

РЕЗЮМЕ. Досліджено термо-ерс інтерметалічних сполук на основі Yb типу YbM_2X_2 ($M=Co, Ni, Cu, X=Si, Ge$). Виявлено низькотемпературні піки, зумовлені станом з проміжною валентністю Yb. Результати розрахунку параметрів електронної структури, проведеного в рамках моделі локальної фермі-рідини з використанням експериментальних даних про термо-ерс, добре узгоджуються з результатами розрахунку зонної структури $YbCu_2Si_2$, що базується на експериментальному значенні електронної теплоємності з врахуванням кратності виродження $(2J+1)$ стану Yb^{2+} .

SUMMARY. Thermoelectric power of Yb-based intermetallic alloys YbM_2Si_2 ($M=Co, Ni, Cu$) and YbM_2Ge_2 ($M=Fe, Co, Ni$) have been investigated and found to have anomalous low-temperature peaks conditioned by intermediate Yb valency. Calculation of electronic structure parameters performed in frames of the localized Fermi-liquid model using experimental data on the thermoelectric power is in good agreement with results of $YbCu_2Si_2$ band structure calculation based on the experimental value of the electronic heat capacity with regard for the $(2J+1)$ -fold Yb^{2+} degeneration.

УДК 539.2:194

Н. А. Сергеев, А. В. Сапига, Д. С. Рябушкин

СОЛИД-ЭХО В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

1. Солид-эхо в кристаллогидратах впервые было предсказано и исследовано в [1], где расчет его амплитуды проводился с учетом только внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия между магнитными моментами протонов молекулы воды, что не позволило описать ее зависимость от временного интервала между импульсами τ . Последующие вычисления амплитуды солид-эха с учетом как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия протонов молекул воды проводились методом моментов до членов порядка τ^6 и удовлетворительно объясняли ее затухание только при малых τ [2, 3]. В [4—7] анализ амплитуды солид-эха выполнялся с «усеченным» гамильтонианом межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, что позволило объяснить близкую к гауссовой зависимость ее от τ для поликристаллических образцов кристаллогидратов, а также модуляцию ее для монокристаллических образцов.

В настоящей работе предлагается новая методика расчета формы сигнала солид-эха, которая учитывает все члены гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия и позволяет описать основные наблюдаемые особенности солид-эха в кристаллогидратах.

2. Форма сигнала солид-эха ($90^\circ_y - \tau - \beta^\circ_x - t$) определяется выражением [8]

$$E(\tau, t) = \langle I_x(t) | R I_x(\tau) R^{-1} | I_x \rangle, \quad (1)$$

где $R = \exp(-i\beta I_x)$ — оператор, описывающий действие второго радиочастотного импульса,

$$| I_x(t) \rangle = e^{itL} | I_x \rangle, \quad (2)$$

$L = [\mathcal{H}, \dots]$ — супероператор Лиувилля [9, 10], \mathcal{H} — гамильтониан взаимодействия ядерной спиновой системы.

Внутреннее произведение двух произвольных лиувиллевских векторов $|A\rangle$ и $|B\rangle$ определяется как [9, 10]

$$\langle A | B \rangle = \text{Sp}(A^+ B) = \langle B | A \rangle^*. \quad (3)$$

Если ввести ортогональный набор векторов [10]

$$|k\rangle = \left(1 - \sum_{m=0}^{k-1} \frac{|m\rangle\langle m|}{\langle m|m\rangle}\right) L^k |I_x\rangle \quad (|0\rangle = |I_x\rangle),$$

то вектор состояния $|I_x(t)\rangle$ может быть представлен в виде [10]

$$|I_x(t)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) |k\rangle. \quad (4)$$

Функции $G_k(t)$ удовлетворяют системе уравнений [10]

$$\begin{aligned} -i \frac{dG_0}{dt} &= v_0^2 G_1, \\ -i \frac{dG_1}{dt} &= G_0 + v_1^2 G_2, \\ &\dots \\ -i \frac{dG_k}{dt} &= G_{k-1} + v_k^2 G_{k+1}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $v_k^2 = \langle k+1|k+1\rangle/\langle k|k\rangle$ — величины, выражающиеся через моменты M_n спектра поглощения ЯМР и, в частности, $v_1^2 = (M_4 - M_2^2)/M_2$, $v_0^2 = M_2$ [10].

Важно отметить, что в (4) и (5) функция $G_0(t)$ описывает форму спада свободной прецессии (ССП).

Подставляя (4) в (1), получим

$$E(\tau, t) = \sum_{k,l=0}^{\infty} G_k(\tau) G_l(t) \frac{\langle k|\tilde{l}\rangle}{\langle 0|0\rangle}, \quad (6)$$

где $|\tilde{l}\rangle = R|l\rangle R^{-1}$. Вычисляя начальные коэффициенты $\langle k|\tilde{l}\rangle/\langle 0|0\rangle$ для гамилтониана диполь-дипольного взаимодействия и подставляя их в (6), получаем

$$\begin{aligned} E(\tau, t) &= \cos^2 \beta [G_0(\tau) G_0(t) + v_0^2 G_1(\tau) G_1(t) + v_0^2 v_1^2 G_2(\tau) G_2(t) + \\ &+ v_0^2 v_1^2 v_2^2 G_3(\tau) G_3(t) + \dots] + \sin^2 \beta [G_0(\tau) G_0(t) - v_0^2 G_1(\tau) G_1(t) + \\ &+ v_0^2 v_1^2 G_2(\tau) G_2(t) - v_0^2 v_1^2 v_2^2 G_3(\tau) G_3(t) + \dots] - \cos^2 \beta \sin^2 \beta F(\tau, t) + \dots \quad (7) \end{aligned}$$

Явный вид функции $F(\tau, t)$ довольно громоздок и здесь не приводится.

Функции $G_k(t)$ ($k \geq 0$) при малых t ведут себя как t^k . Поэтому можно ожидать, что при малых t и τ для описания формы сигнала солид-эха можно ограничиться лишь несколькими начальными членами ряда (6). В (7) член при $\cos^2 \beta$ описывает СПП, который регистрируется после действия второго радиочастотного импульса.

Из (7) следует также, что зависимость амплитуды солид-эха от угла поворота β второго радиочастотного импульса будет иметь вид $\sin^2 \beta$ только при малых t и τ . С увеличением τ и t зависимость $E(2\tau)$ будет отклоняться от зависимости $\sin^2 \beta$ за счет члена при $\cos^2 \beta \sin^2 \beta$ в (7). Отметим, что ранее такое отклонение экспериментально наблюдалось для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\tau \approx 70$ мкс [6].

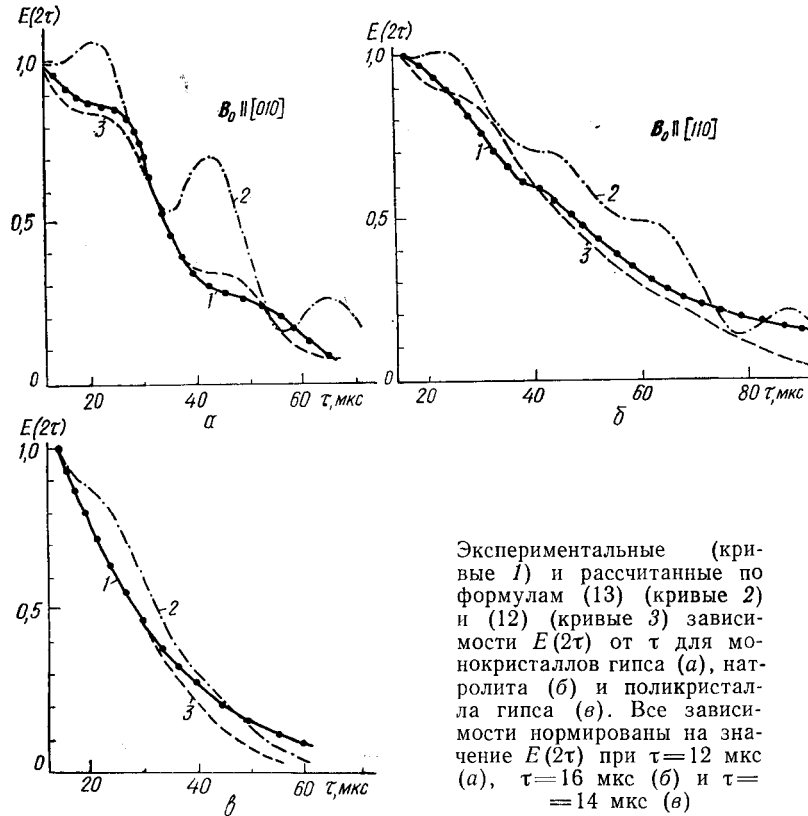
Если $\beta=90^\circ$, то из (6), (7), ограничиваясь двумя первыми членами ряда (6), имеем

$$E(\tau, t) = G_0(\tau)G(t) + \frac{1}{M_2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt} + \dots \quad (8)$$

Для изолированной двухспиновой системы ($I_1=I_2=1/2$) функция ССП имеет вид [11]

$$G_0(t) = \cos(bt), \quad (9)$$

где $b=3\gamma^2\hbar R^{-3}(1-3\cos^2\theta)/4$, γ — гиромагнитное отношение ядра, R — расстояние между ядрами, θ — угол между вектором \mathbf{R} и направлением вектора постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 .



Подставляя (9) в (8) и учитывая, что для изолированной двухспиновой системы $M_2=b^2$, получим хорошо известный результат [1]:

$$E(\tau, t) = \cos[b(t - \tau)]. \quad (10)$$

Межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие между ядрами различных двухспиновых систем можно учесть феноменологически, если взять $G_0(t)$ в виде [12]

$$G_0(t) = \cos(bt) \exp(-m_2 t^2/2), \quad (11)$$

где m_2 — межмолекулярный вклад в полный второй момент ($M_2=b^2+m_2$). Подставляя (11) в (8), в момент времени $t=\tau$ находим

$$E(2\tau) = V(2\tau) - \exp(-m_2\tau^2) \frac{m_2}{(m_2 + b^2)} [\sin(b\tau) - (b\tau) \cos(b\tau)]^2, \quad (12)$$

где

$$V(2\tau) = \exp(-m_2\tau^2) [1 + m_2\tau^2 \cos^2(b\tau)] \quad (13)$$

— амплитуда солид-эха, полученная в [7]. Оценка члена $[E(2\tau) - V(2\tau)]$ показывает, что этим членом можно пренебречь только при $\tau < 20$ мкс.

3. С целью экспериментальной проверки выражения (12) мы исследовали зависимости $E(2\tau)$ от τ при комнатной температуре для моно- и поликристаллических образцов кристаллогидратов: гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и натролита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эксперименты выполнялись на когерентном импульсном спектрометре на частоте 28 МГц. На рисунке, а приведены экспериментальная и рассчитанные зависимости $E(2\tau)$ от τ для монокристалла гипса. Видно, что полученное нами выражение (12) лучше согласуется с экспериментом, чем известная формула (13). Полученные значения $\sqrt{m_2} = 0,94$ Гс и $b = 5,3$ Гс хорошо согласуются с литературными данными [13]. На рисунке, б приведены зависимости $E(2\tau)$ от τ для монокристалла натролита. В этом случае при $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$ спектр ЯМР представляет собой два слабо разрешенных дублета [14]. На рисунке, б наличие двух пейковских дублетов эффективно проявляется в «сглаживании» осцилляций амплитуды солид-эха. Полученные значения $\sqrt{m_2} = 0,73$ Гс и $b_1 = 5,17$ Гс, $b_2 = 4$ Гс ($2b_1$ и $2b_2$ — расщепления первого и второго дублетов в спектре ЯМР) удовлетворительно согласуются с данными, полученными непрерывным методом ЯМР [14].

Для оценки возможного вида зависимости $E(2\tau)$ от τ для поликристаллических образцов кристаллогидратов мы построили зависимости $E(2\tau)$ для порошка гипса усреднением выражений (12) и (13) по всем возможным углам θ . При усреднении предполагалось, что m_2 не зависит от θ . Рассчитанные и экспериментальная зависимости $E(2\tau)$ от τ для поликристалла гипса приведены на рисунке, в. Видно, что для поликристаллических образцов кристаллогидратов зависимость $E(2\tau)$ от τ действительно близка к гауссовой.

Таким образом, результаты теоретического и экспериментального исследования амплитуды солид-эха в кристаллогидратах показывают, что ее затухание определяется слабыми межмолекулярными взаимодействиями магнитных моментов протонов различных молекул воды. Это позволяет, исследуя зависимость $E(2\tau)$ от τ , измерить m_2 с достаточно высокой точностью, что открывает новые возможности исследования взаимного расположения и динамики молекул воды в кристаллогидратах методом ЯМР.

1. Powles J. G., Mansfield P. // Phys. Lett.—1962.—2, N 2.—P. 58—59.
2. Powles J. G., Strange J. H. // Proc. Phys. Soc.—1963.—82, N 1.—P. 6—15.
3. Mansfield P. // Phys. Rev.—1965.—137, N 3A.—P. 961—974.
4. Boden N., Levine J. K., Squires R. T., Mortimer M. // Phys. Lett. A.—1974.—46, N 5.—P. 329—330.
5. Boden N., Levine J. K., Squires R. T. // Chem. Phys. Lett.—1974.—28, N 2.—P. 523—525.
6. Boden N., Levine J. K., Lightowers D., Squires R. T. // Mol. Phys.—1975.—29, N 6.—P. 1877—1891.
7. Кучеров М. М., Блюменфельд А. Л. // ФТТ.—1976.—18, вып. 9.—С. 2838—2840.
8. Mansfield P. // Progr. NMR Spectr.—1971.—8, N 1.—P. 41—101.
9. Mori H. // Progr. Theor. Phys.—1965.—33, N 3.—P. 423—429.
10. Lado F., Memory J. D., Parker G. // Phys. Rev. B.—1971.—4, N 5.—P. 1406—1422.
11. Абрагам А. Ядерный магнетизм.—М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Van Baren B. A., Emid S., Steenbergen Chr., Wind R. A. // J. Magn. Res.—1972.—6, N 2.—P. 466—474.
13. Pake G. E. // J. Chem. Phys.—1948.—16, N 4.—P. 327—336.
14. Сапига А. В., Сергеев Н. А., Щербачков В. Н. и др. // ЖСХ.—1986.—27, № 4.—С. 181—182.

Симферополь. ун-т им. М. В. Фрунзе

Получено 15.11.88,
в окончательном варианте — 18.04.89