

Предложенная методика может оказаться весьма эффективной в случае слабой анизотропии зон. В обычном спектре поглощения такая анизотропия вызвала бы при изменении угла ϑ незначительные отклонения, которые были бы трудно обнаружимы на фоне интенсивного среднего пика. В рассмотренном дифференциальном спектре среднее значение отсутствует и спектр образован уже самими изменениями, обусловленными анизотропией эффективных масс зон.

Л и т е р а т у р а

[1] А. Г. Жилич, Б. С. Монозон. ФТП, 7, 1164, 1973.

Поступило в Редакцию
28 июня 1978 г.

Физика твердого тела, том 20, в. 11, 1978
Solid State Physics, vol. 20, № 11, 1978

О ВЫЧИСЛЕНИИ ВТОРОГО МОМЕНТА СПЕКТРОВ ЯМР В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев, А. Г. Лундин

Использование второго момента линии поглощения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для структурных исследований кристаллов основывается на хорошо известных формулах Ван-Флека [1], которые предполагают, что магнитные моменты ядер в образце ориентированы внешним магнитным полем H_0 . Для кристаллов, содержащих ядра, спин которых равен $1/2$, предположение Ван-Флека выполняется всегда. Однако, если в образце, помимо резонирующих ядер со спином $I=1/2$, имеются ядра, обладающие квадрупольными моментами ($S > 1/2$), то направление H_0 может и не являться осью квантования для спинов S . В предельном случае сильных квадрупольных взаимодействий и аксиально-симметричного тензора градиента электрического поля (ГЭП) спин S квантуется вдоль направления главной оси тензора ГЭП, которое в общем случае не совпадает с направлением H_0 . Использование формул Ван-Флека в этом случае может привести к заведомо неразумным результатам относительно структурных параметров в кристаллах [2]. В связи с этим вопрос о вычислении гетероядерного вклада во второй момент спектра ЯМР спинов I ($I=1/2$), обусловленного спинами S ($S > 1/2$) представляет большой практический интерес.

Гамильтониан гетероядерной спиновой системы имеет вид [3]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{QS} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{IS}, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_{ZI} , \mathcal{H}_{ZS} — гамильтонианы зеемановского взаимодействия спинов I и S ; \mathcal{H}_{QS} — гамильтониан квадрупольного взаимодействия спинов S ; \mathcal{H}_{II} , \mathcal{H}_{SS} — гамильтонианы, описывающие магнитные диполь-дипольные взаимодействия в спиновых системах I и S ; \mathcal{H}_{IS} — гамильтониан взаимодействия между спиновыми системами I и S .

Используя общую процедуру расчета моментов спектра магнитного резонанса [4], можно записать следующее выражение для гетероядерного вклада во второй момент спектра ЯМР

$$M_{2IS} = -\frac{1}{\hbar^2 \text{Sp}(I_x^2)} \text{Sp}[\bar{\mathcal{H}}_{IS}, I_x]^2, \quad (2)$$

где $\bar{\mathcal{H}}_{IS}$ — часть гамильтониана \mathcal{H}_{IS} , которая коммутирует с гамильтонианом ($\mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{QS}$).

Рассмотрим вначале предельный случай, когда $\mathcal{H}_{ZS} \gg \mathcal{H}_{QS}$. Применяя теорию возмущений и опуская громоздкие выкладки, получим

$$M_{2IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 + \\ + WH_0^{-2} \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} \{ [(1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij}) V_{zz}^j + 6 \sin \vartheta_{ij} \cos \vartheta_{ij} (V_{zz}^j \cos \varphi_{ij} + V_{yz}^j \sin \varphi_{ij})]^2 - \\ - (eQ)^2 (1 + \gamma_I^2/3) (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 \}, \quad (3)$$

где

$$W = \frac{1}{5} \gamma_I^2 S(S+1) [4S(S+1) - 3] (eQ/4S(2S-1))^2;$$

γ_I, γ_S — гиромагнитные отношения ядер I и S ; $R_{ij}, \vartheta_{ij}, \varphi_{ij}$ — полярные координаты ядра i относительно ядра j ; eQ — квадрупольный момент ядер S ; e^2qQ — константа квадрупольной связи ядер S ; η — параметр асимметрии тензора ГЭП в месте расположения ядра S ; V_{ij}^j — компоненты тензора ГЭП; eq — главная компонента тензора ГЭП.

Как видно, первый член в (3) представляет собой гетероядерный вклад во второй момент, M_{2IS} , вычисленный по Ван-Флеку [1], а второй — поправку ко второму моменту спектра ЯМР ядер I за счет квадрупольного взаимодействия ядер S .

В более общем случае $\mathcal{H}_{zS} \sim \mathcal{H}_{qS}$ для выделения в гамильтониане \mathcal{H}_{IS} секулярной части \mathcal{H}_{IS} необходимо знать собственные функции гамильтониана ($\mathcal{H}_{zS} + \mathcal{H}_{qS}$). Рассмотрим случай, когда тензор ГЭП в месте расположения ядра S^j является аксиально-симметричным и главная его ось совпадает с направлением вектора R_{ij} , соединяющего ядра I^i и S^j . В этом случае гамильтониан ($\mathcal{H}_{zS} + \mathcal{H}_{qS}$) для спиновой пары $I-S$ имеет вид [3]

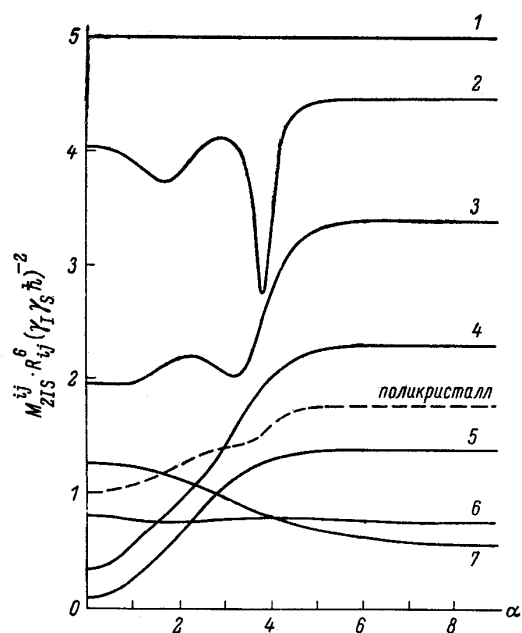
$$\mathcal{H}_{zS} + \mathcal{H}_{qS} = -\gamma_S \hbar H_0 S_z + (e^2qQ/8S(2S-1)) \{ [3S_z^2 - S(S+1)] (3 \cos^2 \vartheta - 1) + \\ + 3 [S_z(S_+ + S_-) + S_+ + S_-] S_z \sin \vartheta \cos \vartheta + \frac{3}{2} [S_+^2 + S_-^2] \sin^2 \vartheta \},$$

где ϑ — угол между H_0 и вектором R_{ij} .

Результаты численного расчета M_{2IS} для спиновой пары $I-S$ ($S=3/2$) приведены на рисунке. Параметр $\alpha = e^2qQ/\hbar \omega_S$ характеризует отношение энергии квадрупольного взаимодействия к энергии зеемановского взаимодействия спина S . Штриховой линией показана зависимость, соответствующая усреднению M_{2IS} по изотропному распределению ориентаций H_0 (поликристалл). Как видно из рисунка, в зависимости от ориентации вектора R_{ij} относительно внешнего магнитного поля может происходить как увеличение, так и уменьшение M_{2IS} по сравнению со случаем Ван-Флека.

Выражение (3), а также рисунок позволяют оценить влияние квадрупольных взаимодействий ядер S на второй момент спектра ЯМР ядер I . Проведение таких оценок важно, в частности, при структурных исследованиях методом ЯМР, особенно в случае, когда в кристалле присутствуют такие ядра, как Al, Br, Sb, Cu, Co, Mn и др., обладающие большими гиромагнитными отношениями и имеющие константы квадрупольной связи, равные, как правило, нескольким мегагерцам или даже десяткам мегагерц [5]. Оценки показывают, что в обычно используемых в ЯМР магнитных полях в несколько килогаусс вклад в M_{2IS} за счет квадрупольных взаимодействий таких ядер может достигать нескольких десятков процентов от величины, вычисленной по формуле Ван-Флека. Например, как видно из рисунка, для поликристаллического образца гетероядерный вклад в предельном случае $e^2qQ \gg \hbar \omega_S$ превышает соответствующий вклад, вычисленный по Ван-Флеку, в 1.76 раза. Изложенные выше соображения наглядно иллюстрируют необходимость учета квадрупольных взаимодействий нерезонирующих ядер во многих случаях при исследовании структуры кристаллов методом ЯМР и во всех других случаях, где требуется точное знание моментов спектров ЯМР.

В заключение отметим, что проведенное выше рассмотрение представляет интерес не только для ЯМР спектроскопии, но и для других областей



Зависимость M_{2IS} для отдельной пары $I-S$ от α .
 θ_{ij} , град: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 45, 5 — 60, 6 — 75,
 7 — 90.

физики твердого тела, в которых рассматриваются гетероядерные спиновые системы. В качестве примера укажем на важность учета квадрупольных взаимодействий ядер металла при рассмотрении процессов деполяризации μ^+ -мезонов в металлах [6, 7].

Л и т е р а т у р а

- [1] J. H. Van Vleck. Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
- [2] Б. Френц, Д. Иберс. В кн.: Гидриды переходных металлов, с. 40. «Мир», М., 1975.
- [3] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
- [4] С. А. Альтшулер, Б. М. Розырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. «Наука», М., 1972.
- [5] Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. «Химия», Л., 1972.
- [6] А. Г. Лундин, Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев. В сб.: Магнитный резонанс, с. 170. Изд-во ИФСО АН СССР, Красноярск, 1977.
- [7] O. Hartmann. Phys. Rev. Lett., 39, 832, 1977.

Институт физики им. Л. В. Киренского
 СО АН СССР
 Красноярск

Поступило в Редакцию
 21 февраля 1978 г.
 В окончательной редакции
 29 июня 1978 г.