

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

*Физический факультет*

**Магнитный резонанс**

Упражнение 1. Метод протонного резонанса.

Упражнение 2. Ферромагнитный резонанс в монокристалле феррита-граната иттрия

*Спецпрактикум кафедры магнетизма*

Москва 2015

Составители: Проф. Н.С. Перов,  
И.Ю. Ковалева

## ВВЕДЕНИЕ

### § 1. Основные магнитные характеристики

Магнетизм — универсальное явление. Многие элементарные частицы имеют собственный магнитный момент, который они «вкладывают» в намагниченность газов, жидкостей и твердых тел. Кроме того, движение заряженных частиц также создает магнитный момент, отсюда появляется возможность индуцирования магнитного момента магнитным полем в первоначально немагнитной среде.

Принято различать вещества со слабыми магнитными свойствами — пара- и диамагнетики и с сильными — ферро- и ферримагнетики, а также антиферромагнетики (см. § 3).

У веществ со слабыми магнитными свойствами в отсутствие внешнего магнитного поля магнитный момент равен нулю. Причем у парамагнетиков отдельные атомы имеют собственный магнитный момент, тепловое воздействие разориентирует их. Внешнее поле  $H$  частично упорядочивает их направления, поэтому возникающий магнитный момент параллелен полю  $H$  и магнитная восприимчивость  $\chi$  положительна ( $I = \chi H$  — намагниченность, магнитный момент единицы объема вещества). У диамагнитных веществ собственный магнитный момент отдельных атомов равен нулю, индуцированный внешним полем магнитный момент направлен в соответствии с правилом Ленца против поля, и магнитная восприимчивость отрицательна.

У сильных магнетиков внутренние взаимодействия приводят к параллельной ориентации магнитных моментов отдельных атомов, благодаря чему проявляется так называемая спонтанная намагниченность вещества  $I_s$ . Роль внешнего магнитного поля в данном случае сводится к тому, чтобы установить в одном направлении векторы  $I_s$  отдельных спонтанно намагниченных областей — доменов. Процесс этой магнитной ориентации за счет смещения границ между доменами или за счет вращения векторов  $I_s$  отдельных доменов называется техническим намагничиванием вещества.

Разделение магнетиков на сильные и слабые в некоторой степени условно: в ферромагнетике, нагретом выше температуры Кюри  $T_k$  (точки Кюри), спонтанная намагниченность исчезает, и он становится парамагнетиком, парамагнетики при низких температурах намагничиваются до насыщения в сравнительно слабых полях. Сверхпроводящий металл ведет себя как идеальный диамагнетик, т.е. индуцированный магнитный момент компенсирует весь магнитный поток, проходящий сквозь объем сверхпроводника (эффект Мейснера). Однако роль основного критерия выделения сильных магнетиков — наличия спонтанной намагниченности, обусловленной внутренними взаимодействиями в веществе, — безусловно сохраняется. Это тем более важно, что основные практические применения магнитных материалов как раз обусловлены существованием спонтанной намагниченности, для поддержания которой не требуется никаких затрат энергии и которая сохраняется сколь угодно долго. Так, геофизики

используют измерения остаточной намагниченности горных пород, чтобы определять направление земного магнитного поля, существовавшего в то время, когда эти породы формировались. Таким образом, основные характеристики ферромагнитных материалов связаны с процессом технического намагничивания.

Следует заметить, что понятие магнитной восприимчивости, характеризующее отклик магнетика на приложение магнитного поля, чрезвычайно многообразно. В зависимости от интервала полей, в которых производятся измерения, различают начальную, максимальную, среднюю, дифференциальную и парапроцессную восприимчивости. Различия в процессах намагничивания отражают понятия обратимой и необратимой восприимчивости, восприимчивости процессов смещения доменных границ и восприимчивости, вращения вектора  $I_s$ . В кристаллах магнитная восприимчивость  $\chi$  является тензорной величиной, для намагничивания в переменных полях вводится понятие комплексной магнитной восприимчивости:  $\chi = \chi_1 - i\chi_2$ , где  $\chi_2$  характеризует потери в веществе при его перемагничивании. В диапазоне СВЧ  $\chi$  является антисимметричным тензором второго ранга. Недиagonальные компоненты этого тензора определяют гиротропные свойства вещества. Кроме того, на оптических частотах тензор  $\chi$  может давать существенный вклад в кристаллооптические свойства.

Наряду с магнитной восприимчивостью широко используется понятие магнитной проницаемости. При использовании выражения для магнитной индукции

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I} \quad (1.1)$$

получаем формулу, связывающую магнитную проницаемость  $\mu$  с магнитной восприимчивостью  $\chi$  :

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.2)$$

Величина  $I_R$ , определяющая намагниченность, сохраняющуюся: в образце после выключения поля  $H$ , называется остаточной намагниченностью. Поле  $H_c$ , которое требуется приложить в обратном направлении для того, чтобы довести намагниченность образца до нуля, называется коэрцитивной силой.

## § 2. Природа магнитного упорядочивания

Основной вопрос теории ферромагнетизма — это выяснение природы тех взаимодействий, которые приводят к появлению спонтанной намагниченности. Формально многие особенности магнитного упорядочивания можно описать с помощью введения молекулярного поля, или поля Вейсса:

$$H_{\text{мол}} = \omega I, \quad (1.3)$$

где  $\omega$  — коэффициент молекулярного поля.

Однако требуемые для объяснения экспериментальных данных, например температуры Кюри  $T_K$ , значения  $H_{\text{мол}}$  настолько велики (так, для

железа  $H_{\text{мол}}=10^7$  Э), что их нельзя объяснить на основе учета чисто магнитных взаимодействий. Считается твердо установленным, что молекулярное поле имеет электростатическую природу, а именно: оно обязано обменному взаимодействию между электронами незаполненных оболочек  $3d$ - или  $4f$ - ионов. Из квантовой механики известно, что обменное взаимодействие между электронами (часть кулоновского взаимодействия, зависящая от ориентации спинов) приводит к определенной взаимной ориентации спиновых магнитных моментов в отдельных атомах и молекулах. С некоторыми приближениями можно построить аналогичные теории магнитного упорядочивания кристаллов благодаря обменному взаимодействию.

Практически во всех случаях магнитного упорядочивания кристаллов недостаточно учитывать только прямой обмен, т. е. обменное взаимодействие между электронами  $3d$ - или  $4f$ -оболочек соседних атомов. Обменное взаимодействие оказывается косвенным, т. е. «переносится» электронами другого типа. Например, в оксидных ферромагнетиках, таких как ферриты-гранаты, ферриты-шпинели, ортоферриты и т. д., обменное взаимодействие переносится электронами диамагнитных ионов  $O^{2-}$ , а в редкоземельных металлах и в ферромагнитных полупроводниках — электронами проводимости; в  $3d$ -металлах осуществляется сложное взаимодействие между двумя подсистемами электронов:  $3d$ -электронами (в основном ответственными за ферромагнитный момент) и  $4s$ -электронами (в основном участвующими в электропроводности). Описанные теории позволяют не только получить разумные численные значения температуры Кюри, но в некоторых случаях понять, какой тип магнитного порядка — ферромагнитный или антиферромагнитный — более энергетически выгоден.

### § 3. Магнитные структуры

О магнитной структуре упорядоченного кристалла можно говорить в двух разных смыслах: 1) как об атомной магнитной структуре, которая определяется взаимной ориентацией магнитных атомных моментов в отдельном домене и 2) как о доменной структуре, определяемой взаимной ориентацией, формой и размерами отдельных доменов. Атомная магнитная структура определяется обменным взаимодействием. С точки зрения симметрии при учете ориентации магнитного момента, принадлежащего данному узлу кристалла, видно, что эквивалентными будут только те ионы, которые имеют одинаковую ориентацию магнитного момента. Поэтому наряду с известными 230 пространственными группами, описывающими все возможные типы симметрии расположения атомов в кристаллах, возникает 1651 кристалломагнитная пространственная группа, описывающая симметрию распределения магнитных моментов. Атомы, имеющие одинаковую ориентацию магнитных моментов, составляют одну магнитную подрешетку. В ферромагнетике имеется только одна магнитная подрешетка, совпадающая с кристаллографической. В антиферромагнетике — две или

более подрешетки, магнитные моменты которых ориентированы таким образом, что суммарный магнитный момент кристалла равен нулю. Ферромагнетик представляет собой нескомпенсированный антиферромагнетик, т.е. антиферромагнетик, магнитные подрешетки которого имеют различные по величине магнитные моменты. Слабым ферромагнетиком называется антиферромагнетик, магнитные моменты подрешеток которого немного отклонены от исходного антипараллельного положения так, что в результате появляется небольшой спонтанный магнитный момент. Имеется также целое семейство геликоидальных магнитных структур, представление о которых можно получить из рис.1. Наконец, в последнее время обнаружены упорядоченные магнитные структуры, названные спиновыми стеклами, которые представляют собой как бы замороженную аморфную магнитную структуру парамагнетика.

Наиболее полную экспериментальную информацию об атомной магнитной структуре кристаллов дает рассеяние нейтронов.

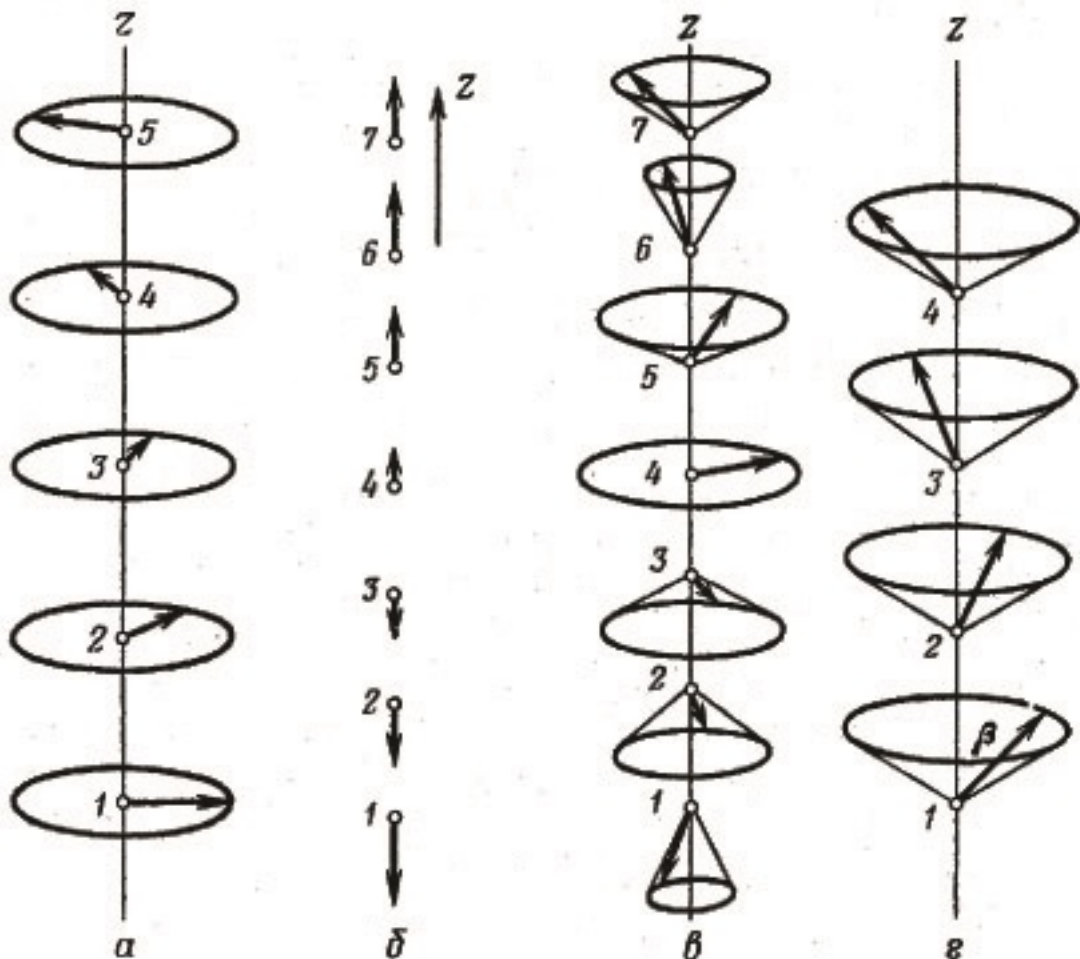


Рис. 1. Схематическое изображение геликоидальных магнитных структур: *a* — простой антиферромагнитный геликоид, *b* — синусоидальная структура, *в* — циклоидальный геликоид, *г* — ферромагнитный геликоид; цифры обозначают номера соседних атомных плоскостей.

Доменная структура образуется в ферромагнетике за счет более слабых

энергетических взаимодействий по сравнению с обменным. Основной причиной формирования доменов является стремление к уменьшению вклада магнитостатической энергии, возникающего благодаря выходу нормальной составляющей намагниченности на поверхность образца. Отсюда следует зависимость доменной структуры от формы и размеров образца, а также тенденция к образованию магнитных структур с замкнутым внутри образца магнитным потоком. При расчете конкретных доменных структур необходимо наряду с магнитостатической учитывать вклады энергии кристаллографической анизотропии, магнитоупругой энергии и энергии доменных границ. Энергии различных типов доменных структур сравнительно близки друг к другу, что ведет к большому разнообразию типов доменных структур, метастабильных состояний одного типа и т. д. Однако в последнее время физики научились на совершенных кристаллах создавать воспроизводимые и легко управляемые доменные структуры, так что магнитные домены служат рабочим элементом перспективных устройств магнитной памяти.

Основными экспериментальными методами наблюдения доменных структур являются магнитооптический метод, метод порошковых фигур и электронно-микроскопический метод.

#### *§ 4. Применение магнитных материалов*

Развитие физики магнитных явлений всегда проходило в тесной и неразрывной связи с запросами практического применения магнитных материалов. В качестве примера можно указать на то, что потребности в создании магнитно-мягких материалов пермаллойного типа в 20—30-е гг. или ферритов для радиолокации в 40—50-е гг. практически полностью определяли направление экспериментальных и теоретических исследований по магнетизму в эти периоды.

В зависимости от применения магнитные материалы можно разделить на следующие группы:

- а) магнитно-мягкие материалы для самых различных технических применений; сюда же можно отнести магнитные сплавы инварного типа с температурно независимыми характеристиками и материалы с высокими магнито-стрикционными параметрами;
- б) магнитно-жесткие материалы для постоянных магнитов;
- в) материалы для магнитной записи;
- г) высокочастотные магнитные материалы для применений в радиодиапазоне, диапазоне СВЧ, а в последние годы и в оптическом диапазоне.

Важность и широта каждой из указанных групп понятны без специальных пояснений, поэтому здесь будут коротко отмечены только последние тенденции в их развитии.

1. Магнитные материалы без атомного кристаллического порядка (аморфные магнетики), приготовленные, например, способом быстрого

охлаждения расплава, могут иметь магнитные характеристики, сравнимые с рекордными характеристиками для кристаллических материалов. Сплавы и соединения на основе редкоземельных материалов имеют магнотриксционные характеристики, на два—три порядка превышающие ранее полученные на *3d*-сплавах.

2. Постоянные магниты на основе редкоземельных элементов, например, соединения типа  $RCo_5$  и  $R_2Co_{17}$ , имеют рекордно высокие характеристики по основному параметру — запасенной магнитной энергии. Из-за относительной дороговизны эти материалы пока используются только для специальных применений.

3. Бурный рост вычислительной техники требует непрерывного совершенствования материалов для магнитной записи. Например, разработаны магнитные носители не на основе оксидных магнетиков, а на основе частиц из чистых ферромагнитных металлов и сплавов. С целью дальнейшего повышения плотности записи разрабатываются материалы для поперечной записи, остаточная намагниченность в которых направлена перпендикулярно поверхности ленты. Развивается магнитная голографическая запись информации.

4. Разработаны магнитные материалы, прозрачные в инфракрасном и видимом диапазонах спектра. На их основе создаются магнитооптические модуляторы, вентили, гираторы, магнитооптические волноводы, управляемые транспаранты и другие устройства для оптоэлектроники.

### *Задача* **МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС**

Исследуется динамический магнитный эффект: классическая модель спинового генератора.

#### **§ 5. Понятие о резонансе**

Магнитный резонанс, или резонансное поглощение энергии внешнего электромагнитного поля в веществах, относится к явлениям радиочастотной спектроскопии.

При экспериментальном наблюдении магнитного резонанса измерительная аппаратура настраивается на собственную частоту магнитной системы. Такой системой может быть ансамбль магнитных моментов вещества, находящегося как в виде изолированных атомов и молекул, так и в виде конденсированных фаз — жидкостей и кристаллических тел. Собственная частота магнитного ансамбля зависит от условий, в которых он находится, в частности, от напряженности магнитного поля. Этим обусловлено наиболее очевидное практическое применение магнитного резонанса — создание приборов высокой точности для измерения магнитных полей.



Однако наиболее широко методы радиоспектроскопии, такие как ядерный магнитный резонанс, квадрупольный резонанс, электронный парамагнитный и ферромагнитный резонанс, применяются при исследовании свойств твердых тел. Используя в качестве «датчиков» магнитные моменты электронов или атомных ядер, можно исследовать очень малые (вплоть до миллионных долей эрстеда) изменения внутренних магнитных полей. Это позволяет выявить недоступные для других методов особенности строения молекул и распределение магнитных полей в кристаллах.

Характер связи между резонансной частотой и внешним магнитным полем зависит как от свойств частиц, так и от свойств среды, в которой эти частицы находятся. Например, важно, обладают или не обладают частицы собственным механическим моментом количества движения. Кроме того, необходимо учитывать взаимодействие между частицами ансамбля.

Объектами изучения в настоящей задаче являются три вида магнитных систем. Резонансные характеристики первой из них полностью соответствуют законам классической механики и электромагнетизма. Во втором и третьем случаях изучаются системы спинов элементарных частиц, для которых строгое описание поведения требует квантовомеханического рассмотрения. Но как будет показано, движение суммарного магнитного момента спиновой системы тоже подчиняется законам классической физики.

В методике исследования явлений магнитного резонанса принципиального различия для разных систем нет, хотя применяемая аппаратура не может быть полностью аналогичной, поскольку собственные частоты этих систем лежат в разных диапазонах (инфразвуковые частоты при колебаниях массивного стержня, радиодиапазон СВЧ для ферромагнитного резонанса).

## **§ 6. Основы теории резонанса**

### **1. Движение магнитного момента во внешнем магнитном поле (классическое рассмотрение)**

Если образец обладает магнитным моментом  $\mu$  и механическим моментом  $J$ , то уравнение его движения во внешнем магнитном поле  $H$  можно получить, приравняв момент  $[\mu H]$  действующих внешних сил к скорости изменения момента количества движения:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = [\vec{\mu} \cdot \vec{H}] \quad (2.1)$$

Приращение  $\frac{dJ}{dt}$  перпендикулярно как  $\mu$ , так и  $H$ . Решение этого уравнения при произвольной ориентации вектора  $J$  довольно сложно.

Поэтому ограничимся двумя предельными случаями:

- а) образец не обладает собственным механическим моментом;
- б) образец быстро вращается вокруг своей оси, параллельной магнитному моменту  $\mu$ .

а) Пусть намагниченный стержень с моментом инерции  $L$  относительно оси  $c \perp \mu$  может вращаться вокруг этой оси. Приращение момента импульса возможно только вдоль этой оси, причем необходимо, чтобы внешнее поле  $\mathbf{H}$  было перпендикулярно  $c$ . Момент импульса  $J = L\omega = -L \frac{d\theta}{dt}$ , где  $\theta$  — угол между  $\mu$  и  $\mathbf{H}$ . Тогда (2.1) примет вид

$$L \frac{d^2\theta}{dt^2} = -\mu H \sin \theta \quad (2.2)$$

или, при малых  $\theta$ :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\omega_o^2 \theta, \quad (2.3)$$

где

$$\omega_o = \sqrt{\frac{\mu H}{L}} \quad (2.4)$$

Таким образом, если нет передачи энергии, например подшипникам, на которых вращается стержень, то происходят гармонические колебания стержня. При трении амплитуда колебаний уменьшается, и со временем стержень устанавливается параллельно полю. Для поддержания постоянной амплитуды необходимо поступление энергии от внешнего источника. Пусть энергия от него передается стержню в виде осциллирующего магнитного поля

$$H_1(t) = H_1 \cos \omega t \quad (2.5)$$

перпендикулярного постоянному полю  $H_o$ . Тогда, считая, что затухание пропорционально угловой скорости и что  $\cos \theta \approx 1$ , получим вращающий момент

$$J_\alpha = \mu H_1 \cos \omega t \quad (2.6)$$

Уравнение движения приобретает вид

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \alpha \left( \frac{d\theta}{dt} \right) + \omega_o^2 \theta = \left( \frac{\mu H_1}{L} \right) \cos \omega t \quad (2.7)$$

Решение этого уравнения для установившегося режима

$$\theta(\omega, t) = \left( \frac{\mu H_1}{L} \right) \frac{\cos(\omega t - \varphi)}{\sqrt{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2 \omega^2}} \quad (2.8)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\alpha \omega}{\omega_o^2 - \omega^2} \quad (2.9)$$

Коэффициент затухания  $\alpha$  при первой производной в уравнении движения требует учета фазового сдвига  $\varphi$  между вращающим моментом и угловым смещением. Кроме того, затухание смещает частоту колебаний от  $\omega_o$   $\omega_o'$ , где

$$\omega_o' = \sqrt{\omega_o^2 - \frac{\alpha^2}{2}} \quad (2.10)$$

Затухание определяет и ширину линии, обычно она характеризуется величиной  $\Delta$  — интервалом между частотами, при которых амплитуда равна половине максимальной. Эта величина пропорциональна  $\alpha$ :

$$\Delta = \alpha\sqrt{3} \quad (2.11)$$

При резонансе ( $\omega_o = \omega$ ) согласно (2.9) фазовый угол  $\varphi = 90^\circ$ , так что вместо (2.8) имеем

$$\theta(\omega_o, t) = \left( \frac{\mu H_1}{2\alpha\omega_o} \right) \sin \omega_o t \quad (2.12)$$

Полученные соотношения справедливы для однородного внешнего магнитного поля.

б) Если намагниченный стержень обладает собственным моментом импульса  $\mathbf{J}$ , параллельным магнитному моменту, причем  $\mu = \gamma J$ , то из соотношения (2.1) получается

$$\frac{d\mu}{dt} = [\mu\gamma H_e] \quad (2.13)$$

Для решения этого уравнения рассмотрим поведение вектора во вращающейся с угловой скоростью  $\Omega$  системе координат с единичными векторами  $i, j, k$ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= \vec{i} \frac{d\mu_x}{dt} + \vec{j} \frac{d\mu_y}{dt} + \vec{k} \frac{d\mu_z}{dt} + \\ &+ [\vec{\Omega}(\vec{i}\mu_x + \vec{j}\mu_y + \vec{k}\mu_z)] = \frac{\delta\mu}{\delta t} + [\vec{\Omega} \cdot \vec{\mu}] \end{aligned} \quad (2.14)$$

При этом уравнение движения вектора  $\mu$  принимает вид

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + [\vec{\Omega} \cdot \vec{\mu}] = [\vec{\mu} \cdot \gamma \vec{H}], \text{ или } \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = [\vec{\mu} \cdot (\gamma \vec{H} + \vec{\Omega})], \quad (2.15)$$

что равносильно уравнению (2.13) движения вектора  $\mu$  в лабораторной системе координат. Если сделать замену

$$\vec{H}_e = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (2.16)$$

так как  $\mu$  — собственный магнитный момент образца, его проекции на оси координатной системы, связанной с образцом, не меняются во времени и  $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t}$  равно нулю. В этой системе координат вектор  $\mu$  неподвижен, а относительно лабораторной вращается с угловой скоростью  $\Omega = -\gamma H_o k$ .

Угловая частота

$$\omega = \gamma H_o \quad (2.17)$$

называется частотой ларморовской прецессии.

Если кроме постоянного магнитного поля  $H_0$  на образец действует поле  $H_1(t)$ , вращающееся в плоскости, перпендикулярной  $H_0$ , то условие резонанса примет вид

$$\vec{H}_{\text{эф}} = \dot{i}H_1 + \vec{k}\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \quad (2.18)$$

При выполнении (2.17) согласно (2.18) магнитный момент будет медленно (с частотой  $\omega_I = \gamma H_I$ ) прецессировать вокруг направления  $H_I$  во вращающейся с частотой  $\omega = \gamma H_0$  системе координат.

При сравнении выражений (2.4) и (2.17) можно видеть, что в рассмотренных случаях а) и б) резонансная частота по-разному зависит от внешнего магнитного поля.

В случае а) при колебаниях стержня происходит превращение кинетической энергии, пропорциональной  $\omega^2$ , в потенциальную, которая пропорциональна  $H$ , и обратно. Поэтому частота  $\omega$  пропорциональна  $\sqrt{H}$ .

В случае б), когда имеется момент количества движения образца, параллельный его магнитному моменту, происходит прецессия момента. Полная энергия образца сохраняется, но при этом нет превращения кинетической энергии в потенциальную. Частота прецессии пропорциональна моменту действующей силы, т. е. пропорциональна  $H$ . Поэтому частота  $\omega$  пропорциональна  $H$ .

Таким образом, по зависимости резонансной частоты магнитного ансамбля от напряженности поля можно судить о том, обладают ли частицы системы кроме дипольного магнитного момента параллельным ему механическим моментом.

Образец, в котором момент импульса параллелен магнитному моменту, является классическим аналогом элементарной частицы, обладающей спином и магнитным моментом. Чтобы оценить границы применимости результатов, полученных в б), рассмотрим основы квантовой теории резонанса в спиновых системах.

## 2. Квантовомеханическое рассмотрение магнитного резонанса

Элементарная частица обладает полным магнитным моментом  $\mu$  и полным моментом импульса  $J$ . Эти векторы параллельны и связаны соотношением

$$\mu = \gamma J \quad (2.19)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение — скалярная величина, характеризующая частицу.

В квантовой механике величинам  $\mu$  и  $J$  соответствуют векторные операторы  $\hat{\mu}$  и  $\hat{J}$ , причем  $\hat{J} = \hbar \hat{I}$  ( $\hat{I}$  — безразмерный оператор момента импульса такой, что имеет собственные значения  $I(I+1)$ , где  $I$  — целое или полуцелое число). Включение магнитного поля  $H$  приводит к тому, что

микрочастица приобретает дополнительную энергию –  $(\mu H)$  (зеемановское расщепление уровней). В этом случае гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.20)$$

Считая, что постоянное магнитное поле  $H_0$  совпадает по направлению с осью  $z$  выбранной системы координат, получаем

$$\hat{H} = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_z \quad (2.21)$$

собственными значениями этого гамильтониана являются произведения

$$E = -\gamma \hbar H_0 m, \quad (2.22)$$

где  $m = I, I-1, \dots, -I$  — собственные значения оператора. Учитывая, что  $\Delta m = \pm 1$  (правило отбора), энергия возможного перехода между уровнями равна  $\Delta E_0 = \gamma \hbar H_0$ . Чтобы обнаружить существование такой системы уровней, необходимо внешнее воздействие, вызывающее (переходы между ними). Закон сохранения энергии выполняется, если это взаимодействие изменяется во времени с угловой частотой  $\omega$ , определяемой соотношением  $\hbar \omega = \Delta E$ . Таким образом,

$$\omega = \gamma H_0 \quad (2.23)$$

Поскольку в условии резонанса (2.23) не входит постоянная Планка, явление магнитного резонанса допускает классическую интерпретацию.

### 3. Уравнение движения спиновой намагниченности ансамбля

С помощью уравнения (2.21) можно вычислить производные по времени от средних значений  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ . Поскольку компоненты оператора  $\hat{I}$  не зависят явно от времени, для них справедливы уравнения вида

$$\frac{dI_x}{dt} = \left( \frac{i}{\hbar} \right) [\hat{H} \cdot \hat{I}] \quad (2.24)$$

где  $[\hat{H} \cdot \hat{I}]$  — обычный коммутатор  $\hat{H} \cdot \hat{I}_x - \hat{I}_y \cdot \hat{H}$ , а  $\frac{dI_x}{dt}$  — оператор, смысл которого определяется равенством

$$\int \Phi \frac{dI_x}{dt} \Psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \Phi \hat{I}_x \Psi d\tau$$

причем  $\Phi(t)$  и  $\Psi(t)$  — волновые функции, являющиеся решением одного и того же уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi; \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H} \Phi$$

С учетом коммутационных соотношений

$$[\hat{I}_x \cdot \hat{I}_y] = i \hat{I}_z, \quad [\hat{I}_z \cdot \hat{I}_x] = i \hat{I}_y, \quad [\hat{I}_y \cdot \hat{I}_z] = i \hat{I}_x,$$

получим

$$\frac{dI_x}{dt} = \left( \frac{i}{\hbar} \right) \cdot [\hat{H} \cdot \hat{I}_x] = -i \gamma \hbar H_0 [\hat{I}_z \cdot \hat{I}_x] = \gamma \hbar H_0 \hat{I}_y$$

Аналогичным образом

$$\frac{dI_y}{dt} = -\gamma H \hat{I}_x; \quad \frac{dI_z}{dt} = 0$$

Эти уравнения являются компонентами векторного операторного уравнения

$$\frac{d\hat{I}}{dt} = [\hat{I} \cdot \gamma H]$$

Производя усреднение и учитывая, что  $\mu = \gamma \hbar \hat{I}$ , получаем уравнение для среднего значения магнитного момента

$$\frac{d\langle \mu \rangle}{dt} = [\langle \mu \rangle \cdot \gamma H] \quad (2.25)$$

Это уравнение движения для изолированного момента. Если ансамбль содержит  $n$  спинов с моментами  $\mu_k$  для  $k$ -го спина, то полный магнитный

момент  $\mu$ , равен  $\sum_{k=1}^n \mu_k$ . Если спины не взаимодействуют друг с другом, то

(2.25) справедливо для среднего значения полного магнитного момента. Так как экспериментально наблюдаемая величина намагниченности представляет собой именно среднее значение полного магнитного момента, то уравнение (2.25) правильно описывает динамику намагниченности, если пренебречь межспиновыми взаимодействиями, которые препятствуют согласованному (когерентному) движению магнитных моментов ансамбля. Уравнение (2.25) соответствует классическому равенству (2.13) между моментами действующих сил и скоростью изменения момента количества движения.

Таким образом, соотношения, полученные ранее на основе классических представлений, совпадают с результатами более строгого квантовомеханического рассмотрения, если в последнем не учитывается взаимодействие спинов между собой и с решеткой.

#### ***4. Спин-спиновое и спин-решеточное взаимодействия. Возможность наблюдения резонанса***

Выражениями (2.4) и (2.5) фактически определена возможность наблюдения единичного акта поглощения или испускания кванта энергии. Без учета взаимодействия спинов вероятность поглощения кванта энергии равна вероятности его стимулированного излучения. Тогда за конечный промежуток времени наблюдения суммарное поглощение энергии внешнего источника равно нулю.

Чтобы определить роль взаимодействия с решеткой, рассмотрим вначале простой случай не зависящих от времени вероятностей перехода, когда какие-либо физические процессы нарушают когерентность прецессии вокруг направления  $H_I$  во вращающейся системе координат.

Во внешнем магнитном поле энергия частицы со спином  $I = \frac{1}{2}$  расщепляется на два уровня, расстояние между которыми равно  $\Delta E = \gamma \hbar H_o$ . Эти уровни соответствуют ориентации спинового момента по полю и против поля, т. е. случаям, когда проекция  $m$  спина на направление поля равна  $\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ . Скорость поглощения энергии спиновой системой определяется разностью между числом квантов, поглощенных при переходе с нижнего уровня на верхний, и числом квантов, излученных вследствие обратного перехода.

Вероятности  $W$  этих переходов равны, так что

$$\frac{dE}{dt} = N_+ W \hbar \omega - N_- W \hbar \omega = \hbar \omega W n \quad (2.26)$$

( $n = N_+ - N_-$ ,  $N = N_+ + N_-$  — полное число спинов на обоих уровнях,  $N_+$  и  $N_-$  — населенность нижнего и верхнего уровня, соответственно). Изменение избыточной населенности

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (2.27)$$

приводит к тому, что по истечении времени  $t$  она равна

$$n(t) = n(0)e^{-2Wt}. \quad (2.28)$$

Таким образом,  $n \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$  и резонансное поглощение прекратится, если нет какого-то взаимодействия, обеспечивающего стабильную разность населенностей, например создающего условия, при которых переходы из нижнего состояния в верхнее происходят медленнее обратных переходов. Для этого необходим некий «резервуар», отводящий тепло от спиновой системы (иначе в ней будет накапливаться энергия). Передача энергии «резервуару» возможна, пока отношение населенностей  $\frac{N_-}{N_+}$  не достигнет

некоторой величины  $\frac{N_-^o}{N_+^o}$ , удовлетворяющей условию равновесия

$$\frac{N_-^o}{N_+^o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\gamma \hbar H_o}{kT}} \quad (2.29)$$

при температуре «резервуара»  $T$ .

Скорость изменения населенностей в отсутствие внешнего поля, обусловленная тепловым контактом с «резервуаром» (решеткой или другой спиновой системой), определяется уравнением

$$\frac{dN}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow}, \quad (2.30)$$

где в соответствии с (2.29)  $W_{\uparrow}$  не равно  $W_{\downarrow}$  (иначе в стационарном состоянии, когда  $\frac{dN}{dt} = 0$ , было бы  $\frac{N_{-}^o}{N_{+}^o} = 1$ ). Таким образом,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (2.31)$$

где

$$n_o = N \frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}}; \quad \frac{1}{T_1} = W_{\downarrow} - W_{\uparrow} \quad (2.32)$$

Решая (2.31), получим

$$n = n_o + Ae^{-\frac{t}{T_1}} \quad (2.33)$$

Таким образом,  $n_o$  — это определяемая температурой «резервуара» равновесная населенность, скорость достижения которой определяется величиной  $T_1$  — временем спин-решеточной релаксации.

При наложении внешнего переменного поля скорость изменения населенностей определяется из (2.31) и (2.27):

$$\frac{dn}{dt} = -2nW + \frac{n_o - n}{T_1}. \quad (2.34)$$

В стационарном состоянии, когда  $\frac{dn}{dt} = 0$ , получим

$$n = \frac{n_o}{1 + 2WT_1}. \quad (2.35)$$

Тогда скорость поглощения энергии

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = \frac{n_o\hbar\omega W}{1 + 2WT_1}. \quad (2.36)$$

При экспериментальном наблюдении резонанса вероятность перехода  $W$  пропорциональна квадрату амплитуды внешнего переменного поля. Тогда в соответствии с (2.36) возможно насыщение резонансного поглощения: при  $WT_1 \ll 1$  наблюдаемый сигнал; растет с ростом амплитуды, а при нарушении этого условия рост сигнала прекращается, так что отношение амплитуды сигнала к амплитуде поля начинает уменьшаться.

Обсуждая соотношения (2.26) — (2.36), мы рассматривали не зависящие от времени вероятности перехода, которые без учета взаимодействия с решеткой приводили к простому выравниванию населенностей уровней (см. (2.28)), а с учетом его — к равновесной разности заселенностей (2.29). Выражением (2.33) определяется скорость перехода в состояние, при котором число спинов на нижнем уровне (т. е. ориентированных по полю  $H_o \parallel z$ ) больше числа спинов на верхнем уровне.



Поскольку намагниченность образца в направлении поля  $I_z$  равна  $\frac{1}{2\gamma\hbar n}$ , формулу (2.31) можно представить в виде

$$\frac{dI_z}{dt} = \frac{I_o - I_z}{T_1} \quad (2.37)$$

где  $I_o$  — равновесное значение намагниченности, выражаемое через величину постоянного магнитного поля  $H_o$  и восприимчивость  $\chi_o$ :

$$I_o = \chi_o H_o \quad (2.38)$$

С учетом (2.37) и того, что (2.28) справедливо для полной намагниченности, имеем

$$\frac{dI_z}{dt} = \frac{I_o - I_z}{T_1} + \gamma[\vec{I} \cdot \vec{H}] \quad (2.39)$$

Компоненты по осям  $x, y$  в состоянии теплового равновесия исчезают, так как  $I$  ориентируется параллельно  $H_o$ , т. е.

$$\frac{dI_x}{dt} = \gamma[\vec{I} \cdot \vec{H}]_x - \frac{I_x}{T_2} \quad (2.40)$$

$$\frac{dI_y}{dt} = \gamma[\vec{I} \cdot \vec{H}]_y - \frac{I_y}{T_2} \quad (2.41)$$

Здесь  $T_2$  — так называемое время поперечной (в отличие от продольной —  $T_1$ ) релаксации, характерное для скорости затухания поперечных ( $x$  и  $y$ ) компонент намагниченности. Это затухание обусловлено нарушением когерентности фаз прецессирующих спинов вследствие взаимодействия спинового момента с магнитным полем, созданным другими спинами. Таким образом,  $T_2$  характеризует величину спин-спинового взаимодействия. Уравнения (2.39) — (2.41) введены Блохом. Они справедливы и в более общем случае, когда поле  $H$  зависит от времени. Их решение при  $H(t) = H_o + H_1 \cos \omega t$  ( $|H_1| \ll |H_o|$ ) дает выражения для составляющих намагниченности

$$I_x = \frac{\chi_o \omega_o T_2^2 (\omega_o - \omega) H_1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2}$$

$$I_y = \frac{\chi_o \omega_o T_2 H_1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2}$$

которым соответствуют действительная и мнимая компоненты восприимчивости образца

$$\chi' = \frac{\chi_o \omega_o T_2^2 (\omega_o - \omega)}{2(1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2)} \quad (2.42)$$

$$\chi'' = \frac{\chi_o \omega_o T_2}{2(1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2)} \quad (2.43)$$

Введение образца изменяет индуктивность и сопротивление резонатора. Изменение индуктивности определяется действительной составляющей (2.42) комплексной проницаемости, а изменение сопротивления — мнимой (2.43). В зависимости от настройки измерительной аппаратуры регистрируется либо сигнал поглощения (уменьшение амплитуды), либо сигнал дисперсии. Поглощение соответствует уменьшению амплитуды электромагнитных колебаний вследствие увеличения потерь в резонаторе при росте его активного сопротивления.

### §7. Экспериментальная часть

При исследовании магнитного резонанса очень важно добиться по возможности максимальной однородности внешнего магнитного поля. В противном случае условие резонанса (2.9) для разных участков магнитного стержня (или (2.17) для разных областей спиновой магнитной системы) выполняется при различных частотах, что приводит к уширению линии, которое не отражает особенности изучаемой системы или качество измерительного комплекса.

Для образца, не обладающего собственным механическим моментом, мы уже отмечали возможность сдвига резонансной частоты (уравнение (2.10)) при вынужденных колебаниях. Имеет место подобный сдвиг и в спиновых системах. В ядерном резонансе он приводит к так называемой естественной ширине линии, которая пропорциональна амплитуде возбуждающего поля ВЧ. Поэтому амплитуду поля высокой частоты выбирают такой, чтобы естественная ширина линии не превышала расширение сигнала, обусловленное другими эффектами (например, спин-спиновым взаимодействием, которое приводит к разупорядочению ориентации спиновых магнитных моментов и проявляется так же, как неоднородность внешнего поля). Существенную роль играет время спин-решеточной релаксации. Если оно велико, то в соответствии с (2.36) улучшить отношение сигнала к шуму путем повышения амплитуды возбуждающего поля невозможно. В таких случаях измерения ведут при малой амплитуде переменного поля, или, если возможно, искусственно уменьшают время релаксации (например, эффективно добавление парамагнитных ионов при исследовании резонанса протонов в воде).

Следует принимать во внимание возможность наложения локальных полей на внешнее магнитное поле или изменение его величины и ориентации в объеме исследуемого ансамбля. Поэтому в выведенных соотношениях, например (2.17), нужно заменить  $H$  эффективным полем  $H_{эф}$ , учитывающим как изменение величины магнитного поля, так и другие взаимодействия элементарной частицы, приводящие к расщеплению ее уровней энергии в магнитном поле, т. е. изменяющие энергию разрешенных переходов.

Особенно резко это проявляется в ферромагнетиках, где для определения  $H_{эф}$  надо знать зависящую от ориентации намагниченности

часть свободной энергии кристалла, которая в общем случае может быть представлена суммой

$$E = E_o + E_p + E_a + E_{м.у.} + E_{обм} + E_D \quad (2.44)$$

где  $E_o$  — энергия взаимодействия с внешним полем,  $E_p$  — энергия размагничивающего поля поверхностных магнитных «зарядов»,  $E_a$  — энергия кристаллографической магнитной анизотропии, зависящей от углов между намагниченностью и главными осями кристалла,  $E_{м.у.}$  — магнитоупругая энергия,  $E_{обм}$  — обменная энергия, связанная с пространственной неоднородностью намагниченности в кристалле,  $E_D$  — энергия доменных границ.

Приведенное в (2.44) многообразие параметров, определяющих эффективное поле, иллюстрирует как трудности интерпретации результатов исследования наугад выбранного образца, так и богатые возможности получения информации с помощью ферромагнитного резонанса, если образец и условия эксперимента выбираются такими, что часть указанных параметров можно не учитывать.

Например, в сильном внешнем поле образец становится однодоменным — можно не учитывать  $E_D$ . Если образец сферический, то анизотропия формы отсутствует и влияние  $E_p$  одинаково по всем направлениям. В тонких металлических пленках или же в образцах с малой электропроводностью (ферромагнитных полупроводниках — ферритах) можно пренебречь пространственной неоднородностью намагниченности и потому не учитывать  $E_{обм}$ . Обратив особое внимание на снятие упругих напряжений при изготовлении образца, можно не учитывать  $E_{м.у.}$ .

При этих условиях, минимизируя величину свободной энергии, получим, что  $H_{эф}$  зависит от  $E_a$  и  $E_o$ . Если не учесть какую-либо анизотропию в образце, то найденное из зависимости резонансной частоты от поля и из соотношения

$$\gamma = \frac{g|e|}{2m_e c} \quad (2.45)$$

значение  $g$  фактора может оказаться неверным.

Энергию кристаллографической магнитной анизотропии  $E_a$  можно представить в виде степенного ряда по направляющим косинусам вектора намагниченности относительно главных осей кристалла. Для кристаллов кубической симметрии, пренебрегая членами более высокого порядка в разложении, имеем

$$E_a = K_o + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots$$

( $K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая константы анизотропии;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы  $I_s$  относительно ребер куба).

В большинстве случаев первая константа анизотропии существенно больше второй и последующих констант и лежит в пределах величин  $10^3$  —  $10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. В монокристаллах кубической симметрии с отрицательными

константами  $K_1$  и  $K_2$  ребра кубической элементарной ячейки являются направлениями трудного намагничивания, а пространственные диагонали — легкого. В монокристаллах с положительными константами — наоборот. В обоих случаях диагонали граней куба — это направления «промежуточной трудности» намагничивания.

Для направлений легкого намагничивания, соответствующих минимуму энергии анизотропии, векторы  $I_s$  и  $H_o$  всегда совпадают по направлению, а резонансная частота является однозначной линейной функцией подмагничивающего поля. Если же подмагничивающее поле приложено вдоль осей трудного намагничивания, то  $I_s$  параллелен  $H_o$  при

$H_o > \frac{2|K_1|}{I_s}$  для оси [100] и при  $H_o > \frac{4}{3} \cdot \frac{|K_2|}{I_s}$  для оси [111]. В этих двух

случаях резонансная частота определяется простыми соотношениями

$$\frac{\omega_{рез}}{\gamma} = H_{110} + 2 \frac{|K_1|}{I_s} \quad (\text{для оси [100]}) \quad (2.46)$$

$$\frac{\omega_{рез}}{\gamma} = H_{111} - \frac{4}{3} \cdot \frac{|K_1|}{I_s} \quad (\text{для оси [111]}) \quad (2.47)$$

Из экспериментально наблюдаемых угловых вариаций резонансного поля при заданной кристаллографической плоскости высокой симметрии можно определить константы анизотропии и g-фактор. Обычно для этой цели монокристаллический образец в форме сферы монтируется на стержне, который может вращаться вокруг собственной оси. Микроволновые и подмагничивающие поля, будучи перпендикулярными друг к другу, лежат в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Наиболее часто образец монтируют так, чтобы эта плоскость совпадала с плоскостью типа (011). В этом случае ориентация поля вдоль трудной, легкой или промежуточной оси устанавливается просто поворотом стержня.

### Упражнение 1.

#### Градуировка поля электромагнита методом протонного резонанса.

Как уже указывалось во введении, зависимость собственной частоты прецессии ядер атомов от напряженности магнитного поля позволяет использовать магнитный резонанс для измерения магнитных полей. Схема установки приведена на рисунке 3.

Подробное описание измерителя магнитной индукции Ш1-1 прилагается к установке. Ампула датчика прибора наполнена дистиллированной водой с добавлением хлористого железа (0,5% раствор).

Ампула помещена в катушку индуктивности, являющуюся частью контура генератора ВЧ, частоту которого плавно изменяют. При резонансе поглощение энергии ВЧ поля ядрами рабочего вещества приводит к уменьшению добротности контура, а значит к уменьшению амплитуды

генерируемых колебаний. Для обнаружения резонанса постоянное магнитное поле модулируют с помощью вспомогательных катушек полем низкой частоты (50 Гц) с амплитудой несколько эрстед. Благодаря периодическому изменению измеряемого поля вблизи резонансного значения, условия ЯМР повторяются дважды за период, что позволяет наблюдать стационарную картинку на осциллографе.

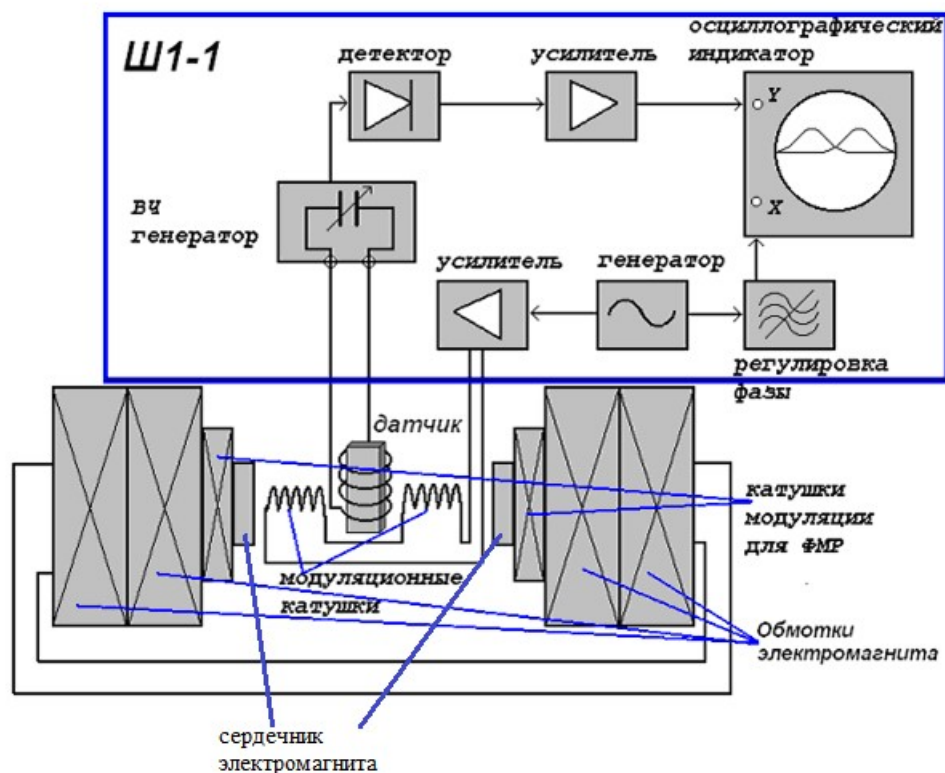


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

### ***Проведение измерений.***

1. Ручкой регулировки частоты генератора ВЧ на панели прибора Ш1-1 установить минимальную частоту генерации.
2. Ручкой «Уровень генерации» установить уровень генерации порядка 2 – 3 деления шкалы стрелочного индикатора.
3. Установить начальный ток через обмотки электромагнита 0,21 А. Плавно изменяя частоту генератора, добиться появления сигнала ЯМР на осциллографическом индикаторе прибора и поместить его в центр экрана.
4. Записать величину тока и показания частотомера.
5. Повторять измерения, увеличивая ток с шагом 0,04 А, до максимально возможного тока.
6. По результатам измерений построить зависимость поля электромагнита от величины тока в его обмотках (считать  $\gamma_p = 2.6753 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{Э} \cdot \text{с}}$ )
7. Установить ток в обмотках электромагнита 0,35 А. Добиться на экране осциллографического индикатора устойчивого сигнала поглощения ЯМР. Качественно изучить зависимость амплитуды сигнала от величины

амплитуды генерации (контролируется по стрелочному индикатору).  
Объяснить получаемую зависимость.

### **Упражнение 2.**

#### ***Ферромагнитный резонанс в монокристалле феррита-граната иттрия***

Исследуемый образец представляет собой тонкую пластинку ( $d \sim 0,1$  мм) диаметром 2 мм, вырезанную из монокристалла железо-иттриевого граната. Пластинка закреплена на стержне, вводимом в СВЧ-резонатор. В качестве резонатора используется короткозамкнутый отрезок прямоугольного волновода.

Ферромагнитный резонанс наблюдается при фиксированной частоте генератора Г4-111/б, равной 9,8 ГГц.

#### **Порядок проведения измерений:**

1. С помощью трансформатора (ЛАТР) установить ток через модулирующие катушки 4 Ампера (30 делений ЛАТР).
2. Плавно увеличивая ток питания обмотки электромагнита, добиться появления на экране осциллографа резонансного сигнала.
3. Подобрать величину поля электромагнита так, чтобы ФМР происходил при прохождении тока в катушках модуляции через нулевое значение, после чего измерить поле электромагнита.
4. Повторить измерения, меняя ориентацию образца с шагом 10 градусов.
5. Для осей легкого и трудного намагничивания измерить ширину линии ФМР: вращая ручку регулировки частоты генератора на передней панели Ш1-1, перемещать сигнал ЯМР влево и вправо от центра линии ФМР на расстояния, при которых амплитуда сигнала ФМР вдвое меньше максимальной.

По результатам измерений построить график зависимости резонансного поля от ориентации образца. Используя формулы (2.45 – 2.47) определить  $\gamma$ ,  $g$ -фактор и константу анизотропии.

#### ***ЛИТЕРАТУРА***

1. Леше А. Ядерная индукция. М.: ИЛ, 1963, с. 13 – 33, 37 – 48, 51 – 57.
2. Ферромагнитный резонанс: сб. статей. М.: Физматгиз, 1961, гл. 2.
3. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967, гл. 1– 2.