

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

---

ЖУРНАЛ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
И  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА

**НЕСЕКУЛЯРНЫЙ ВКЛАД В ЗАТУХАНИЕ СИГНАЛОВ СПИНОВОГО ЭХА  
КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ***Г. Н. Абеляшев\**, *В. Н. Бержанский\**, *А. И. Горбованов\**,*С. Н. Полулях\**, *Н. А. Сергеев†**Симферопольский государственный университет  
333007, Симферополь, Украина*

Поступила в редакцию 17 февраля 1999 г.

Анализируется влияние флуктуаций несекулярной части спинового гамильтониана на затухание обычных и многоквантовых сигналов двухимпульсного спинового эха в квадрупольной спиновой системе с неоднородно уширенной спектральной линией. Получены выражения для скорости затухания эха в случае селективного возбуждения сигнала от квадрупольных ядер с произвольным спином. Полученные выражения используются для анализа экспериментально наблюдаемых обычных и многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер со спином  $I = 3/2$  ( $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ ) в ферромагнитных халькогенидных шпинелях хрома.

PACS: 76.60. -k

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из современных методов исследования магнитоупорядоченных веществ, позволяющим на микроскопическом уровне получать информацию о статических и динамических свойствах как кристаллической решетки, так и электронной спиновой системы [1, 2]. Основные особенности ЯМР в магнитоупорядоченных веществах хорошо известны [1, 2]. Они обусловлены тем, что в качестве основного взаимодействия выступает взаимодействие ядерных магнитных моментов с локальными сверхтонкими магнитными полями, создаваемыми отличной от нуля электронной намагниченностью. Важная особенность ЯМР в магнитоупорядоченных веществах — естественное неоднородное уширение спектральной линии. В спиновых системах с неоднородно уширенной спектральной линией при использовании двух и более возбуждающих импульсов наблюдаются сигналы эха, формирование которых описывается механизмом Хана [1]. В простейшем случае двух импульсов, разделенных временным интервалом  $\tau$ , сигнал эха формируется в момент времени  $t = 2\tau$  (время  $t$  отсчитывается с момента подачи первого возбуждающего импульса).

Ядра со спином  $I > 1/2$  могут принимать участие в электрических квадрупольных взаимодействиях. Как правило, в магнитоупорядоченных веществах квадрупольные взаимодействия слабее магнитных и приводят к квадрупольному расщеплению спектров ЯМР. Кроме того, квадрупольные взаимодействия могут приводить к появлению многоквантовых сигналов эха, момент формирования которых отличается от  $t = 2\tau$  [3–7].

\*E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

†Szczecin University, 70-451 Szczecin, Poland.

Первоначально многоквантовые сигналы эха наблюдались в немагнитных соединениях [3]. Позже многоквантовые сигналы эха были обнаружены в ферромагнетиках [4–7]. Было показано, в частности, что в спектрах ЯМР, зарегистрированных при помощи многоквантовых сигналов эха, подавляются квадрупольные сателлиты [4]. Кроме того, отмечалось, что увеличение временного интервала между возбуждающими импульсами приводит к более быстрому затуханию многоквантового эха по сравнению с обычным эхом при  $t = 2\tau$  [4]. Затухание дополнительных сигналов эха от квадрупольных ядер, формирующихся при временных интервалах между возбуждающими импульсами, сравнимых с обратной шириной спектральной линии, анализируется в работах [6, 7]. Однако детальных исследований релаксационных свойств многоквантовых сигналов эха проведено не было.

В настоящее время теория магнитной релаксации для спиновых систем с неоднородно уширенной спектральной линией хорошо развита для случая, когда квадрупольные взаимодействия отсутствуют [1, 8–10]. В этом случае релаксационные взаимодействия могут быть представлены как взаимодействия резонирующих спинов с эффективным магнитным полем, которое является стохастической функцией времени. Взаимодействие ядерной спиновой системы с флуктуирующим магнитным полем рассматривается как возмущение основного взаимодействия — взаимодействия со статическим магнитным полем.

По отношению к статическому полю ядерная намагниченность и флуктуирующее магнитное поле разделяются на продольную и поперечную компоненты. Случайный процесс, как правило, характеризуется двумя параметрами: временем корреляции  $\tau_c$  и амплитудой флуктуаций  $\sigma$ . Быстрые флуктуации ( $\sigma\tau_c \ll 1$ ) продольной компоненты эффективного магнитного поля являются причиной экспоненциального затухания поперечной компоненты намагниченности. Скорость затухания характеризуется временем поперечной релаксации  $T_2$ . Быстрые флуктуации поперечной компоненты эффективного магнитного поля приводят к экспоненциальному восстановлению продольной компоненты намагниченности с характерным временем  $T_1$  — временем продольной релаксации. Кроме того, поперечные флуктуации приводят к затуханию поперечной компоненты намагниченности. В том случае, когда все релаксационные процессы обусловлены исключительно поперечными флуктуациями, выполняется соотношение  $T_2 = 2T_1$ .

В случае магнитной релаксации в квадрупольной спиновой системе наряду с флуктуирующими магнитными полями следует учесть флуктуации электрических квадрупольных взаимодействий. Основное взаимодействие представляется в виде суммы взаимодействия ядерных спинов со статическим магнитным полем и секулярной части статических электрических квадрупольных взаимодействий. Релаксационные взаимодействия — взаимодействия ядерных спинов с флуктуирующими магнитными и электрическими полями.

По отношению к основному взаимодействию релаксационный гамильтониан можно разделить на секулярную и несекулярную части. Влияние секулярных флуктуаций на затухание сигналов двухимпульсного эха от квадрупольных ядер теоретически исследовано в работе [11] в рамках модели спектральной диффузии. Теоретические результаты работы [11] успешно использованы в [12] для анализа экспериментально наблюдаемого затухания сигналов двухимпульсного эха от квадрупольных ядер  $^{53}\text{Cr}$  в ферромагнитном  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\text{:Ag}$ .

Целью настоящей работы является анализ влияния флуктуаций несекулярной час-

ти спинового гамильтониана на затухание сигналов двухимпульсного эха в неоднородно уширенной квадрупольной спиновой системе. Полученные в работе теоретические результаты используются для анализа экспериментально наблюдаемого затухания обычных и многоквантовых сигналов эха от ядер меди и хрома в ферромагнитных халькогенидных шпинелях хрома.

## 2. ТЕОРИЯ

Гамильтониан основного взаимодействия запишем в виде (в единицах  $\hbar = 1$ )

$$H_0 = -\omega_0 I_z + \omega_Q \left[ I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right], \quad (1)$$

где  $\omega_0 = \gamma B$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $B$  — индукция магнитного поля,  $\omega_Q$  — величина квадрупольного расщепления спектра ЯМР,  $I$  — спин частицы.

Гамильтониан, описывающий флуктуации несекулярной части магнитных и электрических взаимодействий, представим в виде [1]

$$H_1(t) = -\omega_+(t)I_- - \omega_-(t)I_+ + V_+(t)(I_-I_z + I_zI_-) + \\ + V_-(t)(I_+I_z + I_zI_+) + W_+(t)I_-^2 + W_-(t)I_+^2. \quad (2)$$

Коэффициенты  $\omega_{\pm}(t)$  описывают флуктуации поперечной компоненты локального магнитного поля на ядре,  $V_{\pm}(t)$  и  $W_{\pm}(t)$  — флуктуации несекулярной части квадрупольных взаимодействий,  $I_{\pm}$  — поперечные компоненты оператора спина.

Рассматривая гамильтониан  $H_1(t)$  как возмущение основного гамильтониана  $H_0$ , вычисление импульсных откликов будем проводить при помощи оператора матрицы плотности  $\rho(t)$  в представлении взаимодействий [9]:

$$\rho^*(t) = \exp(iH_0t)\rho(t)\exp(-iH_0t), \quad (3)$$

$$H_1^*(t) = \exp(iH_0t)H_1(t)\exp(-iH_0t). \quad (4)$$

Полагая, что  $H_1(t)$  изменяется во времени гораздо быстрее, чем  $\rho^*(t)$ , при малых временах  $t$  получаем [9]

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + i \int_0^t [\rho^*(0)H_1^*(t')] dt' - \int_0^t \int_0^{t'} [[\rho^*(0)H_1^*(t'')] H_1^*(t')] dt' dt''. \quad (5)$$

Для поперечной намагниченности одного спинового ансамбля с одинаковым законом изменения  $H_1(t)$ , т. е. с одной реализацией случайного процесса, среднее значение поперечной намагниченности вычисляется при помощи оператора матрицы плотности

$$\langle M_+(t) \rangle = \text{Sp} \{ \rho(t) I_+ \} = \alpha_m^+ \exp[it(E_{m+1} - E_m)] \langle m | \rho^*(t) | m+1 \rangle. \quad (6)$$

Здесь  $m$  — магнитное квантовое число (т. е.  $I_z | m \rangle = m | m \rangle$ );  $E_m = \langle m | H_0 | m \rangle$  — собственные значения невозмущенного гамильтониана  $H_0$ ;  $\alpha_m^{\pm} = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}$ , т. е.  $I_{\pm} | m \rangle = \alpha_m^{\pm} | m \pm 1 \rangle$ . Для того чтобы найти отклик от всей спиновой системы, необходимо выражение (6) усреднить по ансамблю ансамблей, т. е. по всем реализациям случайного процесса. Такое усреднение будем обозначать чертой над выражением.

При вычислении поперечной намагниченности потребуется вычислять выражения типа  $\langle m|\rho^*(t)|m' \rangle$  с использованием явного вида  $\rho^*(t)$  из (5). Будем полагать, что случайные величины в (2) флуктуируют независимо друг от друга:

$$\overline{g_+(t')f_-(t'')} = \overline{g_-(t')f_+(t'')} = \begin{cases} 0, & g \neq f, \\ K_f(T), & g = f. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь под  $g_{\pm}(t)$  и  $f_{\pm}(t)$  следует понимать  $\omega_{\pm}(t)$ ,  $V_{\pm}(t)$  или  $W_{\pm}(t)$ . Корреляционная функция  $K_f(T)$ , как обычно, зависит от  $T = |t'' - t'|$  при любом выборе  $t'$  и быстро убывает с ростом  $T$ .

При вычислении  $\langle m|\rho^*(t)|m' \rangle$  с использованием «квантовомеханической» единицы  $1 = \sum |m\rangle\langle m|$  и явного вида релаксационного гамильтониана (2) появляются множители вида

$$J_f(a, b, c, d) = \int_0^t \int_0^{t'} \overline{f_+(t')f_-(t'')} \exp [it''(E_a - E_b) - it'(E_c - E_d)] dt' dt''. \quad (8)$$

Переходя от переменной  $t''$  к переменной  $T$  и распространяя пределы интегрирования по  $T$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ , получаем

$$J_f(a, b, c, d) = \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} K_f(T) \exp [iT(E_a - E_b)] \exp [it'(E_a - E_b - E_c + E_d)] dT dt'. \quad (9)$$

Если  $E_a - E_b - E_c + E_d \neq 0$ , то  $J_f$  является осциллирующей функцией времени  $t$ . Появление в выражении для  $\langle m|\rho^*(t)|m' \rangle$  осциллирующих слагаемых эквивалентно появлению дополнительного сдвига резонансной частоты при учете релаксационного вклада несекулярных членов спинового гамильтониана в теории Редфилда [9]. При анализе затухания сигнала эха осциллирующие члены учитывать не будем. Кроме того, будем полагать средние значения всех осциллирующих величин равными нулю.

При  $a = c$  и  $b = d$  из (9) получаем

$$J_f(a, b) = \frac{J_f(a, b, a, b)}{t} = \int_{-\infty}^{\infty} K_f(T) \exp [iT(E_a - E_b)] dT. \quad (10)$$

Величина  $J_f(a, b)$  имеет смысл спектральной плотности случайного процесса на частоте  $\omega_{a,b} = E_a - E_b$ . Опуская громоздкие промежуточные выкладки, приведем выражение для среднего значения матричного элемента оператора матрицы плотности:

$$\langle m|\rho^*(t)|m' \rangle = [1 - S(m, m')t] \langle m|\rho^*(0)|m' \rangle, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} S(m, m') = & \alpha_m^+ \alpha_{m+1}^- J_{\omega}(m+1, m) + \alpha_{m-1}^+ \alpha_m^- J_{\omega}(m-1, m) + \\ & + \alpha_{m'}^+ \alpha_{m'+1}^- J_{\omega}(m', m'+1) + \alpha_{m'-1}^+ \alpha_{m'}^- J_{\omega}(m', m'-1) + \\ & + \alpha_m^+ \alpha_{m+1}^- [2m_+(m+1) + (m+1)^2 + m^2] J_V(m+1, m) + \\ & + \alpha_{m-1}^+ \alpha_m^- [2m_-(m-1) + (m-1)^2 + m^2] J_V(m-1, m) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \alpha_m^+ \alpha_{m'+1}^- [2m'(m'+1) + (m'+1)^2 + m'^2] J_V(m', m'+1) + \\
 & + \alpha_{m'-1}^+ \alpha_m^- [2m'(m'-1) + (m'-1)^2 + m'^2] J_V(m', m'-1) + \\
 & + \alpha_m^+ \alpha_{m+1}^+ \alpha_{m+1}^- \alpha_{m+2}^- J_W(m+2, m) + \alpha_{m-1}^+ \alpha_{m-2}^+ \alpha_m^- \alpha_{m-1}^- J_W(m-2, m) + \\
 & + \alpha_m^+ \alpha_{m'+1}^+ \alpha_{m'+1}^- \alpha_{m'+2}^- J_W(m', m+2) + \alpha_{m'-1}^+ \alpha_{m'-2}^+ \alpha_m^- \alpha_{m'-1}^- J_W(m', m'-2). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Нас интересует отклик спиновой системы на двухимпульсное воздействие. Для поперечной компоненты намагниченности в момент времени  $t$  после окончания действия второго возбуждающего импульса получаем

$$\begin{aligned}
 \overline{\langle M_+(t) \rangle} & = \alpha_m^+ \langle m | R_2^+ | m' \rangle \langle m' | R_1^+ \rho(0) R_1^- | m'' \rangle \langle m'' | R_2^- | m+1 \rangle \times \\
 & \times \exp [it(E_{m+1} - E_m) + i\tau(E_{m''} - E_{m'})] [1 - S(m, m+1)t] [1 - S(m', m'')\tau]. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Здесь операторы  $R_j^\pm$  описывают эволюцию спиновой системы под действием  $j$ -го возбуждающего импульса ( $j = 1, 2$ ),  $\tau$  — временной интервал между возбуждающими импульсами,  $\rho(0)$  — матрица плотности в момент подачи первого возбуждающего импульса ( $\rho(0) \propto I_z$ ).

Без учета двух последних сомножителей выражение (13) идентично формуле Соломона [3] для двухимпульсного отклика квадрупольной спиновой системы без флуктуирующих полей. Известно [3–5], что условие равенства нулю показателя экспоненты в (13) определяет момент формирования сигнала эха в неоднородно уширенной спиновой системе:

$$t_e = k\tau = \frac{E_{m'} - E_{m''}}{E_{m+1} - E_m} \tau. \quad (14)$$

Здесь время  $t_e$  отсчитывается с момента окончания действия второго возбуждающего импульса.

Релаксационный вклад несекулярных флуктуаций описывается двумя последними сомножителями в (13). Так как выражение для поперечной намагниченности получено на основе выражения (5), справедливого при малых  $t$  и  $\tau$ , то (13) можно рассматривать как разложение некоторой релаксационной функции в ряд по  $t$  и  $\tau$  с точностью до линейных членов. Однако конкретный вид релаксационной функции непосредственно из (13) строго получить нельзя. С другой стороны, в теории Редфилда [9], построенной на основе тех же предположений, что и приведенные выше выкладки, получаются дифференциальные уравнения движения вектора намагниченности в виде уравнений Блоха. Известно, что эти уравнения описывают экспоненциальное затухание сигнала эха. На основе сказанного предположим, что два последних сомножителя в (13) — разложения экспонент с точностью до линейных членов. Тогда, опуская значки усреднения, для амплитуды сигнала эха, формирующегося в момент времени  $t = (k+1)\tau$  (время  $t$  отсчитывается с момента начала действия первого импульса), получим

$$M_+(\tau) = M_+(0) \exp \left[ -\frac{(k+1)\tau}{T_2} \right], \quad (15)$$

где  $T_2$  — время поперечной релаксации, обусловленной флуктуациями несекулярной части спинового гамильтониана:

$$T_2^{-1} = \frac{1}{k+1} [kS(m, m+1) + S(m', m'')]. \quad (16)$$

При переходе к выражению (15) учтено, что для сигнала эха, формирующегося в момент времени  $t = (k + 1)\tau$ , общее время релаксации складывается из временного интервала  $\tau$  между импульсами и временного интервала  $k\tau$  между вторым импульсом и сигналом эха.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения (16) и (12) позволяют получить время релаксации для произвольного сигнала эха в системе с произвольным спином. При этом  $J_f(m, m') = J_f(m', m)$  при любом  $f$ , что вытекает из симметрии корреляционной функции по отношению к операции обращения времени  $T$ .

Вначале рассмотрим хорошо известный случай — затухание сигнала эха в спиновой системе с  $I = 1/2$ . В этом случае формируется единственный сигнал эха в момент времени  $t = 2\tau$  при  $m = -1/2$ ,  $m' = 1/2$  и  $m'' = -1/2$ . Из выражений (12) и (16) получаем

$$T_2^{-1} = 2J_\omega \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

что совпадает с хорошо известным результатом для времени поперечной релаксации, обусловленной флуктуациями поперечной компоненты локального магнитного поля [8, 9].

Однако наибольший интерес для нас представляет случай квадрупольного ядра со спином  $I = 3/2$ , так как большинство известных к настоящему времени экспериментальных результатов по наблюдению многоквантовых сигналов эха получено именно для таких ядер. При вычислении времени поперечной релаксации будем рассматривать сигналы эха, формирующиеся в момент времени  $t = 2\tau$  на частоте центрального перехода и на частотах квадрупольных сателлитов. Кроме того, примем во внимание многоквантовое эхо, формирующееся на частоте центрального перехода в момент времени  $t = 4\tau$  [4, 5].

В табл. 1 приведены магнитные квантовые числа, соответствующие каждому из сигналов эха, и выражения для времени поперечной релаксации, полученные из (12), (16). Кроме того, в табл. 1 даны выражения для скорости поперечной релаксации, обусловленной флуктуациями секулярной части спинового гамильтониана. Последние выражения получены на основе результатов работы [10] в предельных случаях быстрого гаусс-марковского и быстрого лоренц-марковского процессов спектральной диффузии. При этом использованы следующие обозначения:  $\sigma_\Omega$  и  $\tau_{c\Omega}$  — амплитуда флуктуаций и время корреляции для продольной компоненты локального магнитного поля;  $\sigma_Q$  и  $\tau_{cQ}$  — амплитуда флуктуаций и время корреляции для секулярной части гамильтониана квадрупольных взаимодействий. Ограничение быстрыми процессами обусловлено тем, что только в предельном случае  $\sigma_\Omega \tau_{c\Omega} \ll 1$  и  $\sigma_Q \tau_{cQ} \ll 1$  увеличение временного интервала между возбуждающими импульсами  $\tau$  приводит к экспоненциальному затуханию эха (15). При других соотношениях между временем корреляции и амплитудой флуктуаций затухание эха является неэкспоненциальным.

Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что флуктуации несекулярной части спинового гамильтониана дают вклад в затухание сигналов ядерного спинового эха не только на частотах квадрупольных сателлитов, но и на частоте центрального перехода.

Таблица 1  
Скорость поперечной релаксации для квадрупольных ядер со спином  $I = 3/2$

Сигнал эха	Скорость поперечной релаксации $T_2^{-1}$		
	Несекулярный вклад	Секулярный вклад	
		Гауссов процесс	Лоренцев процесс
<p>Эхо <math>2\tau</math>  <math>m = \frac{1}{2}, m' = \frac{3}{2},</math>  <math>m'' = \frac{1}{2}</math>                      (НЧ квадрупольный спутник)</p>	$4J_\omega \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) + 6J_\omega \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) +$ $+24J_V \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) + 12J_W \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) +$ $+12J_W \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$	$\sigma_\Omega^2 \tau_{c\Omega} + 4\sigma_Q^2 \tau_{cQ}$	$\sigma_\Omega + \sigma_Q$
<p>Эхо <math>2\tau</math>  <math>m = -\frac{3}{2}, m' = -\frac{1}{2},</math>  <math>m'' = -\frac{3}{2}</math>                      (ВЧ квадрупольный спутник)</p>	$4J_\omega \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) + 6J_\omega \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) +$ $+24J_V \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) + 12J_W \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) +$ $+12J_W \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$	$\sigma_\Omega^2 \tau_{c\Omega} + 4\sigma_Q^2 \tau_{cQ}$	$\sigma_\Omega + \sigma_Q$
<p>Эхо <math>2\tau</math>  <math>m = -\frac{1}{2}, m' = \frac{1}{2},</math>  <math>m'' = -\frac{1}{2}</math>                      (центральный переход)</p>	$8J_\omega \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) +$ $+3J_\omega \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) + 3J_\omega \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) +$ $+12J_V \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) + 12J_V \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) +$ $+12J_W \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) + 12J_W \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$	$\sigma_\Omega^2 \tau_{c\Omega}$	$\sigma_\Omega$
<p>Эхо <math>4\tau</math>  <math>m = -\frac{1}{2}, m' = \frac{3}{2},</math>  <math>m'' = -\frac{3}{2}</math>                      (центральный переход)</p>	$6J_\omega \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) + 3J_\omega \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) +$ $+3J_\omega \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) +$ $+12J_V \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right) + 12J_V \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) +$ $+12J_W \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) + 12J_W \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$	$3\sigma_\Omega^2 \tau_{c\Omega}$	$\frac{3}{2}\sigma_\Omega$

В то же время вклад флуктуаций секулярной части квадрупольного гамильтониана на частоте центрального перехода отсутствует [11].

На основании данных из табл. 1 представляется возможным ввести параметр  $R$ , равный отношению скорости поперечной релаксации для эха  $4\tau$  к скорости релаксации эха  $2\tau$  на частоте центрального перехода:

$$R = T_2^{-1}(4\tau)/T_2^{-1}(2\tau). \tag{18}$$



Для быстрого гаусс-марковского и быстрого лоренц-марковского процессов спектральной диффузии параметр  $R$  принимает значения соответственно  $R = 3$  и  $R = 1.5$ . В том случае, когда затухание сигналов эха обусловлено исключительно флуктуациями несекулярной части квадрупольного гамильтониана, имеем  $R = 1$ . Если доминирующий вклад в  $T_2^{-1}$  определяется спектральной плотностью флуктуаций поперечной компоненты локального магнитного поля на частоте центрального перехода ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ ), то  $R = 0.75$ . В общем случае для несекулярных флуктуаций  $0.75 \leq R \leq 1$ . Таким образом, безразмерный параметр  $R$  может использоваться в качестве критерия при определении типа релаксационного процесса.

Отметим также, что для анализа релаксационного вклада, обусловленного флуктуациями несекулярной части спинового гамильтониана, традиционно используется корреляционная функция в виде

$$K_f(T) = \sigma_f^2 \exp(-|T|/\tau_{cf}), \quad (19)$$

где индекс  $f$ , как и прежде, может принимать одно из трех возможных значений:  $\omega$ ,  $V$  или  $W$ ;  $\sigma_f$  — амплитуда флуктуаций и  $\tau_{cf}$  — время корреляции « $f$ »-го члена гамильтониана (2). Подставляя (19) в (10), получаем

$$J_f(m, m') = \frac{2\sigma_f^2 \tau_{cf}}{1 + \omega_{mm'}^2 \tau_{cf}^2}, \quad (20)$$

где частота  $\omega_{mm'} = |E_m - E_{m'}|$  (в единицах  $\hbar = 1$ ) определяется энергетическими уровнями невозмущенного гамильтониана (1).

#### 4. ЯМР ЯДЕР $^{63}\text{Cu}$ И $^{65}\text{Cu}$ В $\text{CuCr}_2\text{S}_4\cdot\text{Sb}$

Для исследования сигналов эха от ядер меди в ферромагнитном сульфохромите меди использовался импульсный некогерентный спектрометр ЯМР. Исследовались поликристаллические образцы  $\text{CuCr}_{1.98}\text{Sb}_{0.02}\text{S}_4$  при температуре  $T = 77$  К в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля.

Известно [13], что в нелегированном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  спектральные линии, имеющие максимум амплитуды вблизи частот 100.8 и 107.9 МГц, соответствуют резонансу изотопов меди  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . В спектрах ЯМР, зарегистрированных по сигналу эха  $2\tau$  в  $\text{CuCr}_{1.98}\text{Sb}_{0.02}\text{S}_4$ , нами экспериментально обнаружены две спектральные линии, соответствующие двум изотопам меди. Однако положение спектральных максимумов в легированном соединении смещено в низкочастотную область на  $0.150 \pm 0.05$  МГц, что связано с ослаблением обменных взаимодействий при введении ионов Sb.

Наряду с обычным сигналом двухимпульсного эха, формирующимся в момент времени  $t = 2\tau$ , в легированном соединении нами экспериментально обнаружен дополнительный сигнал эха при  $t = 4\tau$ . Максимум амплитуды сигнала эха  $4\tau$  наблюдается на частотах, соответствующих максимуму амплитуды эха  $2\tau$ . Оба изотопа меди являются квадрупольными ядрами, и спин каждого из них  $I = 3/2$ . Для таких ядер сигнал эха, формирующийся в момент времени  $t = 4\tau$ , может рассматриваться как многоквантовое эхо. Экспериментально наблюдаемые особенности формирования дополнительного сигнала эха  $4\tau$  указывают на то, что данный сигнал эха действительно является многоквантовым [5].

Формирование многоквантовых сигналов эха возможно в том случае, когда величина квадрупольного расщепления спектра ЯМР отлична от нуля. Ферромагнитный сульфохромит меди имеет структуру шпинели, в которой ионы меди занимают тетраэдрические позиции. Локальная симметрия этих позиций — кубическая, и градиент электрического поля для таких позиций в идеальной решетке должен быть равен нулю. Экспериментально наблюдаемое понижение локальной симметрии тетраэдрических позиций, по-видимому, обусловлено влиянием примесей Sb и другими дефектами кристаллической решетки.

Оставляя детальный анализ спектров ЯМР ядер меди, рассмотрим релаксационные свойства обычных и многоквантовых сигналов эха. Для исследования процессов ядерной магнитной релаксации проводились измерения зависимостей амплитуд сигналов эха от временного интервала между возбуждающими импульсами  $\tau$ . Для всех исследованных сигналов эха экспериментально обнаружено экспоненциальное затухание. Скорость затухания  $T_2^{-1}$  определялась путем аппроксимации экспериментально наблюдаемой зависимости амплитуды сигнала эха от временного интервала выражением (15). Значения  $T_2^{-1}$ , полученные для частот спектральных максимумов эха  $2\tau$ , приведены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость поперечной релаксации в  $\text{CuCr}_{1.98}\text{Sb}_{0.02}\text{S}_4$ 

Ядро	$T_2^{-1}$ , мкс <sup>-1</sup>	
	Эхо $2\tau$	Эхо $4\tau$
<sup>63</sup> Cu	$(1.72 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(3.57 \pm 0.35) \cdot 10^{-3}$
<sup>65</sup> Cu	$(1.74 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(3.60 \pm 0.35) \cdot 10^{-3}$

Полученное на основании данных из табл. 2 значение параметра  $R = 2.08 \pm 0.32$  не позволяет отдать предпочтение ни одному из рассмотренных в работе случайных процессов, однако позволяет однозначно отвергнуть лоренц-марковский процесс спектральной диффузии. Для интерпретации экспериментальных результатов будем полагать, что скорость затухания сигналов эха ( $T_2^{-1}$ ) имеет как секулярный ( $T_{2s}^{-1}$ ), так и несекулярный ( $T_{2n}^{-1}$ ) вклады, и это справедливо как для обычного, так и для многоквантового эха:

$$T_2^{-1}(2\tau) = T_{2s}^{-1}(2\tau) + T_{2n}^{-1}(2\tau), \quad (21)$$

$$T_2^{-1}(4\tau) = T_{2s}^{-1}(4\tau) + T_{2n}^{-1}(4\tau). \quad (22)$$

Тогда для соотношения между несекулярным и секулярным вкладами в затухание эха  $2\tau$  получаем

$$\frac{T_{2n}(2\tau)}{T_{2s}(2\tau)} = \frac{R_e - R_n}{R_s - R_e}, \quad (23)$$

где  $R_s$  и  $R_n$  — значения параметра  $R$  соответственно для секулярных и несекулярных флуктуаций,  $R_e$  — экспериментально наблюдаемое значение параметра  $R$ . Полагая, что секулярный вклад обусловлен гаусс-марковским процессом, и подставляя численные значения, получаем  $T_{2n}(2\tau)/T_{2s}(2\tau) \approx 1$ . Полученный результат означает, что вклады в скорость затухания двухимпульсного эха, обусловленные флуктуациями секулярной и несекулярной частей спинового гамильтониана, сравнимы по величине.

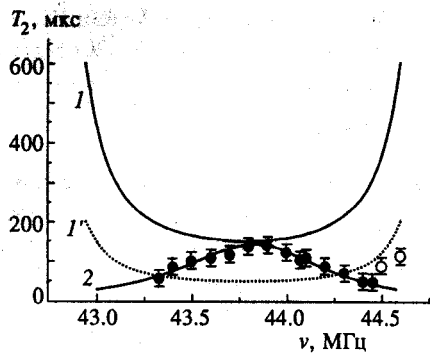


Рис. 1. Частотная зависимость времени поперечной релаксации ядер  $^{53}\text{Cr}$  в  $\text{Cd}_{0.985}\text{Ag}_{0.015}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  при  $T = 4.2$  К: светлые и темные кружки — эксперимент для эха  $4\tau$ ; кривые  $1, 1'$  — гаусс-марковский процесс спектральной диффузии ( $1$  — теоретическая зависимость для эха  $2\tau$  из работы [12],  $1'$  — теоретически ожидаемая зависимость для эха  $4\tau$ );  $2$  — несекулярный вклад в затухание эха  $4\tau$  (аппроксимация эксперимента теоретической зависимостью (24))

### 5. ЯМР ЯДЕР $^{53}\text{Cr}$ В $\text{CdCr}_2\text{S}_4:\text{Ag}$

В работе [12] сообщается о результатах исследования затухания сигнала эха  $2\tau$  от ядер  $^{53}\text{Cr}$  в ферромагнитном  $\text{Cd}_{0.985}\text{Ag}_{0.015}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  при температуре  $T = 4.2$  К. Теоретический анализ проведен в рамках теории спектральной диффузии на основе результатов работы [11]. В частности, в [12] показано, что гаусс-марковский процесс спектральной диффузии позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость времени поперечной релаксации от частоты. Сплошная линия  $1$  на рис. 1 представляет расчетную зависимость, полученную в работе [12] путем аппроксимации экспериментальных результатов.

В настоящей работе исследуется затухание многоквантового эха  $4\tau$  от ядер  $^{53}\text{Cr}$  в том же образце, который был использован в работе [12]. Экспериментально установлено, что при температуре  $T = 4.2$  К затухание многоквантового эха  $4\tau$  является экспоненциальным и время релаксации принимает разные значения в разных точках спектра. Значения времени поперечной релаксации, полученные путем аппроксимации экспериментально наблюдаемых зависимостей выражением (15), приведены на рис. 1 светлыми и темными кружками как функция частоты<sup>1)</sup>.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, частотная зависимость времени релаксации  $T_2$  для эха  $4\tau$  отличается от частотной зависимости времени релаксации для эха  $2\tau$ . Для интерпретации экспериментально наблюдаемой частотной зависимости времени  $T_2$ , измеренного для эха  $4\tau$ , будем полагать, что затухание этого сигнала обусловлено флуктуациями несекулярной части спинового гамильтониана.

Селенохромит кадмия имеет структуру нормальной шпинели, в которой ионы хрома занимают октаэдрические позиции. Локальная симметрия этих позиций является тригональной, и резонансная частота зависит от угла  $\theta$  — угла между вектором электронной намагниченности и кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ . Сигнал ЯМР на разных частотах обусловлен ядрами ионов с разными значениями угла  $\theta$ .

Входящие в гамильтониан (2) коэффициенты также зависят от угла  $\theta$ , а именно:  $\omega_{\pm} \propto \sin 2\theta$ ,  $V_{\pm} \propto \sin 2\theta$  и  $W_{\pm} \propto \sin^2 \theta$  [1]. Следуя [12], будем полагать, что источником флуктуаций является ориентационная неоднородность вектора электронной намагниченности. Тогда амплитуда флуктуаций определяется производной от соответствующего

<sup>1)</sup> Представление экспериментальных результатов разными символами обусловлено результатами приводимого ниже теоретического анализа.

коэффициента по углу  $\theta$ :  $\sigma_f \sim |\partial f / \partial \theta|$ , где  $f$  принимает значения  $\omega$ ,  $V$  или  $W$ . Удерживая в гамильтониане (2) члены с  $\omega_{\pm}$  и  $V_{\pm}$ , из выражений (16), (12), (20) получаем  $T_2^{-1} \propto \cos^2 2\theta$ . Сплошная линия 2 на рис. 1 получена из выражения

$$T_2^{-1}(\theta) = A + B \cos^2 2\theta. \quad (24)$$

Постоянные коэффициенты  $A$  и  $B$  подбирались так, чтобы обеспечить наилучшее соответствие расчетной зависимости (24) экспериментально наблюдаемой частотной зависимости  $T_2$  для эха  $4\tau$ . Коэффициент  $A$  в (24) учитывает изотропный вклад в затухание сигнала эха. Связь между углом  $\theta$  и резонансной частотой  $\nu$  устанавливалась из соотношения

$$\nu = \nu_0 + \nu_A(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (25)$$

при  $\nu_0 = 44.07 \pm 0.03$  МГц и  $\nu_A = -0.55 \pm 0.02$  МГц [12]. Аппроксимирующие зависимости на рис. 1 получены при  $A \approx 6.76 \cdot 10^{-3}$  мкс<sup>-1</sup> и  $B \approx 23.26 \cdot 10^{-3}$  мкс<sup>-1</sup>.

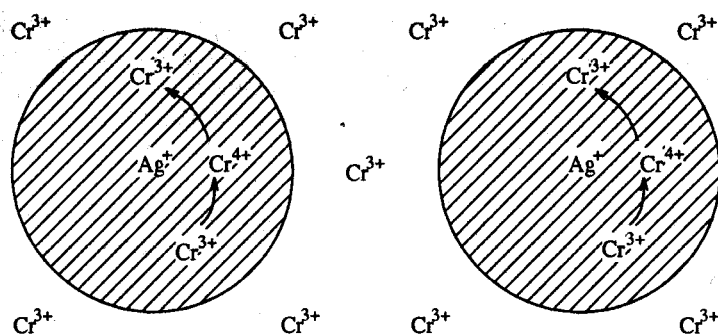
Как следует из данных, приведенных на рис. 1, в большей части частотного спектра (темные кружки на рис. 1) флуктуации несекулярной части спинового гамильтониана, обусловленные ориентационной неоднородностью вектора электронной намагниченности, хорошо описывают частотную зависимость времени релаксации.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, и выражению (10) вклад от членов гамильтониана (2) с коэффициентами  $\omega_{\pm}$  и  $V_{\pm}$  пропорционален спектральной плотности случайного процесса на частотах  $\omega_0$  и  $\omega_0 \pm 2\omega_Q$ , в то время как вклад от члена с коэффициентами  $W_{\pm}$  определяется спектральной плотностью случайного процесса на частоте  $2(\omega_0 \pm \omega_Q)$ . По-видимому, в CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ag реализуется ситуация, когда доминирующий вклад в затухание многоквантовых сигналов эха определяется спектральной плотностью случайного процесса на резонансных частотах.

Затухание сигналов эха, формирующихся в момент времени  $t = 2\tau$ , определяется гаусс-марковским процессом спектральной диффузии, что отражает сплошная кривая 1 на рис. 1. Из данных табл. 1 следует, что время поперечной релаксации для многоквантового эха  $4\tau$  в этом случае должно быть вдвое меньше. Теоретически ожидаемое значение  $T_2$  для эха  $4\tau$  в случае гаусс-марковского процесса спектральной диффузии отражает пунктирная линия 1' на рис. 1. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, гаусс-марковский процесс ответствен за затухание эха  $4\tau$  только в высокочастотной области спектра (светлые кружки на рис. 1).

Для интерпретации полученных результатов будем полагать, что в CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ag имеется два типа ядер <sup>53</sup>Cr. Основной вклад в магнитную релаксацию ядер первого типа обусловлен флуктуациями секулярной части спинового гамильтониана. От этих ядер наблюдается эхо  $2\tau$ , свойства которого обсуждаются в работе [12]. Многоквантовое эхо  $4\tau$  от ядер первого типа наблюдается экспериментально только в высокочастотной области спектра (светлые кружки на рис. 1). В низкочастотной области спектра отсутствие эха обусловлено слабой интенсивностью сигнала, а в среднечастотной — слишком коротким временем релаксации (пунктирная линия 1' на рис. 1).

Магнитная релаксация ядер <sup>53</sup>Cr второго типа обусловлена флуктуациями несекулярной части спинового гамильтониана. Сигнал от этих ядер наблюдается как многоквантовое эхо  $4\tau$  в среднечастотной области спектра. В высокочастотной области спектра отсутствие сигнала обусловлено слишком коротким временем релаксации (сплошная линия 2 на рис. 1). Отсутствие сигнала в низкочастотной области спектра обусловлено как коротким временем релаксации, так и слабой интенсивностью сигнала. При

Рис. 2. К вопросу о катионном распределении в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4:\text{Ag}$ 

обсуждении теоретических результатов отмечалось, что в том случае, когда затухание эха обусловлено несекулярными флуктуациями, время релаксации для эха  $2\tau$  такое же или несколько меньше, чем время релаксации для эха  $4\tau$ . Из сравнения сплошных кривых 1 и 2 на рис. 1 следует, что эхо  $2\tau$  от ядер второго типа не наблюдается экспериментально ввиду малости  $T_2$ .

Возможная причина появления ядер двух типов может состоять в следующем. Легирование серебром приводит к появлению ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в результате компенсации валентности. Эти ионы не локализованы, а мигрируют в некоторой окрестности примесного иона  $\text{Ag}^+$ . При низких концентрациях примесей серебра, которые рассматриваются в настоящей работе, области миграций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , принадлежащих различным примесным центрам, не перекрыты (рис. 2). Ядра  $^{53}\text{Cr}$  первого типа принадлежат ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , расположенным вне областей миграций  $\text{Cr}^{4+}$ . Ядра второго типа принадлежат ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , расположенным в областях миграций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . Разделение ядер на два типа по результатам исследования магнитной релаксации в примесных магнетиках подобно разделению, проведенному в [14].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При формировании сигналов ядерного спинового эха в магнитоупорядоченных веществах с квадрупольными ядрами, как правило, имеет место ситуация селективного возбуждения, когда каждый из сигналов эха наблюдается отдельно от остальных. Раздельное наблюдение обеспечивается различными временами формирования сигналов, а при одинаковых временах формирования — формированием на различных частотах квадрупольного спектра. В проведенном теоретическом анализе фактически рассмотрена ситуация селективного возбуждения, так как каждый сигнал эха характеризовался своим набором магнитных квантовых чисел  $m$ ,  $m'$  и  $m''$ . Следствием селективного возбуждения явилось то, что затухание эха описывается одной экспонентой.

При обсуждении экспериментальных результатов продемонстрировано, что при анализе скорости затухания сигналов эха необходимо учитывать как секулярный, так и несекулярный вклады в  $T_2^{-1}$ . В общем случае за флуктуации секулярной и несекулярной частот спинового гамильтониана могут нести ответственность различные механизмы. Поэтому секулярные и несекулярные флуктуации в общем случае должны характери-

зоваться разными временами корреляции и разной амплитудой флуктуаций.

В настоящей работе продемонстрировано использование полученных теоретических результатов для анализа экспериментальных данных для квадрупольных ядер со спином  $I = 3/2$ . Однако приведенные результаты могут быть использованы для квадрупольных ядер с любым спином.

Авторы благодарят Т. Г. Аминова, Е. В. Бушеву и Г. Г. Шабунину за предоставление образцов халькогенидных шпинелей хрома. Работа выполнена при частичной поддержке ISSEP (грант № APU072083).

### Литература

1. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИИЛ, Москва (1963).
2. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения*, Наука, Москва (1990).
3. I. Solomon, *Phys. Rev.* **110**, 61 (1958).
4. Г. Н. Абеляшев, В. Н. Бержанский, Н. А. Сергеев, Ю. В. Федотов, *ЖЭТФ* **94**(1), 227 (1988).
5. Г. Н. Абеляшев, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях, Н. А. Сергеев, Ю. В. Федотов, *ЖЭТФ* **100**, 1981 (1991).
6. В. О. Голуб, В. В. Котов, А. Н. Погорелый, Ю. А. Подъелец, *ФТТ* **31**, 48 (1989).
7. В. О. Голуб, В. В. Котов, А. Н. Погорелый, *ФТТ* **40**, 1056 (1998).
8. H. E. Rorschach, *J. Magn. Res.* **67**, 519 (1986).
9. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
10. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
11. С. Н. Полулях, Н. А. Сергеев, *ЖЭТФ* **108**, 14 (1995).
12. G. N. Abelyashev, V. N. Berzhansky, Yu. V. Fedotov, S. N. Polulyakh, and N. A. Sergeev, *J. Magn. Magn. Mat.* **184**, 222 (1998).
13. H. Yokoуama, R. Watanabe, and S. Chiba, *J. Phys. Soc. Jap.* **22**, 659 (1967).
14. В. Н. Бержанский, А. И. Горбованов, С. Н. Полулях, Н. В. Пронина, *ФТТ* **40**, 1494 (1998).