

© 1991 г.

Г. Н. Абеляшев, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях,
Н. А. Сергеев, Ю. В. Федотов

МНОЖЕСТВЕННАЯ СТРУКТУРА СИГНАЛОВ СПИНОВОГО ЭХА В НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ СИСТЕМАХ С КВАДРУПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Экспериментально и теоретически исследуется множественная структура сигналов эха в неоднородно уширенных квадрупольных спиновых системах с $I=3/2$. Показано, что в случае наличия корреляции между магнитным и квадрупольным неоднородными уширениями возможно появление дополнительных сигналов эха, моменты появления которых определяются только временным интервалом между импульсами, параметром корреляции и не зависят от длительностей радиочастотных импульсов.

Введение

Исследованию множественной структуры двухимпульсных сигналов эха в неоднородно уширенных спиновых системах посвящено большое количество работ [1–14]. Для спиновых систем с $I=1/2$ в [1–4] было показано, что множественная структура эха возникает в случае, когда амплитуда протяженных радиочастотных (РЧ) импульсов не превосходит неоднородную ширину линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Множественная структура эха в таких спиновых системах представляет собой набор дополнительных пиков, смещенных относительно основного сигнала эха, наблюдаемого в момент времени 2τ (τ – временной интервал между импульсами), на величины, определяемые длительностями возбуждающих РЧ импульсов t_i ($i=1, 2$).

В спиновых системах с квадрупольным взаимодействием ($I>1/2$) и обладающих неэквидистантным энергетическим спектром множественная структура сигнала эха наблюдалась в [5, 6]. В этом случае дополнительные сигналы эха регистрируются, как и в случае спиновых систем с $I=1/2$, в окрестности основного сигнала эха, а их сдвиг от положения $t=2\tau$ определяется только длительностями t_i РЧ импульсов.

В отличие от описанной множественной структуры эха в квадрупольных спиновых системах с $I=3/2$ наблюдались дополнительные сигналы эха, временное положение которых зависело не от длительностей РЧ импульсов, а определялось только временным интервалом τ между ними [7–10]. В [8, 11] теоретически было показано, что формирование таких дополнительных сигналов эха возможно только в моменты времени, целократные τ .

Необходимо отметить, что для квадрупольных ядер с $I>3/2$ появление дополнительных сигналов эха как в моменты времени, целократные τ , так и в моменты времени $t \neq n\tau$ хорошо известно [12, 13].

Недавно нами было обнаружено в спиновых системах с $I=3/2$ так называемое дробное эхо, которое формируется в момент времени $\approx 3/2\tau$ и которое ведет себя совершенно по-другому, чем эхо при 2τ и 4τ [14]. Проведенные нами детальные исследования особенностей формирования этого эха показали, что в квадрупольных спиновых системах с $I=3/2$ дополнительное дробное эхо при $\approx 5/2\tau$ не является единственно возможным.

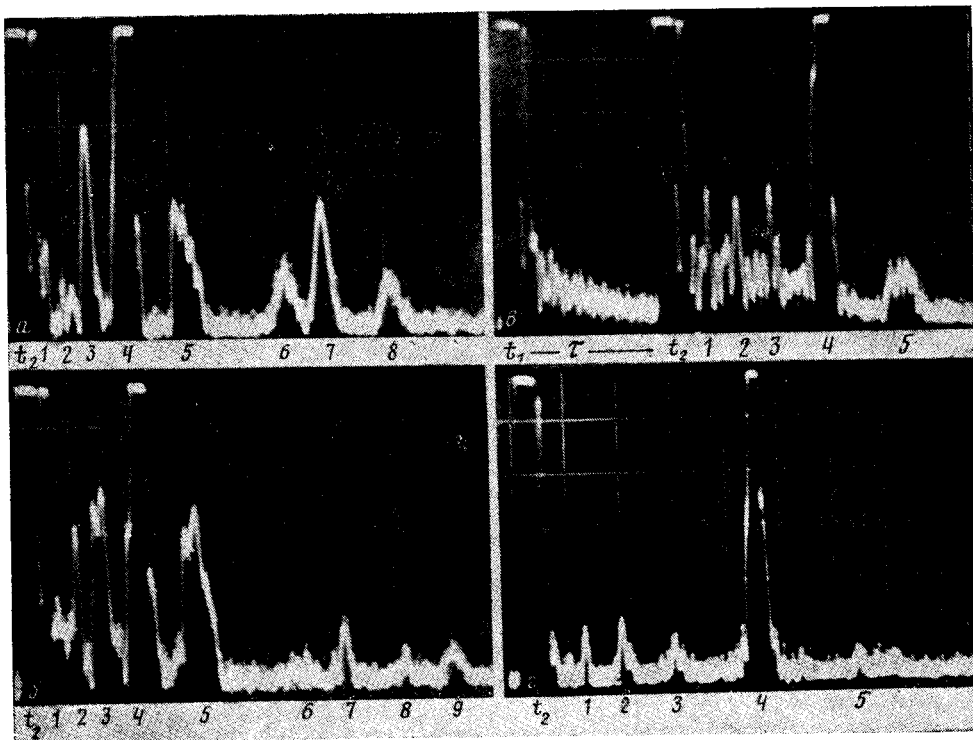


Рис. 1. Осциллограммы сигналов эха в HgCr_2Se_4 при $T=4,2$ К. Амплитуда РЧ импульсов $U=600$ В; $t_1=1,5$ мкс, $t_2=1$ мкс. Масштаб по горизонтали — 10 мкс/дел. Сигналы эха: 1 — $\frac{4}{3}\tau$; 2 — $\frac{3}{2}\tau$; 3 — $\frac{5}{3}\tau$; 4 — 2τ ; 5 — $\frac{5}{2}\tau$; 6 — $\frac{7}{2}\tau$; 7 — 4τ ; 8 — $\frac{9}{2}\tau$; 9 — 5τ . а — $\nu_{\text{РЧ}}=43,26$ МГц; б — $\nu_{\text{РЧ}}=43,02$ МГц; в — $\nu_{\text{РЧ}}=43,26$ МГц; г — $\nu_{\text{РЧ}}=43,33$ МГц. На рис. а, б, г показан только второй РЧ импульс

Экспериментальному и теоретическому изучению этих дополнительных сигналов эха в квадрупольных спиновых системах с $I=\frac{3}{2}$ посвящена настоящая работа.

Экспериментальные результаты

Эксперименты проводились при 4,2 и 77 К на импульсном спектрометре ЯМР с амплитудным детектированием сигнала. В качестве образцов использовались моно- и поликристаллические образцы ферромагнитных халькогенидных шпинелей CdCr_2Se_4 , HgCr_2Se_4 и CuCr_2Se_4 с естественным содержанием магнитного изотопа ^{53}Cr . На рис. 1 приведены осциллограммы сигналов двухимпульсных откликов ядер ^{53}Cr , на которых отчетливо видна множественная структура сигналов эха. Помимо основных сигналов эха в моменты времени, равные 2τ и 4τ , наблюдались сигналы эха в моменты времени, приблизительно равные $\frac{4}{3}\tau$, $\frac{3}{2}\tau$, $\frac{5}{3}\tau$, $\frac{5}{2}\tau$, $\frac{7}{2}\tau$, $\frac{9}{2}\tau$, 5τ и 6τ . Все дополнительные сигналы эха наблюдались при экспериментальных условиях, характерных для регистрации сигнала эха при 4τ : амплитуда РЧ импульсов в частотных единицах (с учетом коэффициента усиления) выбиралась сравнимой с величиной квадрупольного расщепления 2τ -спектров ЯМР (рис. 2), а длительность первого РЧ импульса t_1 была больше длительности второго РЧ импульса t_2 [8].

В отличие от основных сигналов эха при 2τ и 4τ дополнительные сигналы эха затухали значительно быстрее, и при $\tau \geq 30$ мкс эти сигналы практически не наблюдались. Количество наблюдаемых дополнительных сигналов эха оказалось зависящим от частотного заполнения РЧ импуль-

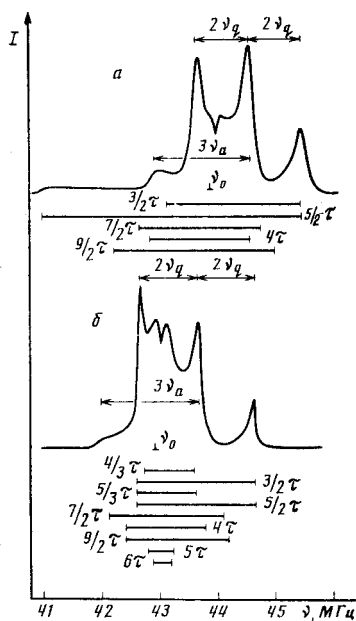


Рис. 2

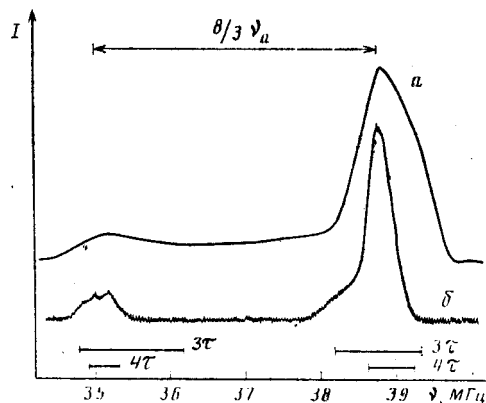


Рис. 3

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{53}Cr в CdCr_2Se_4 (а) и HgCr_2Se_4 (б) при $T=4,2$ К. Амплитуда РЧ импульсов $U=50$ В, $t_1=5$ мкс, $t_2=10$ мкс; а — $2\nu_q=0,90$ МГц, $\nu_a=0,56$ МГц; б — $2\nu_q=0,99$ МГц, $\nu_a=0,63$ МГц. Под спектрами указаны диапазоны частот наблюдения дополнительных сигналов эха

Рис. 3. Спектры ЯМР ^{53}Cr в CuCr_2Se_4 при $T=4,2$ К. Амплитуда РЧ импульсов $U=30$ В; $t_1=3$ мкс, $t_2=6$ мкс; а — $\tau=40$ мкс; б — $\tau=1500$ мкс

сов. Схематически эта зависимость показана на рис. 2. В отличие от CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 в CuCr_2Se_4 наблюдались только три сигнала эха — 2τ , 3τ и 4τ (рис. 3). Эксперименты показали, что временное положение дополнительных сигналов эха не зависит от длительностей РЧ импульсов и определяется только временным интервалом между импульсами τ . Отметим, что все дополнительные сигналы эха наблюдались также и при разовом запуске РЧ импульсов.

Обсуждение экспериментальных результатов

Обсуждение экспериментальных результатов начнем с рассмотрения двухимпульсного отклика квадрупольных ядер с $I=3/2$ на действие двухимпульсной последовательности $R_1 - \tau - R_2 - t$, где R_1 и R_2 — операторы, описывающие действие импульсов на ядерную спиновую систему.

Гамильтониан ($\hbar=1$) квадрупольного ядра с $I=3/2$ имеет вид [15]

$$H = -\nu I_z + \nu_q (I_z^2 - 5/4). \quad (1)$$

Здесь ν — резонансная частота ядра, которая в магнитоупорядоченных веществах определяется магнитным полем на ядре, обусловленным магнитным сверхтонким взаимодействием (СТВ); ν_q для аксиально-симметричного тензора градиента электрического поля (ГЭП) имеет вид [15]

$$2\nu_q = C(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2)$$

где θ — угол между электронной намагниченностью \mathbf{M} и ориентацией главной оси тензора ГЭП, C — константа квадрупольной связи ядра [15].

Отклик ядерной спиновой системы с гамильтонианом взаимодействия (1) на действие двухимпульсной последовательности ($R_1 - \tau - R_2 - t$)

впервые был получен Соломоном [16]:

$$V(\tau, t) \propto \sum_{m, m', m''} [I(I+1) - m(m+1)]^{1/2} \langle m | R_2 | m' \rangle \langle m' | R_1 I_z R_1^{-1} | m'' \rangle \cdot \\ \cdot \langle m'' | R_2^{-1} | m+1 \rangle \exp \{ 2\pi i [(t-\tau) [(2m+1)v_q - \Delta] + \\ + \tau [\Delta + v_q(m'+m'')] (m'-m'')] \}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta = \nu - \nu_{\text{PC}}$ и ν_{PC} — частота заполнения РЧ импульсов.

В реальном веществе из-за разброса ν (неоднородного магнитного уширения) и ν_q (неоднородного квадрупольного уширения) экспериментально регистрируемый сигнал определяется выражением

$$F(\tau, t) = \int d\nu \int d\nu_q V(\tau, t) \Phi(\nu, \nu_q), \quad (4)$$

где $\Phi(\nu, \nu_q)$ — функция, описывающая неоднородные квадрупольное и магнитное уширения.

Если характеристики РЧ импульсов таковы, что $\nu_1 \gg \sigma_\nu, \sigma_q$, где ν_1 — амплитуда РЧ поля в импульсах, а σ_ν и σ_q — величины, характеризующие магнитное и квадрупольное уширения линии ЯМР, то множитель

$$\langle m | R_2 | m' \rangle \langle m' | R_1 I_z R_1^{-1} | m'' \rangle \langle m'' | R_2^{-1} | m+1 \rangle$$

при подстановке выражения (3) в (4) можно вынести из-под знака интеграла.

Представим в выражении (3) величины ν и ν_q в виде

$$\nu = \nu_0 + \delta\nu, \quad \nu_q = \nu_q^{(0)} + \delta\nu_q,$$

где ν_0 — частота, соответствующая центру спектроскопического перехода ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$), а $\delta\nu$ — отклонение резонансной частоты ядра от ν_0 , обусловленное неоднородным магнитным уширением; $\nu_0 \pm 2\nu_q^{(0)}$ — частоты, соответствующие центрам линий квадрупольных спутников (переходы $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 1/2$), $\delta\nu_q$ — отклонение от $\nu_q^{(0)}$, обусловленное неоднородным квадрупольным уширением. Используя новые обозначения ν и ν_q , при подстановке выражения (3) в (4) можно вынести также из-под знака интеграла экспоненциальные множители, содержащие ν_0 и $\nu_q^{(0)}$. Нетрудно видеть, что эти множители определяют либо осциллирующий характер зависимости амплитуды эха от τ , либо промодулированную форму сигнала эха [7, 8]. Оставшееся под знаком интеграла в (4) выражение и будет определять количество сигналов эха и моменты их формирования.

Для последующего вычисления интеграла в выражении (4) необходимо конкретизировать вид функции $\Phi(\nu, \nu_q)$. Обычно предполагают, что магнитное и квадрупольное неоднородные уширения являются независимыми и усреднение в выражении (4) по $\delta\nu$ и $\delta\nu_q$ можно провести отдельно. В этом случае, как показано в [7, 11], помимо основного сигнала эха возможно появление дополнительных сигналов эха в моменты времени 3τ и 4τ .

Модель независимого (некоррелированного) магнитного и квадрупольного уширений предполагает, что эти два вида неоднородного уширения обусловлены различными, не зависящими друг от друга физическими механизмами. В действительности нетрудно видеть, что эти два вида уширения в общем случае могут быть и коррелированными. Наиболее просто эту зависимость можно продемонстрировать на примере неоднородного уширения, обусловленного разбросом направлений электронной намагниченности M относительно главных осей тензоров магнитного СТВ и ГЭП. Действительно, для аксиально-симметричного тензора магнитного СТВ выражение для ν имеет вид [15]

$$\nu = \nu_0 + \nu_a(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (5)$$

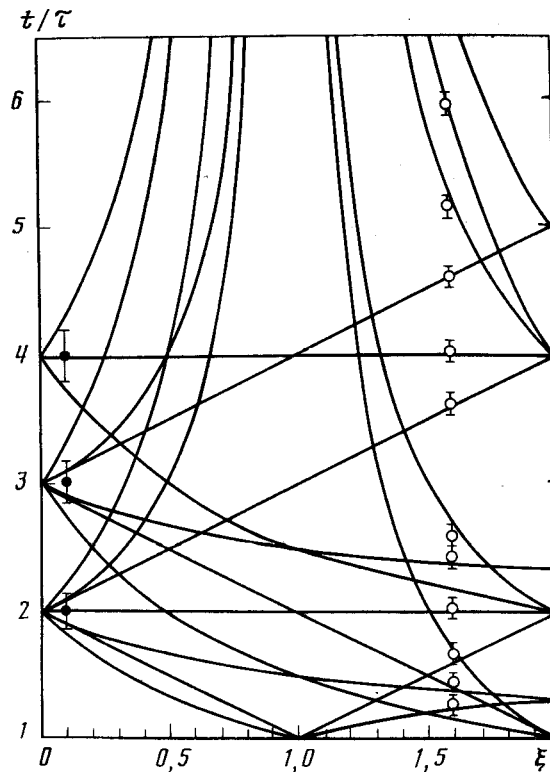


Рис. 4. Расчетные зависимости моментов формирования сигналов эха от параметра ξ для коррелированных магнитного и квадрупольного уширений: ● — эксперимент в CuCr_2Se_4 ; ○ — эксперимент в CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4

где ν_0 — изотропная составляющая СТВ, а ν_a — анизотропная константа магнитного СТВ. Значение ν_q определяется выражением (2). Из (2) и (5) следует, что если в кристалле имеется разброс по углу θ , обусловленный разориентацией направления электронной намагниченности \mathbf{M} относительно локальной оси симметрии, то

$$\delta\nu \approx 3\nu_a \sin 2\theta_0 \cdot \delta\theta, \quad (6)$$

$$\delta\nu_q \approx \frac{3}{2}C \sin 2\theta_0 \cdot \delta\theta,$$

где θ_0 — наиболее вероятное значение угла θ , $\delta\theta = \theta - \theta_0$. Таким образом, как следует из (6), при неоднородном уширении, обусловленном разбросом направлений электронной намагниченности \mathbf{M} относительно ориентации главной оси симметрии локального окружения резонирующего ядра, отношение $\delta\nu_q/\delta\nu$ прямо пропорционально отношению констант квадрупольного и сверхтонкого магнитного взаимодействий.

Вводя параметр $\xi = 2\delta\nu_q/\delta\nu$, из выражения (3) находим

$$V(\tau, t) \propto \exp\{\delta\nu[t(\xi(m+1/2)-1) + \tau(1+m'-m''+1/2\xi(m'^2-m''^2-(2m+1)))]\}. \quad (7)$$

Показатель экспоненты в (7) обращается в нуль при вполне определенном соотношении между τ , t и параметром ξ независимо от $\delta\nu$, т. е. одновременно для всех изохромат неоднородно уширенной спектральной линии. Поэтому момент формирования эха может быть получен независимо от вида функций, характеризующих неоднородные магнитное и квадрупольное уширения. Результаты расчета моментов формирования сигналов эха

в зависимости от параметра ξ приведены на рис. 4. Из рис. 4 следует, что в случае коррелированного магнитного и квадрупольного неоднородных уширений значительно возрастает количество возможных дополнительных сигналов эха, в частности и на временах, превышающих 4τ .

Полученные теоретические результаты позволяют объяснить все основные наблюдаемые особенности формирования множественной структуры эха в халькогенидных шпинелях. Экспериментально наблюдаемые в CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 дополнительные дробные сигналы эха в моменты времени $t > 4\tau$ указывают на то, что в этих веществах неоднородные магнитное и квадрупольное уширения не являются независимыми. Для CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 отношение констант $C/\nu_a = 1,60 \pm 0,02$. Экспериментально наблюдаемые моменты формирования сигналов эха хорошо согласуются с расчетными в пределах погрешности, определяемой длительностями сигналов эха (рис. 4). Дополнительные сигналы эха в моменты времени $1,15\tau$ и $2,15\tau$ экспериментально разрешить не удалось. Отсутствие дробных сигналов эха в CuCr_2Se_4 указывает на то, что в этом веществе параметр $\xi \ll 1$. Действительно, из экспериментальных данных, полученных методом ФМР и из магнитных измерений, известно, что константы магнитной кристаллографической анизотропии K_1 и K_2 являются отрицательными и по порядку величины равны 10^4 Дж/см³, а ось легкого намагничивания CuCr_2Se_4 параллельна направлению $\langle 111 \rangle$ [17]. Из спектра ЯМР, представленного на рис. 3, находим, что $\nu_a \approx 1,42$ МГц. Учитывая, что для спектральной линии, расположенной на частоте $\nu = 38,8$ МГц, значение $C \approx 140$ кГц [18], находим $\xi \approx 0,1$. При значениях параметра $\xi \ll 1$, как следует из рис. 4, должны наблюдаться только сигналы эха при 2τ , 3τ и 4τ , что также согласуется с экспериментом.

Таким образом, наблюдаемая множественная структура сигналов эха в исследованных халькогенидных шпинелях хрома связана с тем, что неоднородные магнитное и квадрупольное уширения в этих веществах являются коррелированными величинами.

Заключение

Проведенный анализ множественной структуры эха (на примере халькогенидных шпинелей хрома) показывает, что в ядерных спиновых системах с $I = 3/2$ появление дополнительных сигналов эха, в том числе и при $t > 4\tau$, связано с коррелированным характером квадрупольного и магнитного уширений спектральных линий ЯМР. В качестве одного из возможных механизмов, приводящих к коррелированности этих двух видов уширения, может выступать рассмотренный нами механизм, связанный с разбросом направлений электронной намагниченности относительно локальной оси симметрии. Выявленная взаимосвязь количества дополнительных сигналов эха с параметром корреляции магнитного и квадрупольного неоднородных уширений открывает новые возможности исследования реального строения магнитоупорядоченных веществ методом ЯМР.

Список литературы

1. Kinnear R. W. N., Campbell S. J., Chaplin D. H. // Phys. Lett. A. 1980. V. 76. P. 311.
2. Fowler D. K., Creagh O. C., Kinnear R. W. N., Wilson G. V. H. // Phys. Stat. Sol (a). 1985. V. 92. P. 545.
3. Kunitomo M., Hashi T. // Phys. Lett. A. 1981. V. 81. P. 299.
4. Bloom A. L. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 1105.
5. Рейнгардт А. Е., Цифринович В. И., Новоселов О. В., Мальцев В. К. // ФТТ. 1983. Т. 23. С. 3183.
6. Dean R. H., Urwin R. I. // J. Phys. C. 1970. V. 3. P. 1747.
7. Abe H., Yasuoka H., Hirai A. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. P. 77.
8. Абеляшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 1. С. 227.
9. Куркин М. И., Сериков В. В. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 1177.
10. Мамнишвили Г. И., Чежмарев В. П. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 2984.

11. Цифринович В. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 7. С. 208.
12. Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. Гл. 10.
13. Shoer G. K., Valk H. J., Frijters G. A. M. et al. // Physica. 1974. V. 77. P. 449.
14. Абеляшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 619.
15. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1963. Гл. 7.
16. Solomon I. // Phys. Rev. 1958. V. 110. P. 61.
17. Nakatani I., Nose H., Masumoto K. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. P. 743.
18. Бабицина А. А., Рябченко С. М., Федотов Ю. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 2520.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе
Институт Физики Академии наук
Украинской ССР

Поступила в редакцию
11.02.91

*G. N. Abelyashev, V. N. Berzhanskii, S. N. Polulyah,
N. A. Sergeev, Yu. V. Fedotov*

MULTIPLE SPIN ECHO STRUCTURE IN THE UNHOMOGENEOUSLY BROADENED SYSTEMS WITH THE QUADRUPOLE INTERACTION

The multiple echo structure in unhomogeneously broadened quadruple spin $I=3/2$ systems is studied both experimentally and theoretically. For the case of correlation between the magnetic and quadrupole unhomogeneous broadenings, the appearance of additional echo signals is shown to be possible, the appearance moments being defined only by the time interval between pulses and correlation parameter and being independent of the rf pulse duration.