

УДК 539.143.43

Н. А. СЕРГЕЕВ, Д. С. РЯБУШКИН, А. В. САПИГА, С. Н. МАКСИМОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С ВНУТРЕННЕЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ МЕТОДОМ «МОМЕНТОВ»

Предложен новый подход к исследованию формы линии ядерного магнитного резонанса в твердых телах с внутренней подвижностью магнитных ядер. Спектр ЯМР представляется в виде бесконечной цепной дроби, суммирование которой позволяет получить форму линии со сколь угодно высокой точностью. Предлагаемый метод используется для исследования диффузионной подвижности ионов фтора в PbF_2 .

Проблема вычисления формы линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) диамагнитных твердых тел представляет собой одну из наиболее фундаментальных проблем радиоспектроскопии. В случае «жесткой» кристаллической решетки, когда магнитные ядра считаются неподвижными, наиболее плодотворным подходом к решению задачи о форме линии ЯМР является формализм «функции памяти» [1—3]. В этом подходе выражение для формы линии ЯМР представляется в виде бесконечной цепной дроби, параметрами которой являются моменты линии ЯМР. Как впервые показал Ван Флек [4], для заданного гамильтониана взаимодействия ядерной спиновой системы начальные моменты формы линии могут быть вычислены точно. Следовательно, проблема вычисления формы линии сводится к решению задачи определения минимального количества начальных моментов, достаточного для того, чтобы восстановить форму линии. В [3, 5] показано, что использование только второго и четвертого моментов и специальной процедуры суммирования бесконечной цепной дроби позволяет с высокой точностью воспроизвести спад свободной прецессии (ССП), являющийся фурье-образом от формы линии ЯМР [6].

В случае твердых тел с внутренней подвижностью магнитных ядер (диффузия, реориентация и т. д.), когда гамильтониан взаимодействия ядерной спиновой системы становится зависящим явно от времени, процедура вычисления формы линии значительно усложняется. В [7, 8] было предложено использовать для анализа формы линии твердых тел с внутренней подвижностью метод, подобный методу моментов Ван Флека. Суть метода состоит в представлении формы СПП в виде степенного ряда по времени

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} a_n \quad (1)$$

и вычисления начальных коэффициентов ряда a_n . Коэффициенты a_n в случае «жесткой» кристаллической решетки совпадают с моментами формы линии ЯМР. При наличии в твердом теле внутренней подвижности магнитных ядер коэффициенты a_n становятся зависящими от микроскопического механизма подвижности магнитных ядер. Необходимо отметить, что коэффициенты a_n , так же, как и моменты формы линии, могут быть вычислены точно практически для любых спиновых систем и моделей внутренней подвижности. В частности, для модели случайных прыжков по N положениям равновесия в [8, 9] получено

$$\begin{aligned} a_0 &= 1, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = M_2, \\ a_3 &= i\Delta M_2/\tau_c, \quad a_4 = M_4 - \Delta M_2/\tau_c^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где τ_c — время корреляции, характеризующее внутреннюю подвижность магнитных ядер; M_2 и M_4 — второй и четвертый моменты линии поглощения «жесткой» решетки; $\Delta M_2 = M_2 - \bar{M}_2$, \bar{M}_2 — второй момент суженной движением формы линии.

Знание нескольких начальных коэффициентов a_n («моментов» формы линии ЯМР твердых тел с внутренней подвижностью) не позволяет восстановить форму ССП с помощью ряда (1) из-за плохой сходимости последнего. Однако можно предположить, что и в случае твердых тел с внутренней подвижностью можно развить формализм, подобный формализму «функции памяти», параметрами которого будут коэффициенты a_n ряда (1).

Целью настоящей работы является теоретическое изучение возможности обобщения результатов работ [1—3] на случай твердых тел с внутренней подвижностью и применение полученных теоретических результатов для исследования диффузионной подвижности ионов фтора в PbF_2 по форме линии ЯМР.

Будем предполагать, что временное развитие матрицы плотности ядерной спиновой системы $\rho(\Omega_i, t)$ описывается стохастическим уравнением Лиувилля [10, 11]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\Omega_i, t) = i[\rho(\Omega_i, t), H(\Omega_i)] + \sum_{j=1}^N W_{ij} \rho(\Omega_j, t), \quad (3)$$

где Ω_i — набор решеточных переменных, определяющих равновесное положение системы; $\hbar H(\Omega_i)$ — гамильтониан системы в конфигурации Ω_i ; W_{ij} — вероятность «перескока» системы в единицу времени из решеточной конфигурации Ω_i в конфигурацию Ω_j . Применимость стохастического уравнения Лиувилля к задачам магнитного резонанса подробно рассмотрена в [10—12].

Введем супероператор Лиувилля L с матричными элементами

$$L_{ij} = \delta_{ij}[\dots, H(\Omega_j)] - iW_{ij},$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, и вектор $\rho(t)$ с проекциями

$$\rho(\Omega_1, t), \rho(\Omega_2, t), \dots, \rho(\Omega_N, t).$$

В операторной форме уравнение (3) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = iL\rho(t), \quad (4)$$

где

$$(L\rho(t))_i = \sum_j L_{ij} \rho(\Omega_j, t).$$

Формальным решением уравнения (4) является

$$\rho(t) = e^{itL} \rho(0) = \left[1 + itL + \frac{1}{2!} (it)^2 L^2 + \dots \right] \rho(0). \quad (5)$$

Форма спада свободной прецессии $G(t)$ определяется средним значением поперечной к постоянному магнитному полю \mathbf{B}_0 ($\mathbf{B}_0 \parallel OZ$) составляющей полного ядерного магнитного момента системы после действия $\pi/2$ -импульса [6]:

$$G(t) = \text{Sp}(\rho(t)I_x) / \text{Sp}(I_x^2). \quad (6)$$

Учитывая, что $I_x(0)$ — вектор с компонентами $I_x(\Omega_1, 0), \dots, I_x(\Omega_N, 0)$, выражение (6) можно записать в виде

$$G(t) = \text{Sp}\{e^{itL} I_x \cdot I_x\} / \text{Sp}(I_x^2) \equiv \langle I_x(t) | I_x(0) \rangle / \langle I_x | I_x \rangle, \quad (7)$$

где для компактности записи введены бра- и кэт-лиувиллевские векторы состояний [13, 14].

Из выражения (7) следуют простые формулы для вычисления коэффициентов a_n ряда (1):

$$a_n = \langle I_x | L^n | I_x \rangle / \langle I_x | I_x \rangle. \quad (8)$$

Введем ортогональный базис векторов состояний $|\kappa\rangle$ и разложим по нему вектор $|I_x(t)\rangle$:

$$|I_x(t)\rangle = \sum_{\kappa=0}^{\infty} A_{\kappa}(t) \cdot |\kappa\rangle, \quad (9)$$

где

$$A_{\kappa}(t) = \langle \kappa | I_x(t) \rangle / \langle \kappa | \kappa \rangle.$$

Легко видеть, что $A_0(t) \equiv G(t)$.

Учитывая ортогональность векторов состояний $|\kappa\rangle$, получим

$$\frac{dA_n(t)}{dt} = i \sum_{m=0}^{\infty} A_m(t) \cdot \frac{\langle n | L | m \rangle}{\langle n | n \rangle}. \quad (10)$$

Используя процедуру ортогонализации Шмидта, выберем в качестве ортогонального базиса набор векторов состояний

$$|n\rangle = L^n |0\rangle - \sum_{\kappa=0}^{n-1} \frac{\langle \kappa | L^n | 0 \rangle}{\langle \kappa | \kappa \rangle} \cdot |\kappa\rangle, \quad (11)$$

$$|0\rangle \equiv |I_x(0)\rangle.$$

Тогда вместо (10) имеем

$$-i \frac{dA_n(t)}{dt} = A_{n-1}(t) + \omega_n A_n(t) + \nu_n^2 A_{n+1}(t), \quad (12)$$

где

$$\omega_n = \langle n | L | n \rangle / \langle n | n \rangle,$$

$$\nu_n^2 = \langle n+1 | n+1 \rangle / \langle n | n \rangle.$$

Следуя [2, 3], можно показать, что любой вектор состояния $|n\rangle$ может быть выражен через $|0\rangle$ с помощью процедуры

$$|n\rangle = D^{(n)} |0\rangle,$$

где

$$D^{(n)} = \begin{vmatrix} L - \omega_0 & \nu_0^2 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & L - \omega_1 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & L - \omega_n \end{vmatrix}. \quad (13)$$

Используя (13), находим связь начальных коэффициентов ν_n^2 и ω_n с коэффициентами a_n ряда (1):

$$\begin{aligned} \nu_0^2 &= a_2, \\ \nu_1^2 &= (a_2 \cdot a_4 - a_3^2 - a_2^3) / a_2^2, \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \omega_0 &= 0, \quad \omega_1 = a_3 / a_2, \\ \omega_2 &= (a_3 a_2^2 - 2a_2 a_3 a_4 + a_3^3) / (a_4 a_2^2 - a_2 a_3^2 - a_2^4). \end{aligned} \quad (14)$$

где a_n определены в (8).

Вводя вспомогательную величину

$$A_n(S) = \int_0^{\infty} A_n(t) \cdot \exp(-St) dt, \quad (15)$$

сведем систему дифференциальных уравнений (12) к системе алгебраических уравнений

$$A_{n-1}(S) + (\omega_n + iS) A_n(S) + \nu_n^2 A_{n+1}(S) = iA_n(0) \quad (16)$$

Выше отмечалось, что форма линии ЯМР и форма ССП связаны друг с другом преобразованием Фурье. Поэтому, если в (15) положить $S = i(\omega_0 - \omega)$, где ω_0 и ω — резонансная и текущая частоты соответственно, то для вычисления формы линии ЯМР $F(\omega)$ необходимо найти лишь $A_0(S)$. Система уравнений (16) имеет следующее решение для $A_0(S)$:

$$A_0(S) = \frac{1}{S + \frac{\nu_0^2}{S - i\omega_1 + \frac{\nu_1^2}{S - i\omega_2 + \dots}}} \quad (17)$$

В случае «жесткой» кристаллической решетки, когда все $\omega_n = 0$, (17) переходит в выражение для формы линии, полученное в [2, 3].

Поскольку вычисление всех коэффициентов ν_n^2 и ω_n в (17) невозможно, то для того чтобы вычислить в (17) бесконечную цепную дробь, необходимо сделать дополнительные предположения относительно значений ν_n^2 и ω_n при увеличении индекса n . Для простоты будем использовать, следуя [3], предположение, что в (17) начиная с некоторого номера p все $\omega_n = \omega_p$, $\nu_n^2 = \nu_p^2$ ($n \geq p$). Тогда, решая уравнение

$$K_p = \frac{\nu_p^2}{S - i\omega_p + K_p},$$

нетрудно выполнить суммирование бесконечной цепной дроби.

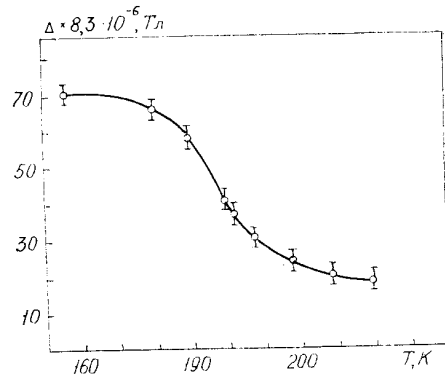


Рис. 1

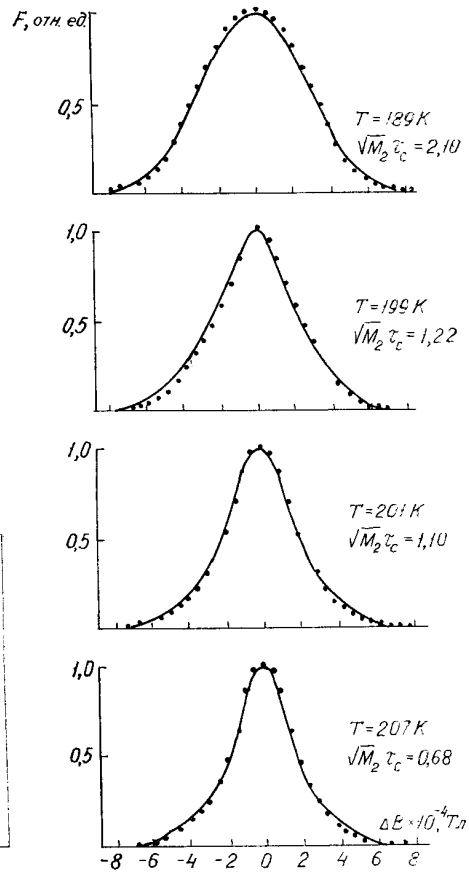


Рис. 2

Рассмотрим два первых приближения.

1. При $n=0$ (все $\omega_n=0$ и $\nu_n^2=M_2$) находим из (17)

$$F^{(0)}(\Delta\omega) = \frac{1}{2\nu_0} \sqrt{1 - \frac{(\Delta\omega)^2}{4\nu_0^2}},$$

где $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$.

Таким образом, в нулевом приближении форма линии определяется только вторым моментом и не зависит от движения магнитных ядер в кристаллической решетке.

2. При $n=1$ (все $\omega_n = \omega_1$ и $\nu_n^2 = \nu_1^2$) находим

$$F^{(1)}(\Delta\omega) = \frac{\nu_0^2 (\delta + R)}{[2\nu_0^2 + J\Delta\omega - (\Delta\omega)^2]^2 + (\Delta\omega)^2 (\delta + R)^2}, \quad (18)$$

где

$$\delta = -i\omega_1, \quad R = T_1 \cos(\Psi/2), \quad J = T_1 \sin(\Psi/2),$$

$$\operatorname{tg} \Psi = 2\delta\Delta\omega / (\Delta\omega^2 - \delta^2 - 4\nu_1^2),$$

$$T_1 = [(\delta^2 + 4\nu_1^2 - \Delta\omega^2)^2 + 4\delta^2\Delta\omega^2]^{1/4}.$$

Выражение (18) было использовано нами для анализа температурных изменений формы линии ЯМР ^{19}F в PbF_2 . В качестве коэффициентов $a_0 \div a_4$ использовались коэффициенты, приведенные в (2). Вследствие того, что при диффузионной подвижности $\bar{M}_2 = 0$, в (2) принималось, что $\Delta M_2 = M_2$.

В качестве образца был выбран поликристалл PbF_2 с 6,5%-й добавкой КФ. Регистрация спектров ЯМР проводилась на спектрометре широких линий в магнитном поле 5 кЭ при температурах от 156 до 239 К. На рис. 1 приведена зависимость ширины линии ЯМР от температуры. Сравнение теоретических (построенных по (18)) и экспериментальных линий ЯМР проводилось на участке от 189 до 210 К, которому соответствует переходная область от случая «жесткой» решетки к случаю суженной движением формы линии.

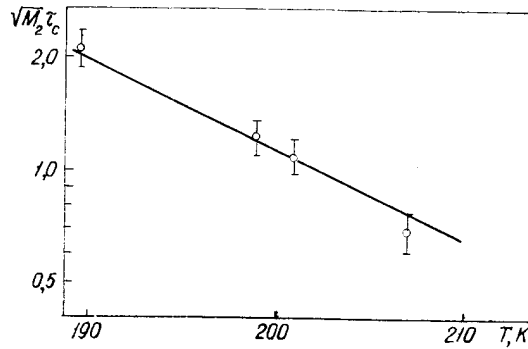


Рис. 3

Сравнение проводилось на ЭВМ методом наименьших квадратов. Результаты расчета (.....) и соответствующие значения безразмерного параметра $\sqrt{M_2} \tau_c$ приведены на рис. 2. Предполагая, что время корреляции τ_c , описывающее диффузионную подвижность ионов фтора PbF_2 , зависит от температуры согласно закону Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(U/RT),$$

где U — энергия активации диффузионного движения, τ_0 — постоянная, по зависимости $\sqrt{M_2} \tau_c$ от T , представленной на рис. 3, находим

$$U = (18,4 \pm 1,0) \text{ кДж/моль};$$

$$\tau_0 = (3,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-10} \text{ с}.$$

Полученные значения энергии активации U диффузионного движения ионов фтора и предэкспоненциального множителя τ_0 находятся в хорошем согласии с известными из литературы данными [15].

Авторы выражают глубокую благодарность В. М. Бузнику и В. А. Вопилову за предоставленные спектры ЯМР, а также Р. Я. Закирову за синтез образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mori H.//Progr. Theor. Phys. — 1965. — V. 33. — P. 423.
2. Lado F., Memory J. D., Parker G. W.//Phys. Rev. — 1971. — V. 4. — P. 1406.
3. Engelsberg M., Lowe I. J.//Phys. Rev. B. — 1975. — V. 12. — № 9. — P. 3547.
4. Van Vleck J. H.//Phys. Rev. — 1948. — V. 74. — P. 1148.
5. Engelsberg M., Nai Cheng Chao.//Phys. Rev. B. — 1979. — V. 12. — № 11. — P. 5043.
6. Lowe I. J., Norberg R. E.//Phys. Rev. — 1957. — V. 107. — P. 46.
7. Lowe I. J., Vollmers K. W., Punkkinen M.//Proceedings of the Specialized Colloque AMPERE. — Krakow, 1973. — P. 70.
8. Lowe I. J.//Proceedings of the IV AMPERE International Summer School. — Pula, 1977. — P. 343.
9. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С.//Изв. вузов. Физика. — 1982. — № 7. — С. 48.
10. Корст Н. Н., Анциферова Л. И.//УФН. — 1978. — Т. 126. — С. 67.
11. Александров И. В., Хазанович Т. И.//Теоретические проблемы химической физики. — М.: Наука, 1982. — С. 290.
12. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. — М.: Наука, 1975. — Гл. 2.
13. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. — М.: Мир, 1983. — С. 247.
14. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. — М.: Мир, 1984. — Т. 1. — Гл. 1.
15. Бузник В. М. Ядерный резонанс в ионных кристаллах. — Новосибирск, Наука, 1981. — Гл. VII.

Симферопольский госуниверситет
им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию 15.09.87.

УДК 621.315.592

Б. Е. ДЕРКАЧ, В. В. СЛЫНЬКО

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $2H-WSe_2$

Исследована магнитная восприимчивость χ и анизотропия магнитной восприимчивости $\Delta\chi_L$ слоистых полупроводниковых кристаллов $2H-WSe_2$ в интервале температур 77—300 К и магнитных полей 1—10 кЭ.

Диселенид вольфрама относится к группе слоистых гексагональных соединений со структурой типа $2H-MoS_2$ [1]. Кристаллическая структура соединений может быть представлена в виде повторяющихся трехкратных слоев в последовательности анион—катион—анион. Катионы находятся в тригонально-призматических пустотах, образованных двумя слоями плотно упакованных анионов. Внутри слоя действует ионно-ковалентная связь, между слоями — типа Ван-дер-Ваальса, т. е. характер химической связи аналогичен полупроводниковым кристаллам группы GaS. Однако в структуре $2H-WSe_2$ в отличие от соединений группы GaS отсутствует металлическая связь, что приводит к существенному различию их магнитных свойств.

В настоящей работе приведены результаты исследования анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_L$ и магнитной восприимчивости χ монокристаллов и порошкообразных образцов $2H-WSe_2$. Измерение $\Delta\chi$ проводилось методом крутильных весов [2], магнитной восприимчивости — методом Фарадея [3]. Предстояло выяснить, во-первых, каким образом отсутствие металлической связи в кристаллах $2H-WSe_2$ влияет на анизотропию магнитной восприимчивости кристаллической решет-