в твердом теле напоминает процесс случайных блужданий, когда атом перескакивает из одного узла решетки в другой<sup>1)</sup>. Время жизни атома в данном узле можно характеризовать неким средним временем  $\tau$ , уменьшающимся с ростом температуры. В жидкостях влияние движения на ширину линии обычно даже более заметно, чем в твердых телах, поскольку в жидкостях атомы более подвижны. Ширина линии протонного резонанса в воде составляет всего лишь  $10^{-5}$  от ширины, ожидаемой от молекул замороженной воды.

<sup>1)</sup> Детальное исследование времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  в щелочных металлах было проведено Холкомбом и Норбергом [7]. Явления диффузии рассматриваются нами ниже в гл. 19.

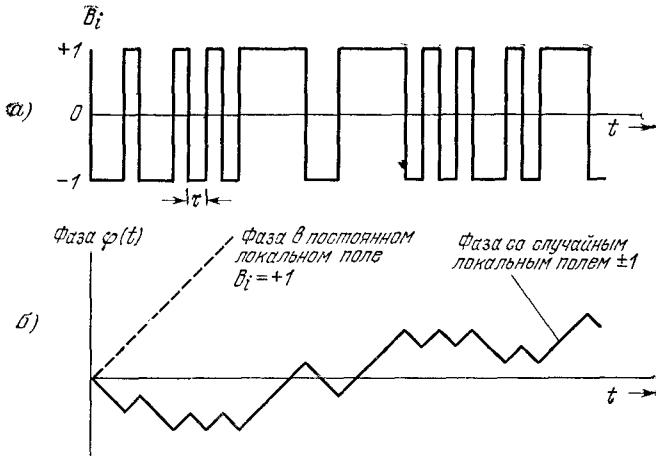


Рис. 17.9. Схема, иллюстрирующая процесс дефазировки спина. Спин изменяет фазу в результате конечного числа скачков, происходящих в среднем через интервалы времени, равные  $\tau$ , когда в узлах локальные поля принимают значения  $\pm 1$ . Фаза спина в постоянном локальном поле показана штриховой линией. Степень дефазировки измеряется относительно фазы спина в постоянном внешнем поле  $B_0$ .

Влиянию движения ядер на время поперечной релаксации  $T_2$  и на ширину линии можно дать весьма простое объяснение. Из уравнений Блоха мы знаем, что величина  $T_2$  служит мерой среднего времени, в течение которого фаза индивидуального спина изменяется на один радиан вследствие локального возмущения напряженности магнитного поля. Обозначим через  $(\Delta\omega)_0 \approx \gamma B_i$  локальное изменение частоты, вызванное возмущением  $B_i$  в жесткой решетке. Источником локального поля может быть дипольное взаимодействие с другими спинами. Если атомы находятся в быстром относительном движении, то локальное поле  $B_i$ , действующее на данный спин, будет испытывать быстрые флуктуации во времени. Предположим, что величина локального поля в среднем в течение интервала времени  $\tau$  равна  $+B_i$ , а затем изменяется и становится равной  $-B_i$  (см. рис. 17.9). Такое случайное изменение может быть вызвано относительным движением других атомов, в результате чего изменится угол между  $\mu$  и  $r$  [см. выражение (17.21)]. В течение времени  $\tau$  спин будет прецессировать под иным углом, чем раньше, и его дополнительный фазовый угол (относительно фазового угла стационарной прецессии во внешнем поле  $B_0$ ) составит  $\delta\varphi = \pm \gamma B_i \tau$ . Эффект сужения линий возникает в течение короткого интервала времени  $\tau$ , соответствующего  $\delta\varphi \ll 1$ . Однако по прошествии  $n$  интервалов времени длительностью  $\tau$  средний квадрат угла «дефазировки» в поле  $B_0$  достигнет величины

$$\langle \varphi^2 \rangle = n (\delta\varphi)^2 = n \gamma^2 B_i^2 \tau^2. \quad (17.25)$$

Здесь имеет место прямая аналогия с процессом случайных блужданий, для которого средний квадрат смещения из начального положения после  $n$  шагов средней длиной  $l$  в случайных направлениях оказывается равным  $\langle r^2 \rangle = nl^2$ .

Среднее число шагов, необходимое для того, чтобы дефазировка спина достигла одного радиана, равно  $n = 1/\gamma^2 B_i^2 \tau^2$ . Спины, угол дефазировки которых значительно превышает один радиан, не дают вклада в сигнал поглощения. На число шагов  $n$  требуется время  $T_2$ :

$$T_2 = n\tau = 1/\gamma^2 B_i^2 \tau. \quad (17.26)$$

Этот результат совсем иной, чем полученный в случае жесткой решетки:  $T_2 \approx 1/\gamma B_i$ . Из формулы (17.26) следует, что ширина линии, обусловленная быстрым движением с характеристическим временем  $\tau$ , равна

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\gamma B_i)^2 \tau, \quad (17.27)$$

или

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\Delta\omega)_0^2 \tau, \quad (17.28)$$

где  $(\Delta\omega)_0$  — ширина линии в случае жесткой решетки.

В изложенных соображениях содержится предположение о том, что  $(\Delta\omega)_0 \tau \ll 1$ , ибо в противном случае не выполнялось бы условие  $\delta\phi \ll 1$ . Таким образом,  $\Delta\omega \ll (\Delta\omega)_0$ . Чем меньше интервал времени  $\tau$ , тем уже резонансная линия! Этот удивительный факт известен под названием *эффекта сужения линии вследствие движения*<sup>1)</sup>.

Время вращательной релаксации молекул воды при комнатной температуре известно из измерений диэлектрической проницаемости и составляет величину порядка  $10^{-10}$  сек. В этом случае, если  $(\Delta\omega)_0 \approx 10^5$  сек<sup>-1</sup>, то  $(\Delta\omega)_0 \tau \approx 10^{-5}$  и  $\Delta\omega \approx (\Delta\omega)_0^2 \tau \approx 1$  сек<sup>-1</sup>. Следовательно, эффект сужения линии при протонном резонансе порядка  $10^{-5}$  статической ширины.

## СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Сверхтонким взаимодействием называют взаимодействие между магнитным моментом ядра и магнитным моментом электрона.

<sup>1)</sup> Физические идеи трактовки этого эффекта принадлежат Бломбергену, Парселлу и Паунду [9]. Их результаты существенно отличны от результатов теории ширины линий оптического спектра, в которой *интенсивные* столкновения между атомами (например, имеющие место при разрядах в газах), характеризующие малыми временами  $\tau$ , ведут к уширению линий. В проблемах, связанных со спином ядра, столкновения мало существенны. В большинстве оптических проблем столкновения атомов столь интенсивны, что фаза колебаний оказывается полностью нарушенной. В ядерном резонансе фаза при столкновениях может изменяться очень плавно, хотя частота при этом может изменяться скачком от одного значения до другого близлежащего.

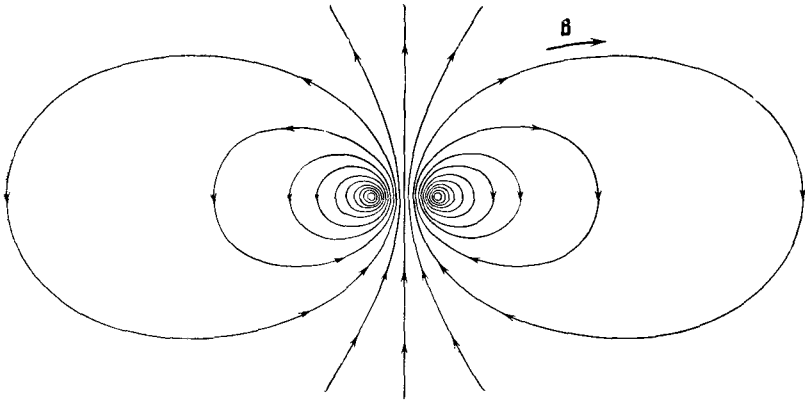


Рис. 17.10. Магнитное поле  $\mathbf{B}$ , создаваемое зарядом, движущимся по круговой контуре. Контактная часть сверхтонкого взаимодействия с ядерным магнитным моментом возникает в области пространства внутри или вблизи контура с током. Поле вне контура, если его усреднить по сферическим слоям, дает нуль. Таким образом, для  $s$ -электрона ( $L = 0$ ) только контактная часть дает вклад во взаимодействие.

Наблюдателю, связанному с ядром, это взаимодействие представляется обусловленным магнитным полем, создаваемым движением электрона вокруг ядра. Если электрон находится в состоянии, которое характеризуется конечным орбитальным моментом количества движения, создаваемым вращением электрона вокруг ядра, то этому вращению отвечает электронный ток вокруг ядра. Но даже если электрон вблизи ядра находится в состоянии с нулевым орбитальным моментом количества движения, то существует ток, связанный со спиновым моментом количества движения, и этот ток является причиной *контактного сверхтонкого взаимодействия*, которое имеет особо важное значение для исследований твердых тел. Происхождение этого контактного взаимодействия легко понять, исходя из приводимых ниже качественных физических соображений (мы будем пользоваться системой единиц СГС).

Один из результатов теории электрона, предложенной Дираком, состоит в том, что магнитный момент электрона  $\mu_B = e\hbar/2mc$ , и этот момент является следствием вращения электрона со скоростью  $c$ , создающего кольцевой ток, причем радиус контура приближенно равен комптоновской длине волны электрона  $\lambda_e = \hbar/mc \sim 10^{-11}$  см. Для тока в этом кольцевом контуре имеем:

$$I \sim e \times (\text{число оборотов в единицу времени}) \sim \frac{ec}{\lambda_e}, \quad (17.29)$$

и создаваемое им магнитное поле (см. рис. 17.10) таково:

$$(\text{СГС}) \quad B \sim \frac{I}{\lambda_e c} \sim \frac{e}{\lambda_e^2}. \quad (17.30)$$

Вероятность того, что наблюдатель, связанный с ядром, находится внутри электрона (т. е. внутри сферы объемом  $\lambda_e^3$ ), равна

$$P \approx |\psi(0)|^2 \lambda_e^3; \quad (17.31)$$

здесь  $\psi(0)$  — значение волновой функции электрона на ядре. Итак, для среднего значения магнитного поля на ядре имеем:

$$\bar{B} \approx e |\psi(0)|^2 \lambda_e \approx \mu_B |\psi(0)|^2, \quad (17.32)$$

где  $\mu_B = e\hbar/2mc = 1/2 e \lambda_e$  — магнетон Бора. Контактная часть энергии сверхтонкого взаимодействия

$$U = -\mu_I \cdot \bar{B} \approx -\mu_I \cdot \mu_B |\psi(0)|^2 \approx \gamma \hbar \mu_B |\psi(0)|^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (17.33)$$

где  $I$  — спин ядра в единицах  $\hbar$ .

Контактное взаимодействие в атоме можно, таким образом, записать в форме

$$U = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (17.34)$$

Величина константы сверхтонкого взаимодействия ( $a$ ) для основного состояния некоторых свободных атомов:

Ядро	H <sup>1</sup>	Li <sup>7</sup>	Na <sup>23</sup>	K <sup>39</sup>	K <sup>41</sup>
Спин $I$	1/2	3/2	3/2	3/2	3/2
$a$ , Гс	507	144	310	83	85
$a$ , МГц	1420	402	886	231	127

Выражать значения  $a$  в гауссах удобно, поскольку  $a$  всегда относится к электронному спину.

В сильном магнитном поле схема энергетических уровней свободного атома или иона изменяется в основном за счет обычного зеемановского расщепления электронных уровней; сверхтонкое взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению. Энергию этого взаимодействия при наличии сильных полей можно записать в виде  $U' \approx a m_S m_I$ , где  $m_S$  и  $m_I$  — магнитные квантовые числа. На рис. 17.11 изображены четыре уровня; двум электронным переходам  $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  ( $1 \rightleftharpoons 4$  и  $2 \rightleftharpoons 3$ ) отвечают частоты  $\omega = \gamma B_0 \pm a/2\hbar$ . Ядерные переходы не показаны; для них  $\Delta m_S = 0$ , так что  $\omega_{\text{явл}} = a/2\hbar$ . Частота, отвечающая ядерному переходу  $1 \rightarrow 2$ , та же, что и для перехода  $3 \rightarrow 4$ .

Сверхтонкое взаимодействие в атоме приводит к расщеплению энергетического уровня основного состояния. Например, для водорода оно равно 1420 МГц; это как раз частота радиолучения космического атомного водорода.



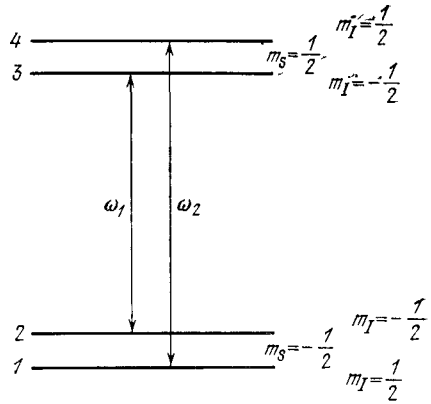


Рис. 17.11. Схема энергетических уровней системы с  $S = 1/2$ ,  $l = 1/2$  в магнитном поле. Схема относится к случаю сильного магнитного поля, отвечающего приближению  $\mu_B B \gg a$ , где  $a$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия, которая принимается положительной. Для приведенных четырех уровней даны значения их магнитных квантовых чисел  $m_s$  и  $m_l$ . В случае сильных электронных переходов  $\Delta m_l = 0$ ,  $\Delta m_s = \pm 1$ .

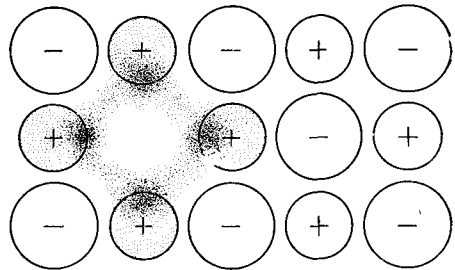


Рис. 17.12. Схема  $F$ -центра как отрицательного вакантного узла, в котором связан избыточный электрон. Распределение заряда избыточного электрона сосредоточено в основном на положительных ионах металла, примыкающих к данному вакантному узлу.

**Примеры: парамагнитные точечные дефекты.** Сверхтонкое расщепление линий электронного спинового резонанса дает весьма ценную информацию относительно структуры парамагнитных точечных дефектов, таких как  $F$ -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов и доноры в кристаллах полупроводников.

**$F$ -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов.**  $F$ -центр представляет собой вакантный узел отрицательного иона, в котором связан один избыточный электрон (см. рис. 17.12); доказательство этого утверждения приводится здесь, а также в гл. 19. Волновая функция захваченного вакансией электрона «размазана» главным образом между шестью ионами металла, являющимися ближайшими соседями вакантного узла решетки кристалла; она захватывает (с малой амплитудой) также двенадцать ионов галогена, образующих оболочку вторых ближайших соседей (т. е. соседей, следующих за ближайшими). Это и последующие рассуждения относятся к кристаллам со структурой типа NaCl. Если  $\varphi(\mathbf{r})$  — волновая функция валентного электрона в отдельном ионе щелочного металла, то в первом приближении (см. [10, 11])

$$\psi(\mathbf{r}) = C \sum_p \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p), \quad (17.36)$$

где, в случае структуры NaCl, шесть радиус векторов  $r_p$  относятся к узлам, где находятся ионы металла, окружающие вакантный узел решетки. Здесь  $C$  — постоянная нормировки. Поскольку волновая функция частично перекрывает также близлежащие ионы галогена, то линейная комбинация (17.36) не дает полного описания.

Ширина линии электронно-спинового резонанса на  $F$ -центре определяется в основном сверхтонким взаимодействием захваченного вакансии электрона с ядерными магнитными моментами металлических ионов, окружающих вакантный узел решетки. Наблюдаемая ширина линии свидетельствует о том, что волновая функция электрона в вакантном узле имеет именно такой простой вид. По ширине линии (представляющей собой огибающую) можем судить о «ширине» набора возможных компонент сверхтонкой структуры.

В качестве примера рассмотрим  $F$ -центр в кристалле KCl. Естественный калий содержит 98% изотопа  $K^{39}$ , ядерный спин которого  $I = 3/2$ . Полный спин системы из шести ядер калия, окружающих вакансию (это и есть  $F$ -центр), имеет  $I_{\max} = 6 \cdot 3/2 = 9$ . Следовательно, число сверхтонких компонент равно  $2I_{\max} + 1 = 19$ . Это есть число возможных значений квантового числа  $m_I$ . Имеется  $(2I + 1)^6 = 4^6 = 4096$  независимых расположений шести спинов по 19 компонентам (см. рис. 17.13).

Чаще всего, наблюдая поглощение на  $F$ -центрах, мы получаем в качестве резонансной кривой огибающую, подобную

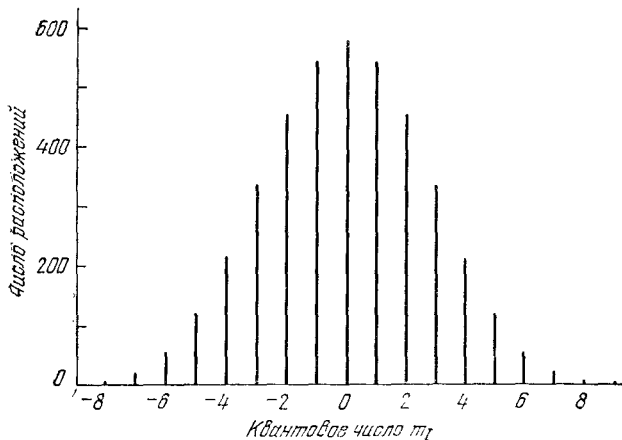


Рис. 17.13. Диаграмма, иллюстрирующая статистику расположений шести ядерных спинов изотопа  $K^{39}$  по 19 сверхтонким компонентам (общее число расположений равно 4096). Каждая компонента будет далее расщепляться на очень большое число компонент вследствие остаточного сверхтонкого взаимодействия с 12 соседними ядрами хлора, среди которых 75% составляют ядра изотопа  $Cl^{35}$ , а 25% — ядра  $Cl^{37}$ . Огибающая распределения приближенно имеет форму кривой Гаусса.

Рис. 17.14. Кривая электронного спинового резонанса на  $F$ -центре в кристалле  $RbVg$ . Кривая дает зависимость производной поглощаемой мощности  $P$  по полю  $B$ , т.е.  $dP/dB$ , от величины постоянного магнитного поля  $B$ . (Из работы Вольфа и Хаусера [13].)

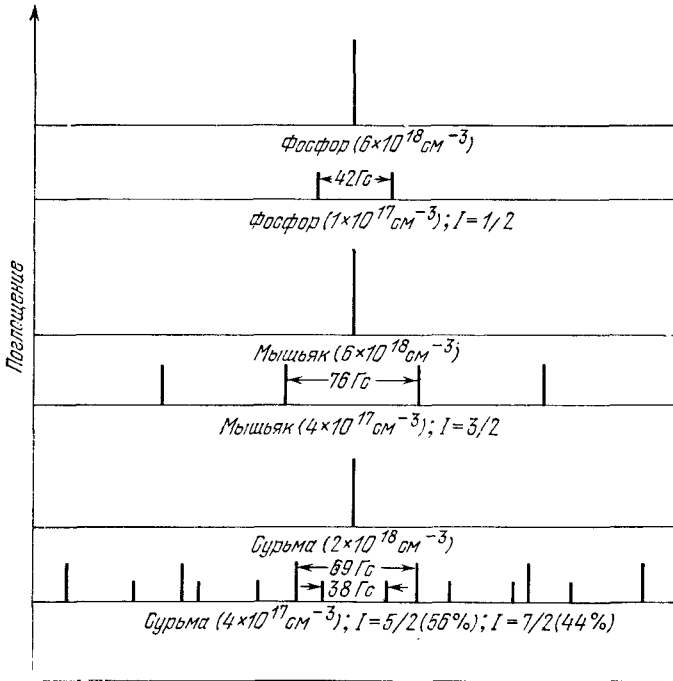
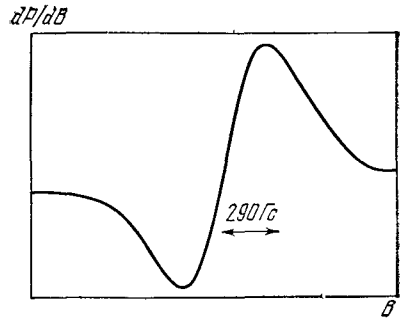


Рис. 17.15. Пики электронного спинового резонанса на атомах P, As и Sb, введенных в качестве донорных примесей в кристалл кремния. Число компонент сверхтонкого расщепления в каждом случае равно  $2I + 1$ , где  $I$  — спин ядра. При высокой концентрации доноров (например,  $6 \cdot 10^{18}$  атомов/ $\text{см}^3$  в случае фосфора) электроны донорных атомов могут перескакивать из одного узла в другой столь быстро, что сверхтонкая структура «смазывается». (Из работы Флетчера и др. [14].)

приведенной на рис. 17.14 для кристалла RbBr. Однако иногда расщепления, вызванные ионами металла, начинают доминировать, и на кривой выявляются отдельные компоненты, изображенные на схеме рис. 17.13; это наблюдалось на кривых поглощения кристаллов LiF, NaF и RbCl. Обзор соответствующих экспериментальных данных имеется в книге Маркхэма [12]. Наиболее эффективные применения электронно-спинового резонанса к центрам окраски связаны с выяснением структуры  $V_K$ -центров (см. гл. 19).

*Атомы доноров в кремнии.* Фосфор, мышьяк и сурьма, будучи введены в кристалл кремния, играют роль доноров. Каждый из этих атомов-доноров имеет на внешней оболочке пять электронов; оказавшись в кристалле кремния, четыре электрона диамагнитно входят в систему ковалентных связей кристалла, а пятый электрон играет роль парамагнитного центра со спином  $S = 1/2$ . На рис. 17.15 схематически показаны установленные экспериментально сверхтонкие расщепления, которые являются результатом взаимодействия в пределе сильного поля, а именно:

$$U' = am_S m_I \quad (\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0). \quad (17.37)$$

Каждый из элементов Р и As имеет лишь один природный изотоп, и поэтому число сверхтонких компонент для Р равно  $2I + 1 = 2$ , а для As равно 4. Однако Sb имеет два природных изотопа и каждый хорошо представлен, а именно  $Sb^{121}$  (56%) с  $I = 5/2$  и  $Sb^{123}$  с  $I = 7/2$ . Полное число наблюдаемых линий, как и следовало ожидать, равно  $6 + 8 = 14$ . Для трех упомянутых доноров установлено, что при их концентрации, превышающей  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, многочисленные линии поглощения сменяются одной-единственной узкой линией. Полагают, что это — проявление эффекта сужения вследствие движения [см. (17.28)], вызываемое быстрыми перескоками донорных электронов между многими донорными атомами. Эти быстрые перескоки приводят к усреднению сверхтонкого расщепления. Быстрота перескоков возрастает при увеличении концентрации, поскольку возрастает перекрытие волновых функций донорных электронов; эта трактовка подтверждается измерениями проводимости.

Волновые функции донорных электронов (см. гл. 11) охватывают не только центральный атом-донор, но в значительной мере также и сотни атомов кремния; большинство этих атомов (92%) является изотопом  $Si^{28}$ , ядерный спин которого равен нулю, и поэтому не приводит к сверхтонкому расщеплению, однако 5% атомов являются изотопом  $Si^{29}$  с ядерным спином  $I = 1/2$ . Ядерные спины  $Si^{29}$  дают дополнительные сверхтонкие расщепления; они были впервые изучены Феером при помощи мощной техники двойного электронно-ядерного резонанса<sup>1)</sup>. Эти исследо-

<sup>1)</sup> См. работу Феера [15]. Используемая в этой работе экспериментальная техника известна под названием ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance). Обзор результатов таких исследований дан в работе Кона [16].

вания дали информацию о волновых функциях электронов проводимости и о расположении краев зоны проводимости кремния внутри зоны Бриллюэна.

**Сдвиг Найта.** При фиксированной частоте резонанс на ядерных спинах в металлах имеет место при несколько ином магнитном поле, чем на тех же ядрах в диамагнитных твердых телах. Этот эффект известен под названием *сдвига Найта*; он является весьма эффективным средством для исследования электронов проводимости. Энергия взаимодействия ядра со спином  $I$  и гиромагнитным отношением  $\gamma_I$  может быть записана в виде

$$U = (-\gamma_I \hbar B_0 + a \langle S_z \rangle) I_z, \quad (17.38)$$

где первый член описывает взаимодействие с внешним магнитным полем  $B_0$ , а второй — усредненное сверхтонкое взаимодействие ядра с электронами проводимости. Среднее значение спина электрона проводимости  $\langle S_z \rangle$  связано с паулиевской спиновой восприимчивостью  $\chi_s$  электронов проводимости:

$$M_z = gN\mu_B \langle S_z \rangle = \chi_s B_0. \quad (17.39)$$

Учитывая это, выражение для взаимодействия (17.38) можно переписать в ином виде, а именно:

$$U = \left( -\gamma_I \hbar + \frac{a\chi_s}{gN\mu_B} \right) B_0 I_z = -\gamma_I \hbar B_0 \left( 1 + \frac{\Delta B}{B_0} \right) I_z. \quad (17.40)$$

Сдвиг Найта определяется выражением

$$K = -\frac{\Delta B}{B_0} = \frac{a\chi_s}{gN\mu_B\gamma_I\hbar}. \quad (17.41)$$

Экспериментальные значения сдвига Найта приведены в табл. 17.2. Например, в металлическом литии (изотоп  $\text{Li}^7$ ) сдвиг равен  $2,6 \cdot 10^{-4}$ .

Значения постоянной сверхтонкого взаимодействия  $a$  для металла и для свободных атомов того же металла несколько отличаются друг от друга, поскольку волновая функция электрона

ТАБЛИЦА 17.2

**Сдвиг Найта при ЯМР в металлах**  
(при комнатной температуре) [17]

Ядро	Сдвиг Найта, %	Ядро	Сдвиг Найта, %	Ядро	Сдвиг Найта, %
$\text{Li}^7$	0,0261	$\text{V}^{51}$	0,580	$\text{Pd}^{105}$	-3,0
$\text{Na}^{23}$	0,112	$\text{Cr}^{53}$	0,69	$\text{Pt}^{195}$	-3,533
$\text{Al}^{27}$	0,162	$\text{Cu}^{63}$	0,237	$\text{Au}^{197}$	1,4
$\text{K}^{39}$	0,265	$\text{Rb}^{87}$	0,653	$\text{Pb}^{207}$	1,47

на ядре для этих двух случаев различна. Из величины сдвига Найта для металлического лития вытекает, что значение  $|\psi(0)|^2$  в металле составляет 0,44 от значения в свободном атоме. Вычисленное значение этого отношения равно 0,49.

Абсолютное значение спинового вклада  $\chi_s$  в магнитную восприимчивость удается определить, как правило, лишь в редких случаях и обычно из весьма тщательно выполненных экспериментов по электронно-спиновому резонансу на электронах проводимости. Однако это совсем просто сделать, извлекая нужную физическую информацию из экспериментов по сдвигу Найта; достаточно лишь разумно оценить величину постоянной связи в металле и вычислить отсюда значение  $\chi_s$ . Сдвиг Найта имел важное значение для исследования металлов, сплавов, обычных и интерметаллических сверхпроводников, а также необычных электронных систем, таких как, например,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Эти вопросы освещены в обзоре Дрейна [17].

### ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядра со спином  $I \geq 1$  имеют электрический квадрупольный момент. Квадрупольный момент  $Q$  обусловлен эллиптичностью распределения заряда в ядре. Величина  $Q$ , если воспользоваться классическим описанием, определяется<sup>1)</sup> соотношением

$$eQ = \frac{1}{2} \int (3z^2 - r^2) \rho(r) d^3x, \quad (17.42)$$

где  $\rho(r)$  — плотность заряда. У ядра яйцевидной формы величина  $Q$  положительна, у ядра дискообразной формы отрицательна.

Ядро в кристалле будет подвергаться действию электростатического поля со стороны своего окружения (см. схему на рис. 17.16). Если симметрия этого поля ниже, чем кубическая, то наличие в ядре квадрупольного момента приведет к тому, что в системе энергетических уровней возникнет расщепление, определяемое взаимодействием квадрупольного момента с локальным электрическим полем. В Приложении М рассмотрен именно такой эффект, только для случая электронного квадрупольного момента. Хотя термин «квадрупольный момент» там не используется, но электрон в  $p$ -состоянии ( $L = 1$ ) обладает квадрупольным моментом, который ответственен за расщепление линий, связанных с внутрикристаллическим полем в изучаемом образце.

Если спин равен  $I$ , то в результате расщепления появляется  $2I + 1$  уровней. Квадрупольное расщепление часто можно наблюдать непосредственно, поскольку переменное магнитное

<sup>1)</sup> См. гл. 6 в книге Сликтера [18].

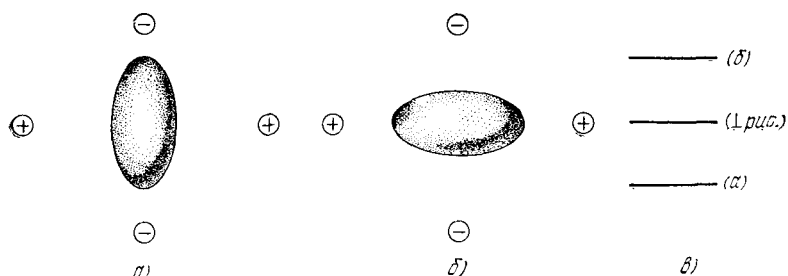


Рис. 17.16. Ядро с квадрупольным моментом  $Q$  в локальном поле четырех ионов ( $Q > 0$ ). Электроны ионов не показаны. а) Ориентация, соответствующая наименьшей энергии. б) Ориентация, соответствующая наибольшей энергии. в) Расщепления энергетического уровня для ядра со спином  $I = 1$ .

поле соответствующей частоты может вызвать переходы между возникающими в результате расщепления уровнями. Когда говорят о *ядерном квадрупольном резонансе*, то имеют в виду явления поглощения, связанные с ядерным квадрупольным расщеплением в отсутствие статического магнитного поля. Квадрупольное расщепление особенно велико в молекулах, образованных ковалентной связью, таких как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ ; расщепление достигает в этом случае величин порядка  $10^7$  или  $10^8$  Гц.

### ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Явление спинового резонанса в ферромагнетиках в области микроволновых частот <sup>1)</sup> в принципе аналогично ядерному спиновому резонансу. Полный магнитный момент образца прецессирует вокруг направления постоянного магнитного поля, и энергия внешнего переменного электромагнитного поля, приложенного в поперечном направлении, будет сильно поглощаться, когда его частота окажется равной частоте прецессии. Это явление столь же хорошо можно описывать при помощи представления о квантовании макроскопического вектора полного спина ферромагнетика в постоянном магнитном поле, считая, что расстояния между энергетическими уровнями такой системы отвечают обычным зеемановским частотам; правило отбора  $\Delta m_s = \pm 1$  в этом случае разрешает переходы только между соседними уровнями.

Однако явление ферромагнитного резонанса имеет и ряд необычных особенностей, среди которых отметим следующие:

<sup>1)</sup> Впервые (1946 г.) это явление наблюдал Гриффитс [19]. (Необходимо отметить, что явление ферромагнитного резонанса предсказал В. К. Аркадьев в 1913 г. и позднее получил экспериментальное подтверждение. — Прим. перев.)

а) Поперечные компоненты восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$  очень велики, поскольку намагниченность ферромагнетика в данном статическом магнитном поле во много, много раз больше намагниченности электронных парамагнетиков и тем более парамагнитных систем ядер в том же магнитном поле.

б) Огромную роль в явлении играет форма образца. Дело в том, что, поскольку велика намагниченность, велики и размагничивающие поля<sup>1)</sup>.

в) Сильная обменная связь между ферромагнитными электронами обнаруживает тенденцию подавлять дипольный вклад в ширину линии, и поэтому линии ферромагнитного резонанса при благоприятных условиях могут быть очень острыми ( $\Delta B < 1$  Гс). Эффект обменного сужения в парамагнитной области будет затронут ниже при рассмотрении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

г) Эффекты насыщения обнаруживаются при относительно низких уровнях мощности внешнего электромагнитного поля. Система спинов ферромагнетика весьма устойчива и ею невозможно управлять так, как системой спинов ядер; намагниченность  $M_z$  нельзя довести до нуля или изменить ее направление на противоположное. Ферромагнитное резонансное возбуждение распадается на отдельные спин-волновые моды до того, как вектор намагниченности сможет сколько-нибудь заметно отклониться от своего исходного направления.

**Эффекты, связанные с формой образца при ферромагнитном резонансе.** Мы рассмотрим эффекты, обусловленные формой образца при резонансной частоте (см. работы Киттеля [20]). Пусть образец ферромагнитного диэлектрика с кубической структурой решетки имеет форму эллипсоида, главные оси эллипсоида направлены по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  декартовой системы координат. *Размагничивающие факторы*  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  полностью аналогичны деполяризующим факторам, введенным в гл. 13. Компоненты внутреннего магнитного поля  $\mathbf{B}_i$  в образце связаны с внешним магнитным полем  $\mathbf{B}^0$  соотношениями

$$B_x^i = B_x^0 - N_x M_x; \quad B_y^i = B_y^0 - N_y M_y; \quad B_z^i = B_z^0 - N_z M_z. \quad (17.43)$$

Поле Лорентца  $(4\pi/3)\mathbf{M}$  и обменное поле  $\lambda\mathbf{M}$  не дают вклада во вращающий момент, поскольку для каждого из них векторное произведение с  $\mathbf{M}$  тождественно равно нулю. В системе единиц СИ компоненты  $\mathbf{M}$  в (17.43) заменяются на  $\mu_0\mathbf{M}$  и надлежащим образом переопределяются коэффициенты  $N_i$ .

Выпишем уравнения движения намагниченности  $\dot{\mathbf{M}} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}^i$  в компонентах по осям, подставив сюда выражения (17.43)

<sup>1)</sup> См. в гл. 13 раздел о деполяризующих полях.



для  $B^i$  и полагая внешнее постоянное магнитное поле направленным по оси  $z$  ( $B_0 = B_0 \hat{z}$ ); получим:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_z^i - M_z B_y^i) = \gamma [M_y (B_0 - N_z M) - M (-N_y M_y)] = \\ &= \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [M (-N_x M_x) - M_x (B_0 - N_z M)] = \\ &= -\gamma [B_0 + (N_x - N_z) M] M_x. \end{aligned} \quad (17.44)$$

В первом приближении можно положить  $dM_z/dt = 0$  и  $M_z = M$ . Если искать решения (17.44), предполагая их зависимость от времени в виде  $\exp(-i\omega t)$ , то условие существования нетривиальных решений имеет вид:

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] \\ -\gamma [B_0 + (N_x - N_z) M] & i\omega \end{vmatrix} = 0. \quad (17.45)$$

Отсюда следует выражение для частоты  $\omega_0$  ферромагнитного резонанса:

$$(СГС) \quad \omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) M] [B_0 + (N_x - N_z) M], \quad (17.46)$$

$$(СИ) \quad \omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) \mu_0 M] [B_0 + (N_x - N_z) \mu_0 M].$$

Частоту  $\omega_0$  называют частотой *однородной моды*, в отличие от частот магнонов и других неоднородных мод. Однородная мода — это такой тип колебаний, при котором все магнитные моменты образца прецессируют вместе в фазе и с одной и той же амплитудой.

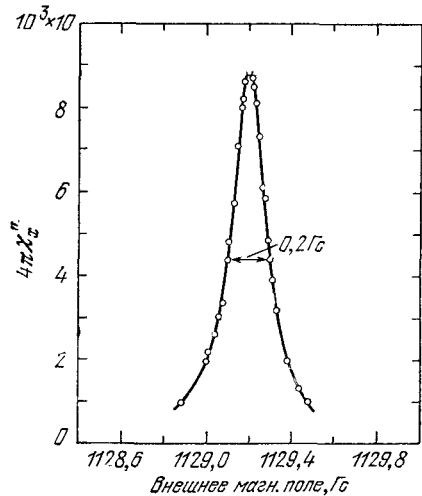


Рис. 17.17. Кривая ферромагнитного резонанса (зависимость  $\chi''$  от внешнего магнитного поля  $B_0$ ), полученная на образце монокристалла иттриевого феррита-граната (образец в форме сферы, полированный) на частоте 3,33 ГГц при температуре 300 °К. Поле  $B_0$  параллельно оси [111] кристалла. Ширина линии на половине высоты составляет всего лишь 0,2 Гс. (Р. С. LeCraw, Е. Спрегс; из неопубликованной работы.)

В случае сферы  $N_x = N_y = N_z$  и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (17.47)$$

На рис. 17.17 приведена очень острая резонансная линия, полученная на образце иттриевого феррита-граната, имеющем форму сферы. Для образца в виде тонкой пластинки при магнитном поле  $B_0$ , перпендикулярном к ее плоскости, имеем  $N_x = N_y = 0$ ,  $N_z = 4\pi$ ; следовательно,

$$(\text{СГС}) \quad \omega_0 = \gamma(B_0 - 4\pi M); \quad (\text{СИ}) \quad \omega_0 = \gamma(B_0 - \mu_0 M). \quad (17.48)$$

Если поле  $B_0$  лежит в плоскости пластинки, а оси  $x$  и  $z$  лежат в той же плоскости, то  $N_x = N_z = 0$ ,  $N_y = 4\pi$  и

$$(\text{СГС}) \quad \omega_0 = \gamma[B_0(B_0 + 4\pi M)]^{1/2}; \quad (\text{СИ}) \quad \omega_0 = \gamma[B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}. \quad (17.49)$$

Резонансная линия, полученная на образце такой формы, показана на рис. 17.18.

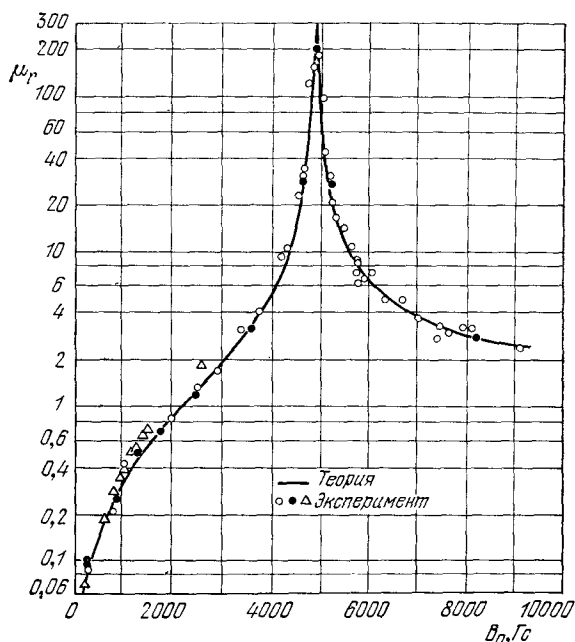
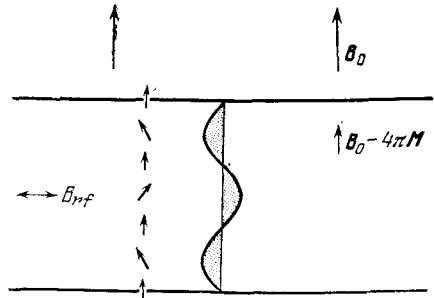


Рис. 17.18. Кривая ферромагнитного резонанса для супермаллоя (по Ягеру и Бозоргу). По оси ординат отложена величина  $\mu_r$  (эффективная магнитная проницаемость), представляющая собой комбинацию вещественной и мнимой частей магнитной проницаемости, которая определяет потери на вихревые токи.

Рис. 17.19. Спин-волновой резонанс в тонкой пленке. Плоскость пленки перпендикулярна к направлению внешнего магнитного поля  $B_0$ . На рисунке показано поперечное сечение пленки. Внутреннее магнитное поле равно  $B_0 - 4\pi M$ . Предполагается, что спины в слое, прилегающем к поверхности пленки, сохраняют фиксированное направление (перпендикулярное к поверхности) за счет сил поверхностной анизотропии. Однородное переменное поле будет возбуждать спин-волновые моды с нечетным числом полуволин на толщине пленки. На рисунке показана одна из таких волн для  $n = 3$  полуволин.



Эксперименты дают величину  $\gamma$ , связанную с фактором спектроскопического расщепления  $g$  соотношением

$$-\gamma \equiv g\mu_B/\hbar,$$

которое совпадает с соотношением, полученным ранее в гл. 15. Значения  $g$  для металлического железа, кобальта и никеля при комнатной температуре равны соответственно 2,10; 2,18 и 2,21.

**Спин-волновой резонанс.** Однородные переменные магнитные поля в тонких ферромагнитных пленках могут возбуждать спиновые волны большой длины волны <sup>1)</sup>, если действующее на электронные спины в поверхностном слое пленки эффективное поле анизотропии иное, чем для спинов во внутренней области пленки. Действительно, спины в поверхностном слое могут быть направлены перпендикулярно к поверхности, как показано на рис. 17.19. Если переменное поле однородно, то оно может возбуждать волны так, что на толщине пленки будет укладываться нечетное число полуволин. При четном числе полуволин отсутствует результирующая энергия взаимодействия с полем.

Условие *спин-волнового резонанса* (СВР) при внешнем магнитном поле, перпендикулярном к поверхности пленки, можно получить из формулы (17.48), если в ее правую часть добавить вклад в частоту, вызванный обменом. Обменный вклад можно записать в виде  $Dk^2$ , где  $D$  — постоянная, фигурирующая в теории спиновых волн для одномерного случая [см. (16.26)] и равная  $2JSa^2$ . Для экспериментов по спин-волновому резонансу справедливо приближение  $ka \ll 1$ . Итак, во внешнем магнитном поле  $B_0$  имеем:

$$\begin{aligned} (\text{СГС}) \quad \omega_0 &= \gamma(B_0 - 4\pi M) + Dk^2 = \\ &= \gamma(B_0 - 4\pi M) + D\left(\frac{n}{\pi L}\right)^2, \quad (17.50) \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> См. работы Киттеля [21], Сьби и Таннеуолда [22], Пинкуса [23]; об исследованиях угловой зависимости см. работу Окочи [24].

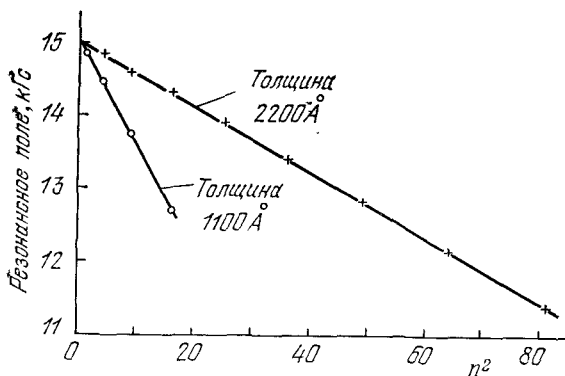


Рис. 17.20. Спин-волновой резонанс в пленке из пермаллоя (82% Ni, 18% Fe) на частоте 12,33 ГГц. График дает зависимость величины магнитного поля, отвечающего резонансу, от квадрата номера моды  $n$ . (Из работы Ликена [25].)

где волновой вектор относится к моде, для которой на толщине пленки  $L$  укладывается  $n$  полуволин, т. е. этот волновой вектор  $k = n\pi/L$ .

На рис. 17.20 приведены экспериментальные результаты для двух пленок из пермаллоя (82% Ni, 18% Fe). Эксперименты проводились на постоянной частоте, так что номер моды  $n$ , фигурирующий в (17.50), возрастает, когда поле, отвечающее резонансу, уменьшается. Можно ожидать, что графически

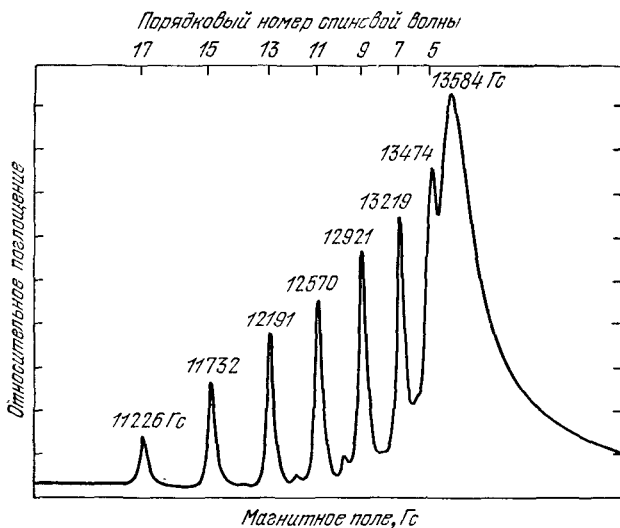


Рис. 17.21. Спектр спин-волновых резонансов в пленке из пермаллоя (80% Ni, 20% Fe) на частоте 9 ГГц. Порядковый номер спиновой волны равен числу полуволин, укладываемых на толщине пленки. (Из работы Вебера [26].)

зависимость  $B_0$  от  $n^2$  будет иметь вид прямой, если выполняется условие перпендикулярности спинов у поверхности пленки. Можно подобрать для примера целую серию экспериментов, в которых линейность этой зависимости блестяще подтвердилась; здесь, по-видимому, особо существенна однородность пленки. Вид полученных экспериментально кривых поглощения иллюстрируется на рис. 17.21.

### АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Рассмотрим одноосный антиферромагнетик, спины которого распределены в двух подрешетках: 1 и 2. Предположим, что намагниченность  $\mathbf{M}_1$  подрешетки 1 направлена по оси  $+z$  в силу наличия эффективного поля анизотропии  $B_A \hat{z}$ . Эффективное поле анизотропии (см. гл. 16) обусловлено наличием энергии анизотропии, плотность которой  $U_K(\theta_1) = K \sin^2 \theta_1$ , где  $\theta_1$  — угол между  $\mathbf{M}_1$  и осью  $z$ . Как легко установить, согласно задаче 17.4  $B_A = 2K/M$ , где  $M = |\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2|$ . Намагниченность  $\mathbf{M}_2$  подрешетки 2 направлена вдоль отрицательного направления оси  $z$ <sup>1)</sup> в силу эффективного поля анизотропии  $-B_A \hat{z}$ .

Обменное взаимодействие в таком антиферромагнетике с намагниченностями подрешеток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  можно описывать в приближении усредненного поля. Обменные поля запишем в виде

$$\mathbf{B}_1(\text{ex}) = -\lambda \mathbf{M}_2, \quad \mathbf{B}_2(\text{ex}) = -\lambda \mathbf{M}_1, \quad (17.51)$$

где  $\lambda$  — положительная константа. Здесь  $\mathbf{B}_1$  — поле, действующее на спины подрешетки 1, а  $\mathbf{B}_2$  — поле, действующее на спины подрешетки 2. В отсутствие внешнего магнитного поля полное поле, действующее на намагниченность  $\mathbf{M}_1$ , будет равно  $\mathbf{B}_1 = -\lambda \mathbf{M}_2 + B_A \hat{z}$ , а действующее на намагниченность  $\mathbf{M}_2$ , соответственно, равно  $\mathbf{B}_2 = -\lambda \mathbf{M}_1 - B_A \hat{z}$  (схема расположения намагниченностей и полей дана на рис. 17.22). Отсюда следует, что можно положить  $M_1^z = M$ ,  $M_2^z = -M$ .

Выпишем линейризованные уравнения движения:

$$\begin{aligned} \frac{dM_1^x}{dt} &= \gamma [M_1^y (\lambda M + B_A) - M (-\lambda M_2^y)], \\ \frac{dM_1^y}{dt} &= \gamma [M (-\lambda M_2^x) - M_1^x (\lambda M + B_A)], \end{aligned} \quad (17.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_2^x}{dt} &= \gamma [M_2^y (-\lambda M - B_A) - (-M) (-\lambda M_1^y)], \\ \frac{dM_2^y}{dt} &= \gamma [(-M) (-\lambda M_1^x) - M_2^x (-\lambda M - B_A)]. \end{aligned} \quad (17.53)$$

<sup>1)</sup> Если  $+z$  является осью легкого намагничивания, то и  $-z$  тоже является таковой. Поэтому, если в одной подрешетке спины располагаются вдоль  $+z$ , то во второй они расположатся вдоль  $-z$ .

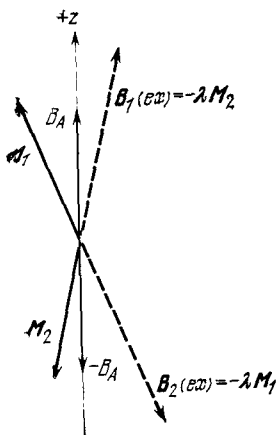


Рис. 17.22. Расположение эффективных полей при антиферромагнитном резонансе. Намагниченность  $M_1$  подрешетки 1 испытывает действие поля  $-\lambda M_2 + B_A \hat{z}$ , а намагниченность  $M_2$  — действие поля  $-\lambda M_1 - B_A \hat{z}$ . (Оба конца оси кристалла являются направлениями «легкого намагничивания».)

Введем величины  $M_1^+ = M_1^x + iM_1^y$ ,  $M_2^+ = M_2^x + iM_2^y$ . Тогда, предполагая гармоническую зависимость решений от времени,  $\sim \exp(-i\omega t)$ , из (17.52) и (17.53) получим:

$$-i\omega M_1^+ = -i\gamma[(B_A + \lambda M)M_1^+ + (\lambda M)M_2^+], \quad (17.54a)$$

$$-i\omega M_2^+ = i\gamma[(B_A + \lambda M)M_2^+ + (\lambda M)M_1^+]. \quad (17.54б)$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения при равенстве нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \gamma(B_A + B_E) - \omega & \gamma B_E \\ \gamma B_E & \gamma(B_A + B_E) + \omega \end{vmatrix} = 0; \quad (17.55)$$

здесь введено обозначение:  $B_E \equiv \lambda M$ . Итак, для частоты антиферромагнитного резонанса [27—29] имеем:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E). \quad (17.56)$$

Поскольку обычно обменное поле значительно превышает поле анизотропии, то приближенно можно положить

$$\omega_0 \approx \gamma(2B_A B_E)^{1/2}. \quad (17.57)$$

Для иллюстрации приведем данные о кристалле  $MnF_2$  — одном из хорошо изученных антиферромагнетиков. Его структура показана на рис. 17.23. Наблюдаемая зависимость резонансной

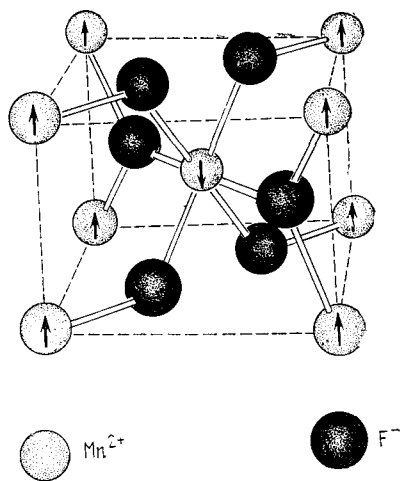


Рис. 17.23. Схема кристаллохимической и магнитной структуры MnF<sub>2</sub>. Стрелки указывают расположение и направления магнитных моментов атомов Mn.

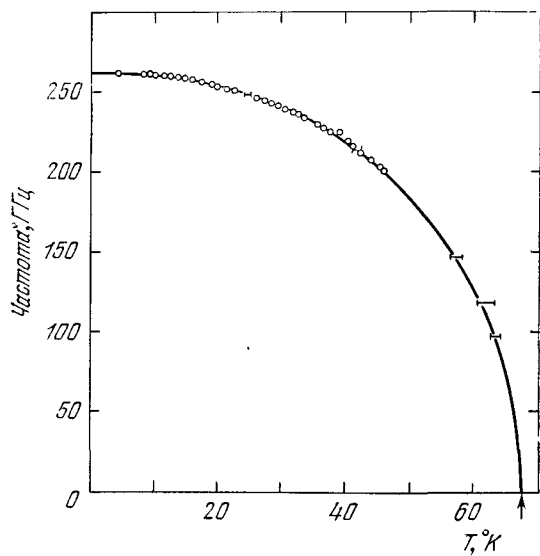


Рис. 17.24. Частота антиферромагнитного резонанса MnF<sub>2</sub> как функция температуры. (По Джонсону и Нетеркту.)

частоты  $\omega_0$  от температуры (см. работы Джонсона и Нетеркота [30] и Фонера [31]) показана на рис. 17.24. Задолго до первых экспериментов Кеффер сделал тщательные оценки величин  $B_A$  и  $B_E$  для  $MnF_2$ . Его результаты:  $B_E = 540$  кГс,  $B_A = 8,8$  кГс при  $0^\circ K$  и, следовательно,  $(2B_A B_E)^{1/2} = 100$  кГс. Эксперименты дали значение 93 кГс.

Ричардс [32] собрал по литературе сведения о частоте резонанса ряда антиферромагнетиков (в нужном случае проводя экстраполяцию к абсолютному нулю):

Кристалл	$CoF_2$	$NiF_2$	$MnF_2$	$FeF_2$	$MnO$	$NiO$
Частота резонанса, $10^{10}$ Гц	85,5	93,3	26,0	158,0	82,8	109

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электронный спиновый резонанс — весьма обширная область исследований. Поэтому здесь мы затронем лишь несколько отдельных вопросов, представляющих особый интерес.

**Обменное сужение**<sup>1)</sup>. Рассмотрим парамагнетик, в котором существует обменное взаимодействие  $J$  между соседними электронными спинами. Предполагается, что образец находится при температуре, значительно превышающей температуру  $T_c$ , при которой происходит спиновое упорядочение. Эксперименты, осуществленные в этих условиях, показали, что наблюдаемая ширина линии спинового резонанса обычно значительно уже, чем ожидаемая из теории для диполь-дипольного взаимодействия. Этот эффект называется *обменным сужением*; в некотором смысле он аналогичен эффекту сужения, вызванному движением ядер. Обменную частоту

$$\omega_{ex} \approx J/\hbar \quad (17.58)$$

мы интерпретируем как частоту перескоков  $1/\tau$ . Тогда, обобщая результат (17.28), полученный для сужения, вызванного движением, для ширины обменно-суженной линии получим:

$$\Delta\omega \approx \frac{(\Delta\omega)_0^2}{\omega_{ex}}, \quad (17.59)$$

где  $(\Delta\omega)_0^2 = \gamma^2 \langle B_i^2 \rangle$  — квадрат статической дипольной ширины в отсутствие обмена.

<sup>1)</sup> См. работы Ван Флека [33] и Кеффера [34].



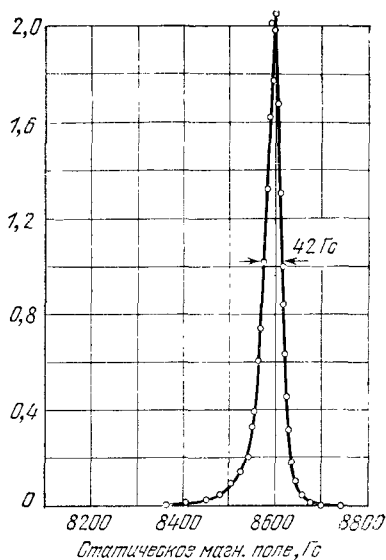


Рис. 17.25. Электронный парамагнитный резонанс в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на частоте 24,45 ГГц. По оси ординат отложено отношение магнитных потерь в образце к полным немагнитным потерям в полости и в образце. (Из работы Холдена, Киттеля и Ягера [35].)

Полезным и весьма эффективным примером обменного сужения является резонансная кривая, наблюдаемая у дифенилпикрилгидразила — парамагнитного органического кристалла, известного как эталонный по  $g$ -фактору (у него  $g = 2,0036 \pm \pm 0,0002$ )<sup>1)</sup>. У этого свободного радикала полуширина резонансной линии на половине высоты равна 1,35 Гс, что составляет всего лишь несколько процентов от чисто дипольной ширины.

**Расщепление в нулевом поле.** У некоторых парамагнитных ионов под действием внутрискристаллического поля имеет место расщепление их основных магнитных энергетических уровней в интервале  $10^{10} - 10^{11}$  Гц, и это расщепление доступно наблюдению методами микроволновой радиоспектроскопии<sup>2)</sup>. Примером может служить резонансная кривая на рис. 17.25, которая наблюдалась на ионах  $\text{Ni}^{2+}$ ; эту кривую можно интерпретировать как следствие расщепления  $\Delta = 1,5 \cdot 10^{10}$  Гц в нулевом поле при комнатной температуре.

Другим примером служит ион  $\text{Mn}^{2+}$  — весьма популярный объект исследования во многих кристаллах, куда его вводили в качестве примеси. У него наблюдалось расщепление уровней основного состояния в интервале от  $10^7$  до  $10^9$  Гц (разброс объясняется тем, что окружение в различных кристаллах — разное).

<sup>1)</sup> Благодаря исключительно острой резонансной линии дифенилпикрилгидразил часто используется для калибровки магнитного поля; см. работу Холдена и др. [36].

<sup>2)</sup> Первые такие работы были выполнены Блэни (В. Bleaney) и его сотрудниками в Оксфорде.

## РЕЗЮМЕ <sup>1)</sup>

1. Резонансная частота для свободного спина  $\omega_0 = \gamma B_0$ , где  $\gamma = \mu/\hbar I$  — гиромагнитное отношение.

2. Уравнения Блоха имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.\end{aligned}$$

3. Полуширина резонансной линии (на половине высоты пика поглощения мощности) выражается формулой:  $(\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2$ .

4. Эффекты насыщения при высоких уровнях мощности переменного поля обнаруживаются, когда величина  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$  превышает единицу.

5. Ширина линии, обусловленная дипольным взаимодействием в жесткой решетке, выражается формулой  $(\Delta B)_0 \sim \mu/a^3$ .

6. Если магнитные моменты изменяются и характерное время таких изменений  $\tau \ll 1/(\Delta\omega)_0$ , то ширина линии уменьшается; множитель, описывающий это уменьшение, равен  $(\Delta\omega)_0 \tau$ . В этом предельном случае  $1/T_1 \approx 1/T_2 \approx (\Delta\omega)_0^2 \tau$ . При наличии обменного взаимодействия в парамагнетике ширина линии становится  $\approx (\Delta\omega)_0^2/\omega_{ex}$ .

7. Частота ферромагнитного резонанса для образца в виде эллипсоида с коэффициентами размагничивания (размагничивающими факторами)  $N_x, N_y, N_z$  выражается формулой:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z)M][B_0 + (N_x - N_z)M].$$

8. Частота антиферромагнитного резонанса для сферического образца в нулевом внешнем поле выражается формулой

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E),$$

где  $B_A$  — эффективное поле анизотропии,  $B_E$  — обменное поле.

## ЗАДАЧИ

17.1. Эквивалентный электрический контур. Пусть имеется катушка с индуктивностью  $L_0$  и омическим сопротивлением  $R_0$ . Поместим в катушку образец (целиком заполняющий ее внутреннюю часть), спиновая система которого характеризуется известными вещественной и мнимой частями восприним-

<sup>1)</sup> Все формулы даны в системе единиц СГС.

чивости  $\chi'(\omega)$  и  $\chi''(\omega)$ . Показать, что индуктивность катушки с образцом при частоте  $\omega$  описывается выражением

$$L = [1 + 4\pi\chi'(\omega)] L_0,$$

а эффективное сопротивление

$$R = 4\pi\omega\chi''(\omega) L_0 + R_0$$

В этой задаче  $\chi'$  и  $\chi''$  считаются найденными из расчета, в котором переменное электромагнитное поле считается линейно поляризованным.

*Указание:* Следует определить импеданс контура.

**17.2. Вращающаяся система координат.** Определим вектор  $\mathbf{F}(t)$  соотношением

$$\mathbf{F}(t) = F_x(t)\hat{x} + F_y(t)\hat{y} + F_z(t)\hat{z}$$

Пусть система координат, заданная единичными векторами  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ , вращается с постоянной угловой скоростью  $\Omega$ , так что  $d\hat{x}/dt = \Omega_y\hat{z} - \Omega_z\hat{y}$  и т. п.

а) Показать, что

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{F}}{dt}\right)_R + \Omega \times \mathbf{F},$$

где  $(d\mathbf{F}/dt)_R$  — производная по времени от  $\mathbf{F}$  во вращающейся системе  $R$

б) Показать, что уравнение (17.7) можно записать в виде

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_R = \gamma\mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\Omega}{\gamma}\right),$$

представляющем собой уравнение движения  $\mathbf{M}$  во вращающейся системе координат.

Переход к вращающейся системе координат исключительно полезен и широко используется в научной литературе.

в) Пусть  $\Omega = -\gamma B_0\hat{z}$ . Тогда во вращающейся системе координат постоянное магнитное поле отсутствует. Оставаясь во вращающейся системе, включим в течение интервала времени длительностью  $t$  импульс постоянного тока, создающий поле  $B_1\hat{x}$ . Если первоначально намагниченность была направлена по оси  $\hat{z}$ , найти выражение для этого импульса длительностью  $t$ , если в конце интервала  $t$  намагниченность будет направлена вдоль  $\hat{z}$ . Релаксационными эффектами пренебречь.

г) Записать выражение для этого импульса также в лабораторной системе координат.

### 17.3. Сверхтонкие эффекты электронно-спинового резонанса в металлах.

Предположим, что на спин электрона проводимости в металле действует эффективное магнитное поле, обусловленное сверхтонким взаимодействием электронного спина с ядерным спином. Пусть  $z$ -компоненту этого поля, «воспринимаемого» электроном проводимости, можно записать в виде

$$B_i = \frac{a}{N} \sum_{j=1}^N I_j^z,$$

где  $I_j^z$  с равной вероятностью принимает значения  $\pm 1/2$ .

а) Показать, что  $\langle B_i^2 \rangle = (a/2N)^2 N$ .

б) Показать, что  $\langle B_i^4 \rangle = 3(a/2N)^4 N^2$  при  $N \gg 1$

**17.4. Ферромагнитный резонанс в анизотропном поле.** Рассмотрим сферический образец в одноосном ферромагнитном кристалле. Пусть плотность энергии анизотропии  $U_K = K \sin^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между вектором намагниченности и осью  $z$ . Предположим, что константа  $K$  положительна. Показать, что частота ферромагнитного резонанса во внешнем постоянном магнитном поле  $B_0 \hat{z}$  равна  $\omega_0 = \gamma(B_0 + B_A)$ , где  $B_A \equiv 2K/M_s$ .

**17.5. Частота обменного резонанса.** Рассмотрим ферримагнетик из двух подрешеток  $A$  и  $B$ , намагниченности которых  $M_A$  и  $M_B$ , причем вектор  $M_B$  ориентирован противоположно вектору  $M_A$ , когда спиновая система находится в покое. Пусть гиромагнитные отношения равны  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$ , а молекулярные поля  $B_A = -\lambda M_B$ ,  $B_B = -\lambda M_A$ . Показать, что для резонансной частоты имеет место выражение

$$\omega_0^2 = \lambda^2 (\gamma_A |M_B| - \gamma_B |M_A|)^2.$$

Эту частоту  $\omega_0$  называют частотой обменного резонанса <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Тем, кого интересуют эксперименты, следует обратиться к обзору Фюннера [37].