

© 1991 г.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКВАНТОВЫХ ЭХО ЯМР В МАГНЕТИКАХ

Исследованы оптимальные условия формирования многоквантового эха ЯМР квадрупольных ядер в магнетиках. Теоретически найдены значения оптимальных амплитуд и длительностей первого и второго радиочастотных импульсов, которые хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Введение

В работах [1, 2] показано, что в случае ЯМР квадрупольных ядер со спином $I=3/2$ неэквидистантность энергетического спектра приводит к появлению сигнала двухимпульсного спинового эха в момент времени $t=4\tau$ (τ — временной интервал между импульсами). В отличие от сигнала эха при $t=2\tau$, эхо в момент времени 4τ формируется только при совпадении частоты заполнения возбуждающих импульсов с частотой, соответствующей спектроскопическому переходу $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ и определяемой только магнитными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ). Кроме того, было показано, что при заданных параметрах возбуждающих импульсов амплитуда сигнала эха на 4τ зависит от величины квадрупольного расщепления спектра ЯМР. Все эксперименты в [1, 2] проводились на поликристаллических ферромагнитных материалах. С целью более детального изучения условий формирования и наблюдения сигнала эха на 4τ нами были проведены дополнительные расчеты и эксперименты на ядрах ^{53}Cr ($I=3/2$) в одиночном монокристалле CdCr_2Se_4 во внешнем насыщающем магнитном поле 0,66 Тл при температуре 77 К.

Эксперимент

Образец CdCr_2Se_4 имел форму треугольной пластинки с поверхностью, перпендикулярной кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$. Вокруг этой оси проводилось вращение кристалла в магнитном поле. Толщина пластинки — 2 мм, ребро — 6 мм.

Атомы Cr в структуре шпинели CdCr_2Se_4 занимают тригонально искаженные В-позиции. В пределах одной элементарной ячейки имеются четыре типа В-ионов Cr^{3+} , различающихся направлениями осей симметрии типа $\langle 111 \rangle$. Поэтому при вращении кристалла вокруг оси $\langle 111 \rangle$, в общем случае наблюдаются четыре ветви резонансных линий, соответствующие четырем квадрупольным триплетам.

Исследование условий формирования эха на 4τ проводилось на центральной линии (спектроскопический переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) одного из триплетов. Отсчет угла вращения φ проводился от направления $\langle 110 \rangle$ в пределах от 0° до 60° с шагом в 1° . При этом угол θ между направлением электронной намагниченности \mathbf{M} и соответствующей осью локальной симметрии изменялся от 35° до 90° , что позволяло изменять квадрупольное расщепление спектра ЯМР 4τ от минимального значения (десятки кГц),

* Институт физики Академии наук Украинской ССР.

соответствующего магическому углу $\theta = \theta_m$ ($\cos \theta_m = 3^{-1/2}$) и обусловленного сдвигом второго порядка, до максимального — 1,8 МГц при $\theta = 35^\circ$ и 90° . Точность установки M вдоль оси $\langle 110 \rangle$ — начала отсчета φ , — контролировалась по спектрам ЯМР $V_{2\tau}(\nu)$ с погрешностью не более $10'$. Экспериментально исследовалась зависимость оптимальных условий возбуждения (длительности радиочастотных (РЧ) импульсов t_1 и t_2 и амплитуда РЧ поля ν_1 , выраженная в частотных единицах) сигнала эхо на 4τ от величины квадрупольного расщепления $4\nu_q$.

В [1, 2] было показано, что большим квадрупольным расщеплениям должны соответствовать меньшие длительности импульсов. Эксперимент показал, что при изменении величины квадрупольного расщепления $4\nu_q$ для получения максимального сигнала эхо на 4τ необходимо изменять как амплитуду РЧ поля ν_1 , так и длительности РЧ импульсов t_1 и t_2 .

С увеличением расщепления необходимо увеличивать амплитуду РЧ поля и уменьшать длительности импульсов, причем длительность первого импульса t_1 при этом была больше длительности второго t_2 . Минимальная амплитуда РЧ поля и максимальная длительность импульсов наблюдались при $\varphi \approx 22^\circ$. При этом независимо от величины $4\nu_q$ сохранялось как постоянство площадей импульсов $\nu_1 t_1$ и $\nu_1 t_2$, так и их отношение, причем $\nu_1 t_1 / \nu_1 t_2 = 1,6 \div 1,9$.

Для получения максимального сигнала эхо на 4τ необходимо, чтобы длительность первого РЧ импульса была равна $\sim 1/4\nu_q$. Кроме того, отношение амплитуд РЧ импульсов для разных квадрупольных расщеплений оказалось близким к отношению самих квадрупольных расщеплений (рис. 1).

Исследовалась также зависимость амплитуды эхо на 4τ от величины квадрупольного расщепления при заданных параметрах возбуждающих импульсов $\nu_1 t_1$ и $\nu_1 t_2$. При заданном квадрупольном расщеплении подбирались оптимальные условия $\nu_1 t_1$ и $\nu_1 t_2$ для достижения максимального сигнала эхо на 4τ , а затем, вращая кристалл, изменялась величина $4\nu_q$ т. е. измерялась зависимость $V_{4\tau}$ от отношения ν_1/ν_q . Из рис. 2 видно, что при оптимальных условиях для больших квадрупольных расщеплений (большие амплитуды РЧ поля и малые длительности) при приближении к магическому углу амплитуда сигнала эхо падает. Причем чем дальше от магического угла производится оптимальная настройка, тем эффективнее подавляется сигнал эхо на 4τ при углах $\theta \cong \theta_m$. На рис. 2 также показана зависимость $V_{4\tau}$ от ν_1/ν_q при оптимальной настройке вблизи магического угла (малые амплитуды РЧ поля и большие длительности). Увеличение квадрупольного расщепления приводит к более быстрому подавлению сигнала эхо.

Обсуждение экспериментальных результатов

В работе [1] показано, что амплитуда сигнала эхо на 4τ определяется выражением

$$V_{4\tau} \sim \langle {}^3/2 | R_1 I_z R_1^{-1} | -3/2 \rangle \langle -1/2 | R_2 | 3/2 \rangle \langle -3/2 | R_2^{-1} | 1/2 \rangle \exp(2\pi i \Delta(4\tau - t)), \quad (1)$$

где

$$R_j^\pm = \exp(\pm 2\pi i t_j [-\Delta I_z + \mathcal{H}_q - \nu_1 I_x]). \quad (2)$$

Здесь Δ — расстройка между частотой заполнения РЧ импульсов и резонансной частотой изохроматы ν_0 , I_x и I_z — операторы x - и z -проекций спина соответственно, \mathcal{H}_q — гамильтониан квадрупольного взаимодействия ядра, который с учетом сдвига второго порядка можно представить в виде [3]

$$\mathcal{H}_q = \nu_q (3 \cos^2 \theta - 1) (I_z^2 - 1/3 I(I+1)) - \frac{\nu_q^2}{2\nu_0} [\sin^2 2\theta (8I_z^3 - 4I_z I^2 + I_z) - \sin^4 \theta (2I_z^3 - 2I_z I^2 + I_z)], \quad (3)$$

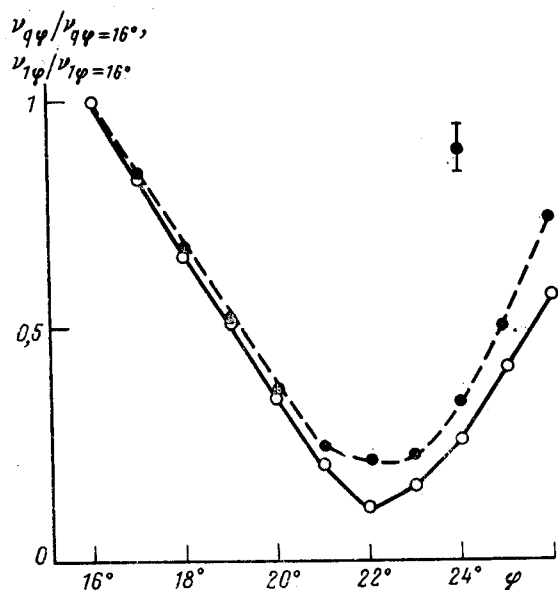


Рис. 1. Зависимость отношений квадрупольных расщеплений $\nu_{q\varphi}/\nu_{q\varphi=16^\circ}$ (○) и отношений амплитуд РЧ поля $\nu_{1\varphi}/\nu_{1\varphi=16^\circ}$ (●), соответствующих оптимальным условиям возбуждения эха 4τ при каждом значении угла φ

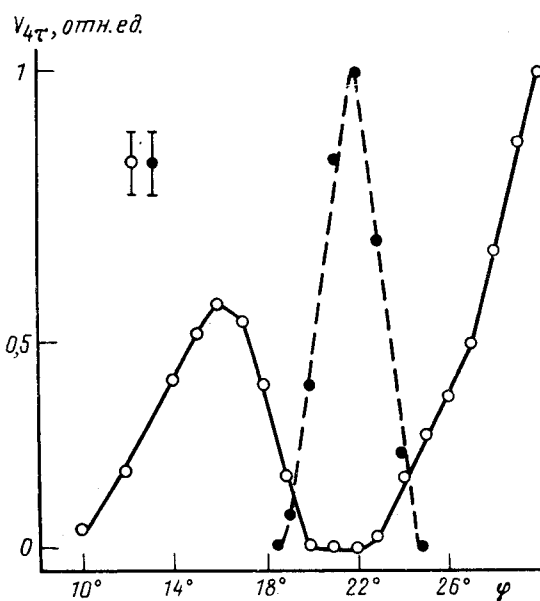


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала эха 4τ от угла φ при оптимальных условиях возбуждения: ○ — $\varphi=30^\circ$, ● — $\varphi=22^\circ$ ($\theta \approx \theta_m$). При $\varphi=30^\circ$ одновременно возбуждаются центральные линии двух триплетов

где θ — угол между локальной осью симметрии и направлением электронной намагниченности M , ν_{q0} — константа квадрупольного расщепления

$$\nu_{q0} = e^2 q Q / 4h,$$

при этом

$$\nu_q = \nu_{q0} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

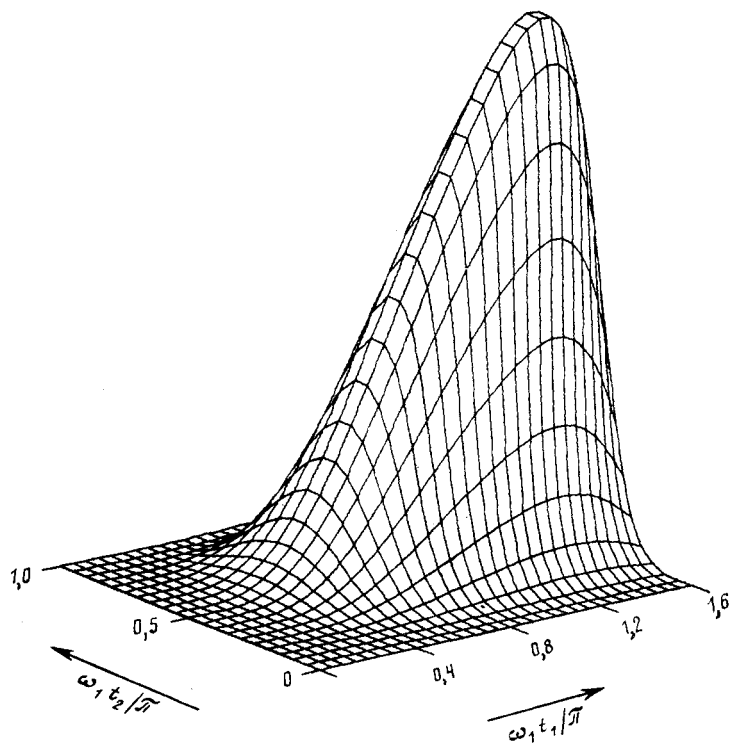


Рис. 3. Расчетная зависимость амплитуды сигнала эха 4τ от площадей РЧ импульсов. $\omega_1 = 2\pi\nu_1$

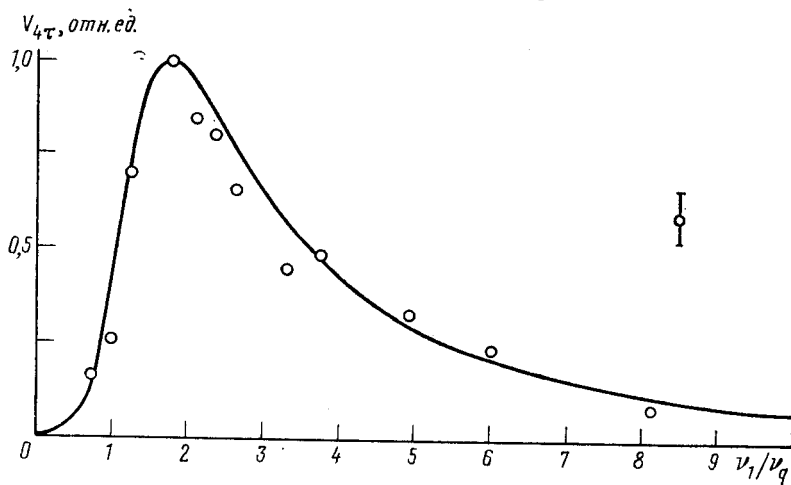


Рис. 4. Зависимость амплитуды эха 4τ от отношения ν_1/ν_q при фиксированных площадях первого и второго импульсов, равных $1,2\pi$ и $0,6\pi$ соответственно. \circ — эксперимент

На основании выражения (1) были проведены численные расчеты зависимости амплитуды эха на 4τ от площадей возбуждающих импульсов при фиксированных амплитудах РЧ поля. Получено, что оптимальные длительности возбуждающих импульсов, соответствующие максимуму $V_{4\tau}$, зависели от ν_1 и изменялись в пределах $2\pi\nu_1 t_1 = (1 \div 1,3)\pi$, $2\pi\nu_1 t_2 = (0,5 \div 0,65)\pi$. Отношение площади первого импульса к площади второго приблизительно равнялось двум и не зависело от величины ν_1 . Так, при $\nu_1 = 1,75\nu_q$ максимум амплитуды эха на 4τ достигался при площадях пер-

вого и второго импульсов, равных $1,2\pi$ и $0,6\pi$ соответственно (рис. 3).

Результаты численного расчета зависимости амплитуды эха на 4τ от величины РЧ поля (ν_1) при фиксированных площадях возбуждающих импульсов ($2\pi\nu_1 t_1 = 1,2\pi$, $2\pi\nu_1 t_2 = 0,6\pi$) представлены на рис. 4. При расчетах полагалось $\Delta = 0$ и в гамильтониане (3) учитывался лишь член, описывающий квадрупольное расщепление в первом порядке теории возмущений. Получено, что максимум $V_{4\tau}$ достигается при $\nu_1 = (1,5 \div 2)\nu_q$, а положение его зависит от площадей возбуждающих импульсов. Наилучшее согласие теории с экспериментом наблюдалось при площадях первого и второго импульсов, равных $1,2\pi$ и $0,6\pi$ соответственно (рис. 4).

Таким образом, оптимальному возбуждению эха на 4τ соответствуют амплитуды РЧ поля $\nu_1 = 1,75 \pm 0,25\nu_q$ (рис. 4) и для длительности первого импульса получаем $t_1 = 1,2/2 \cdot 1,75\nu_q \sim 1/4\nu_q$, что соответствует экспериментальным условиям наблюдения эха на 4τ .

Аналогичные расчеты проводились для случая, когда $\theta = \theta_m$. В этом случае, как следует из выражения (3), квадрупольное расщепление в первом порядке теории возмущений отсутствует и наблюдается расщепление, обусловленное сдвигом второго порядка. Наличие неэквидистантного энергетического спектра в этом случае также приводит к появлению трехквантового эха 4τ с максимальной амплитудой на частоте спектроскопического перехода $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$. Расчетная зависимость $V_{4\tau}$ от ν_1 аналогична зависимости, приведенной на рис. 4, отличие состоит в том, что максимум $V_{4\tau}$ достигается при амплитудах РЧ поля, примерно равных четверти расстояния между крайними линиями спектра, обусловленного квадрупольным сдвигом второго порядка. Полученные теоретические результаты хорошо объясняют особенности формирования эха на 4τ при $\theta = \theta_m$ ($\varphi \approx 22^\circ$).

Полученное хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов для оптимальных условий формирования эха на 4τ может быть использовано для оценки величины эффективного (с учетом коэффициента усиления) РЧ поля, действующего на квадрупольные ядра в магнитоупорядоченных веществах.

Заключение

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования условий формирования многоквантового эха на 4τ на ядрах ^{53}Cr ($I = 3/2$) на одиночном монокристалле показали, что для наблюдения сигнала эха в момент времени 4τ необходимо, чтобы площадь первого импульса $\nu_1 t_1$ была больше площади второго импульса $\nu_1 t_2$ в $1,5 \div 2$ раза. При этом, как показали проведенные расчеты, максимальная амплитуда сигнала эха на 4τ наблюдается при $2\pi\nu_1 t_1 = 1,2\pi$ и $2\pi\nu_1 t_2 = 0,6\pi$.

Для формирования оптимального сигнала эха в момент времени 4τ при заданном квадрупольном расщеплении необходимо, чтобы длительность первого РЧ импульса была равна $\sim 1/4\nu_q$, а амплитуда РЧ поля $\nu_1 = 1,75 \pm 0,25\nu_q$.

Появление эха в момент времени 4τ при $\theta = \theta_m$ обусловлено квадрупольным сдвигом второго порядка.

Полученные в работе результаты позволяют значительно повысить точность экспериментального определения резонансной частоты ядра, величины квадрупольного расщепления и открывают новые возможности измерения величины коэффициента усиления РЧ поля на квадрупольных ядрах в магнетиках.

Список литературы

1. Абеляшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 1. С. 227.

2. *Abelyashev G. N., Berzhanskii V. N., Sergeev N. A., Fedotov Yu. V.* // Phys. Lett. A. 1988. V. 133. P. 263.
3. *Moore E. A., Mortimer M.* // Phys. Lett. A. 1980. V. 80. P. 195.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
26.06.91

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

STUDIES OF THE FORMATION CONDITIONS OF NMR MULTIQUANTUM ECHO IN MAGNETS

The optimum conditions of exciting NMR multiquantum echo of quadrupole nuclei in magnets are examined. The values for the optimum amplitudes and durations of the first and second rf pulses, which agree well with the experimental ones, are found theoretically.