К Р И С Т А Л Л О Г Р А Ф И Я

Том 35 1990 Вып. 1

УДК 548.0 : 539.17

ЯЦЕНКО А. В., СЕРГЕЕВ Н. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПО ФОРМЕ ЛИНИИ ЯМР КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР С ПОЛУЦЕЛЫМ СПИНОМ

Рассмотрены общие свойства ориентационной зависимости моментов формы линии ЯМР центрального перехода ($\mp{}^1/_2 \leftrightarrow \pm{}^1/_2$) квадрупольных ядер с полуцелым спином для несовершенных кристаллов различной симметрии. Полученные выражения применяются для исследования эффектов разупорядочения в кристалле ниобата лития.

Известно, что спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом, определяется не только магнитными диполь-дипольными взаимодействиями, но также взаимодействиями квадрупольных моментов ядер с градиентами электрических полей в месте их расположения [1, 2]. Если окружение квадрупольного ядра имеет локальную симметрию ниже кубической, то спектр ЯМР такого ядра состоит из нескольких компонент. Различные несовершенства кристалла, связанные с условиями роста (дислокации, вакансии, примеси и т. д.) или с особенностями строения кристалла (несоразмерные структуры, эффекты разупорядочения и т. д.), приводят к разбросу градиентов электрических полей на ядрах и к значительному неоднородному квадрупольному уширению спектральных линий ЯМР. Для квадрупольных ядер с полуцелым спином (количество которых значительно больше, чем ядер с целым спином) несовершенства кристалла в первом приближении не сказываются на частоте центрального перехода спектра ЯМР ($\mp{}^1/_2 \leftrightarrow \pm{}^1/_2$) и очень сильно уширяют боковые сателлиты [1, 2]. Во втором порядке теории возмущений квадрупольные взаимодействия приводят к сдвигу частоты центрального перехода спектра, который в несовершенных кристаллах, меняясь от ядра к ядру, приводит к неоднородному квадрупольному уширению формы линии ЯМР центрального перехода. До настоящего времени исследование квадрупольных эффектов в несовершенных кристаллах по форме линии ЯМР центрального перехода основывалось на методике восстановления формы линии, исходя из разумной модели разброса градиентов электрических полей в образце [3]. Такая методика, несмотря на определенный произвол в выборе функции распределения градиентов электрических полей, позволяет получить важную информацию об эффектах разупорядочения в кристаллах, хотя в целом она является неоднозначной и ограниченной.

В настоящей работе предлагается использовать для исследования эффектов разупорядочения в кристаллах моменты формы линии ЯМР центрального перехода. На примере монокристалла ниобата лития $LiNbO_3$ проиллюстрированы возможности использования метода моментов для исследования несовершенств кристаллической структуры.

Моменты формы линии ЯМР центрального перехода спектра

Для квадрупольного ядра с полуцелым спином центральный переход спектра ЯМР ($\mp{}^1/_2 \leftrightarrow \pm{}^1/_2$) сдвинут относительно ларморовской частоты ν_0 на величину $\Delta\nu$ [2]

$$(\Delta\nu) = (\nu_q^2/144\nu_0)(a-{}^3/_4)[9(\eta-3)^2\cos^4\theta -$$
$$-6(\eta-3)(\eta-5)\cos^2\theta + (\eta+3)^2], \qquad (1)$$

где ν_q — величина, пропорциональная константе квадрупольной связи (ККС), η — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП), $a=I(I+1)$, I — спин ядра, θ — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением внешнего магнитного поля $\mathbf{B}_0$.

Поскольку в (1) входит только косинус угла между главной осью тензора ГЭП и направлением $\mathbf{B}_0$, нетрудно получить общую формулу, описывающую ориентационную зависимость сдвига второго порядка центрального перехода в системе координат, в которой направление главной оси тензора ГЭП и направление $\mathbf{B}_0$ задаются единичными векторами $\mathbf{n}$ и $\mathbf{b}$ соответственно. Действительно, так как

$$\cos\theta = (\mathbf{nb}) = \sum_k n_k b_k, \qquad (2)$$

то из (1) находим

$$(\Delta\nu) = (\nu_q^2/144\nu_0)(a-{}^3/_4) \sum_{k,l,m,r} [9(\eta-3)^2 n_k n_l n_m n_r -$$
$$-6(\eta-3)(\eta-5) n_k n_l \delta_{mr} + (\eta+3)^2 \delta_{kl}\delta_{mr}] b_k b_l b_m b_r. \qquad (3)$$

Здесь k, l, m, r — координатные индексы, принимающие независимо значения x, y, z; δ_{kl} — символ Кронекера.

Вводя тензор четвертого ранга

$$Q_{klmr} = (\nu_q^2/144\nu_0)(a-{}^3/_4)[9(\eta-3)^2 n_k n_l n_m n_r -$$
$$-6(\eta-3)(\eta-5) n_k n_l \delta_{mr} + (\eta+3)^2 \delta_{kl}\delta_{mr}], \qquad (4)$$

который определяется только главными компонентами и ориентацией тензора ГЭП в выбранной кристаллофизической системе координат и не зависит от направляющих косинусов вектора магнитного поля, выражение (3) можно записать в следующем компактном виде:

$$(\Delta\nu) = Q_{klmr} b_k b_l b_m b_r. \qquad (5)$$

Здесь и далее подразумевается суммирование по дважды повторяющимся координатным индексам.

Из (5) видно, что ориентационная зависимость сдвига второго порядка описывается выражением, по форме совпадающим с выражением, описывающим ориентационную зависимость второго момента спектров ЯМР ядер с $I={}^1/_2$ [4, 5]. Это позволяет непосредственно использовать при анализе ориентационной зависимости сдвига второго порядка результаты, полученные при исследовании ориентационной зависимости второго момента спектров ЯМР [4]. В частности, в общем случае ориентационная зависимость $(\Delta\nu)$ описывается 15 структурными параметрами, являющимися линейными комбинациями компонент тензора Q_{klmr}. Экспериментальное определение этих 15 структурных параметров с наилучшей точностью достигается при использовании D-оптимальных планов, приведенных в [6].

В несовершенных кристаллах из-за разброса главных значений и ориентации главных осей тензора ГЭП сдвиг второго порядка будет меняться от ядра к ядру, приводя к дополнительному неоднородному уширению линии центрального перехода. Это дополнительное квадрупольное уширение определяется функцией распределения $f(\Delta\nu)$, которая в свою очередь целиком определяется разбросом главных значений и ориентаций главных осей ГЭП.

По определению n-й момент формы линии поглощения ЯМР относительно ларморовской частоты ν_0 определяется выражением [1]

$$S_n = \int_0^\infty (\nu-\nu_0)^n F(\nu)\,d\nu \Big/ \int_0^\infty F(\nu)\,d\nu, \qquad (6)$$

где $F(\nu)$ — функция формы линии поглощения ЯМР. В диамагнитных твердых телах вклад в форму линии $F(\nu)$ дают магнитные диполь-дипольные взаимодействия ядер, электронно-ядерные взаимодействия (химический сдвиг), а также неоднородное квадрупольное взаимодействие, связанное с несовершенствами кристаллической решетки. В силу того что вклады в первый (S_1) и второй (S_2) моменты спектра ЯМР от различных взаимодействий аддитивны [1], для квадрупольного вклада в S_1 и S_2 получим

$$S_{1Q}=\int\limits_0^\infty (\Delta\nu)f(\Delta\nu)\,d(\Delta\nu)\Big/\int\limits_0^\infty f(\Delta\nu)\,d(\Delta\nu)=\overline{Q}_{klmr}b_kb_lb_mb_r, \quad (7)$$

$$S_{2Q}=\int\limits_0^\infty (\Delta\nu)^2f(\Delta\nu)\,d(\Delta\nu)\Big/\int\limits_0^\infty f(\Delta\nu)\,d(\Delta\nu)=\overline{Q}_{klmrpsqt}b_kb_lb_mb_rb_pb_sb_qb_t, \quad (8)$$

где через $\overline{Q}_{klmr}$ обозначен усредненный по случайному разбросу главных значений и ориентаций главных осей тензора ГЭП тензор Q_{klmr}, определяемый выражением (4), а тензор восьмого ранга $\overline{Q}_{klmrpsqt}$ получается путем усреднения прямого произведения компонент тензора Q_{klmr}

$$Q_{klmrpsqt}=Q_{klmr}Q_{psqt}. \quad (9)$$

Здесь p, s, q, t, так же как и k, l, m, r — координатные индексы, принимающие независимо значения x, y, z.

Полученные выражения (7) и (8) показывают, что в несовершенных кристаллах ориентационные зависимости первого и второго моментов центрального перехода спектра ЯМР описываются поверхностями более высокого порядка, чем зависимости этих же величин в совершенных кристаллах. Это позволяет получать важные сведения о характере разупорядочения градиентов электрических полей на ядрах в несовершенных кристаллах, исследуя анизотропные свойства моментов линии ЯМР.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только выражения (7). Анализ выражения (8) здесь не приводится из-за громоздкости конечных результатов. Для простоты мы также ограничимся случаем, когда параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta\ll 1$. В этом случае из (4) получим

$$Q_{klmr}=(\nu_q^2/16\nu_0)(a-{}^3/_4)[9n_kn_ln_mn_r-\\-10n_kn_l\delta_{mr}+\delta_{kl}\delta_{mn}]. \quad (10)$$

Используя тождественные соотношения $n_kn_lb_kb_lb_mb_r\delta_{mr}=n_kn_ln_mn_rb_kb_l\delta_{mn}$ и $b_kb_lb_mb_r\delta_{kl}\delta_{mn}=n_kn_ln_mn_r\delta_{kl}\delta_{mr}$, выражение (7) можно написать в следующей эквивалентной форме:

$$S_{1Q}=\overline{G}_{klmr}(9b_kb_lb_mb_r-10b_kb_l\delta_{mr}+\delta_{kl}\delta_{mn}), \quad (11)$$

где тензор $\overline{G}_{klmr}$ определяется выражением

$$\overline{G}_{klmr}=\overline{(\nu_q^2/16\nu_0)(a-{}^3/_4)n_kn_ln_mn_r}. \quad (12)$$

Тензор $\overline{G}_{klmr}$ симметричен относительно перестановки любой пары координатных индексов и, следовательно, имеет 15 различных компонент, приведенных в таблице. Наличие в кристалле элементов симметрии приводит к снижению количества линейно независимых компонент тензора $\overline{G}_{klmr}$. Компоненты тензора $\overline{G}_{klmr}$ для различных кристаллографических классов также приведены в таблице.

В качестве конкретного приложения полученных выражений рассмотрим вид ориентационной зависимости первого момента центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb в $LiNbO_3$. Поскольку $LiNbO_3$ принадлежит к кристаллографическому классу $3m$ [7], ориентационная зависимость S_{1Q} имеет вид

$$S_{1Q}=\overline{G}_{xxyy}(27b_z^4-14b_z^2-5)+\overline{G}_{zzzz}(9b_z^4-10b_z^2+1)+\\+\overline{G}_{xxzz}(-54b_z^4+44b_z^2-6)+36\overline{G}_{xxxz}(b_x^2-3b_y^2)b_xb_z. \quad (13)$$

Компоненты тензора $\overline{G}_{klmr}$ с учетом симметрии кристалла

Кристаллографические системы	Кристаллографические классы	Выбор осей прямоугольной системы координат	Отличные от нуля компоненты и соотношения между ними	Число линейно независимых компонент
Триклинная	1; $\bar{1}$	Произволен	$\overline{G}_{xxxx}$; $\overline{G}_{yyyy}$; $\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{xxxy}$; $\overline{G}_{yyyz}$; $\overline{G}_{zzzx}$; $\overline{G}_{xyyy}$; $\overline{G}_{yzzz}$; $\overline{G}_{zxxx}$; $\overline{G}_{xxyz}$; $\overline{G}_{yyzx}$; $\overline{G}_{zzxy}$; $\overline{G}_{xxyy}$; $\overline{G}_{yyzz}$; $\overline{G}_{zzxx}$	15
Моноклинная	2; m; $2/m$	$z \parallel 2$ (или $\perp m$); x, y — произволен	$\overline{G}_{xxxx}$; $\overline{G}_{yyyy}$; $\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{xxyy}$; $\overline{G}_{yyzz}$; $\overline{G}_{xxzz}$; $\overline{G}_{xxxy}$; $\overline{G}_{xyyy}$; $\overline{G}_{zzxy}$	9
Ромбическая	222; $2mm$; mmm	Однозначен	$\overline{G}_{xxxx}$; $\overline{G}_{yyyy}$; $\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{xxyy}$; $\overline{G}_{yyzz}$; $\overline{G}_{xxzz}$	6
Тригональная	32; $3m$; $\bar{3}m$	$z \parallel 3$; $x \parallel 2$ (или $\perp m$),	$\overline{G}_{xxxx} = \overline{G}_{yyyy} = 3\overline{G}_{xxyy}$; $\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{zxxx} = -\overline{G}_{yyzx}$; $\overline{G}_{xxzz} = \overline{G}_{yyzz}$	4
	3; $\bar{3}$	$z \parallel 3$; x, y — произволен	Кроме приведенных выше $\overline{G}_{yyyz} = -\overline{G}_{xxyz}$	5
Тетрагональная	422; $4mm$; $\bar{4}2m$; $4/mmm$	$z \parallel 4$; $x \parallel 2$ (или $\perp m$)	$\overline{G}_{xxxx} = \overline{G}_{yyyy}$; $\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{xxyy}$; $\overline{G}_{xxzz} = \overline{G}_{yyzz}$	4
	4; $\bar{4}$; $4/m$	$z \parallel 4$; x, y — произволен	Кроме приведенных выше $\overline{G}_{xxxy} = -\overline{G}_{xyyy}$	5
Гексагональная	622; $6mm$; $\bar{6}2m$; $6/mmm$	$z \parallel 6$; $x \parallel 2$ (или $\perp m$)	$\overline{G}_{xxxx} = \overline{G}_{yyyy} = 3\overline{G}_{xxyy}$;	3
	6; $\bar{6}$; $6/m$	$z \parallel 6$; x, y — произволен	$\overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{yyzz} = \overline{G}_{xxzz}$	
Кубическая	23; $43m$; $m3$; 432; $m3m$	Однозначен	$\overline{G}_{xxxx} = \overline{G}_{yyyy} = \overline{G}_{zzzz}$; $\overline{G}_{xxyy} = \overline{G}_{yyzz} = \overline{G}_{xxzz}$	2

Записывая компоненты тензора $\overline{G}_{klmr}$ в явном виде и выполняя ряд тождественных преобразований, получим

$$\mathbf{B}_0 \| \mathbf{c}\, S_{1Q} = K\left(9\overline{\nu_q^2 n_z^4} - 10\overline{\nu_q^2 n_z^2} + \overline{\nu_q^2}\right),$$
$$\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}\; S_{1Q} = (K/8)\left(27\overline{\nu_q^2 n_z^4} - 14\overline{\nu_q^2 n_z^2} - 5\overline{\nu_q^2}\right), \qquad (14)$$

где $K = (a - {}^3/_4)/16\nu_0$, $\mathbf{c}$ — ось симметрии кристалла.

Если усреднение по разбросу ККС и ориентации главных осей тензора ГЭП можно выполнить независимо

$$\overline{\nu_q^2 n_z^4} = \overline{\nu_q^2}\,\overline{n_z^4}, \quad \overline{\nu_q^2 n_z^2} = \overline{\nu_q^2}\,\overline{n_z^2}$$

и главные оси z тензоров ГЭП на ядрах ^{93}Nb близки к тригональной оси $\mathbf{c}$

$$n_z = \cos\alpha \simeq 1 - \alpha^2/2,$$

где α — угол между осью $\mathbf{c}$ и осью z тензора ГЭП, то из (14) получим

$$\mathbf{B}_0 \| \mathbf{c}\; S_{1Q} = 8K\overline{\nu_q^2}\,\overline{\alpha^2},$$
$$\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}\; S_{1Q} = K(5\overline{\alpha^2} - 1)\overline{\nu_q^2}. \qquad (15)$$

Помимо квадрупольного неоднородного уширения вклад в форму линии ЯМР дают диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами ядер и электронно-ядерные взаимодействия (химический сдвиг), которые из-за несовершеств кристалла, меняясь от ядра к ядру, приводят к дополнительному уширению линии ЯМР. Диполь-дипольные взаимодействия дают нулевой вклад в первый момент спектра ЯМР [1], а вклад в первый момент от химического сдвига для кристаллов средней категории определяется выражением [8]

$$S_{1e}=\nu_0\left[\overline{\sigma}_{\perp}-(\overline{\sigma}_{\parallel}-\overline{\sigma}_{\perp})\,\overline{b_z^2}\right]. \tag{16}$$

Здесь $\overline{\sigma}_{\parallel}$ и $\overline{\sigma}_{\perp}$ — главные компоненты тензора химического сдвига, а черта сверху обозначает среднее по случайному распределению, обусловленному несовершенством структуры кристалла.

Учитывая (15) и (16), найдем следующее окончательное выражение для первого момента линии ЯМР центрального перехода относительно лар-

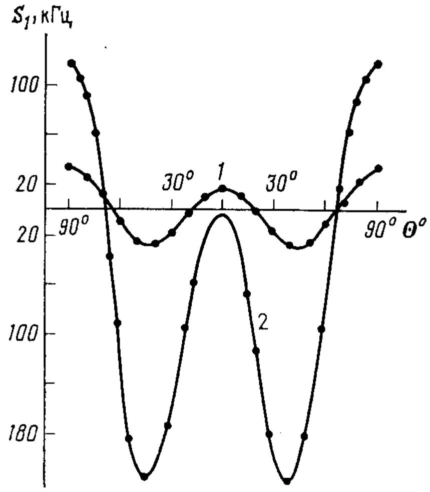

Рис. 1

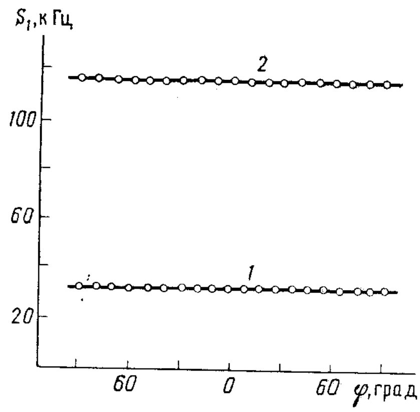

Рис. 2

Рис. 1. Ориентационная зависимость S_1 линии ЯМР центрального перехода ^{93}Nb в беспримесном монокристалле $LiNbO_3$ при $B_0=5{,}0$ (*1*) и 1,0 Т (*2*) в плоскости вращения, содержащей ось **c**

Рис. 2. Ориентационная зависимость S_1 линии ЯМР центрального перехода ^{93}Nb в беспримесном монокристалле ниобата лития при $B_0=5{,}0$ (*1*) и 1,0 Т (*2*) ($\mathbf{B}_0\perp\mathbf{c}$)

моровской частоты ν_0:

при $\mathbf{B}_0\|\mathbf{c}$

$$S_1=(1/2\nu_0)\,[{}^3/_4-I(I+1)]\,\overline{\nu_q^2\alpha^2}+\nu_0\overline{\sigma}_{\parallel}, \tag{17}$$

при $\mathbf{B}_0\perp\mathbf{c}$

$$S_1=(1/16\nu_0)\,[{}^3/_4-I(I+1)]\,\overline{\nu_q^2}\cdot(5\overline{\alpha^2}-1)+\nu_0\overline{\sigma}_{\perp}. \tag{18}$$

Экспериментальные результаты

Как видно из (17) и (18), для экспериментального определения $\overline{\nu_q^2}$, $\overline{\alpha^2}$, $\overline{\sigma}_{\parallel}$ и $\overline{\sigma}_{\perp}$ достаточно измерить значения S_1 при $\angle\mathbf{B}_0\mathbf{c}=0°$ и $\angle\mathbf{B}_0\mathbf{c}=90°$ для двух различных значений ν_0. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные результаты по измерению расщеплений между меткой (раствор NbF_5 в HF) и центром тяжести линии ЯМР ^{93}Nb в $LiNbO_3$ при $B_0=1{,}0$ и 5,0 Т. Анализ полученных экспериментальных результатов с помощью (17) и (18) дал следующие значения для $\overline{\sigma}_{\parallel}$, $\overline{\sigma}_{\perp}$, $\overline{\nu_q^2}$ и $\overline{\alpha^2}$: $\overline{\sigma}_{\parallel}=(140\pm15)\cdot10^{-6}$, $\overline{\sigma}_{\perp}=(-35\pm15)\cdot10^{-6}$, $\sqrt{\overline{\nu_q^2}}=(0{,}84\pm0{,}003)$ МГц, $\overline{\alpha^2}=(0{,}0043\pm\pm0{,}001)$ рад^2, или $\sqrt{\overline{\alpha^2}}=3°46'\pm15'$.

Исследования примесных образцов $LiNbO_3$, а также влияния освещения образцов $LiNbO_3:Fe$ на спектры ЯМР ^{93}Nb показали, что величина $\overline{\nu_q^2}$ практически не меняется при освещении образца и слабо меняется при изменении содержания примесей, а значения $\overline{\alpha^2}$ сильно зависят как от дефектности образца, так и от внешних воздействий [9, 10]. Это позволяет проводить оценку дефектности образцов и изучать влияние внешних факторов (температура, освещение, постоянное электрическое поле и др.) на структуру внутрикристаллических электрических полей в $LiNbO_3$ [11]. Отметим, что при определении дефектности монокристаллов $LiNbO_3$ метод ЯМР имеет определенные преимущества перед методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), так как в отличие от ЯМР явление ЭПР наблюдается только на примесных ионах (или радикалах). Последние, из-за необходимости создания зарядовой компенсации находятся, как правило, в заведомо искаженных узлах кристаллической решетки, что приводит к неоднозначности в интерпретации экспериментальных ЭПР результатов.

Авторы выражают благодарность Э. П. Зееру и О. В. Фалалееву за помощь в проведении ЯМР измерений при $B_0=5$ Т.

Литература

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
2. *Cohen M. H., Reif F.* // Solid State Physics. N. Y.— L.: Acad. Press, 1957. P. 321.
3. *France P. W.* // J. Magnetic Resonance. 1979. V. 34. P. 585.
4. *Фалалеев О. В., Сергеев Н. А., Лундин А. Г.* // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 560.
5. *Лундин А. Г., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В.* // Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978. С. 226.
6. *Киперман Е. М., Фалалеев О. В., Сергеев Н. А., Лундин А. Г.* Оптимальное планирование экспериментов в ЯМР твердого тела. Препринт ИФСО-92Ф. Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР. 1978, 44 с.
7. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
8. *Сергеев Н. А.* // Радиоспектроскопия твердого тела. Вып. 3. Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР, 1979. С. 109.
9. *Яценко А. В., Сергеев Н. А.* // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 2567.
10. *Яценко А. В., Сергеев Н. А.* // ФТТ, 1985. Т. 27. С. 1239.
11. *Яценко А. В., Сергеев Н. А.* // Тез. Всесоюз. конф. «Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве». Казань, 1988. С. 115.

Симферопольский государственный университет

Поступила в редакцию 28.XI.1988