

МНОГОКРАТНЫЕ ЭХО И МНОГОКВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЯМР МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

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

Впервые обнаружен дополнительный сигнал спинового эха на ядрах ^{53}Cr ($I = 3/2$) в магнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 . Показано, что новое эхо отражает только магнитные сверхтонкие взаимодействия и обусловлено многоквантовыми эффектами.

Известно, что при воздействии двух радиочастотных импульсов на ядерную спиновую систему магнитоупорядоченного вещества, возможно индуцирование помимо основного сигнала спинового эха дополнительных сигналов ¹, спектр которых совпадает со спектром основного сигнала. В данной работе представлены первые экспериментальные результаты по обнаружению дополнительного сигнала спинового эха, спектр которого отличается от спектра основного сигнала.

Дополнительный сигнал спинового эха (рис. 1) наблюдался на ядрах ^{53}Cr в поликристаллическом CdCr_2Se_4 в диапазоне температур $4,2 \div 77$ К и появлялся в момент времени $t = 4\tau$ после окончания первого радиочастотного импульса (τ – интервал времени между первым и вторым импульсами). Соотношение между длительностями импульсов, формирующих сигнал эха на 4τ , существенно отличается от соотношения для обычного эха на 2τ . Для наблюдения дополнительного эха на 4τ необходимо, чтобы длительность первого импульса t_1 превосходила длительность второго импульса t_2 . При равных амплитудах радиочастотных импульсов, оптимальным с точки зрения амплитуды эха на 4τ , является отношение $t_1/t_2 \cong 2$. Существенное различие спектров ЯМР, записанных как функция амплитуды сигналов эха на 2τ и на 4τ от частоты заполнения возбуждающих импульсов, видно из рис. 2. Анализ спектров, использующий значения констант сверхтонких взаимодействий (СТВ), полученных при исследовании угловой зависимости спектров ЯМР монокристалла CdCr_2Se_4 в насыщающем магнитном поле ^{2,3}, показывает, что в то время как спектр обычного сигнала эха на 2τ определяется ядерными квадрупольными и магнитными СТВ, спектр сигнала эха на 4τ определяется лишь магнитными изотропным и анизотропным СТВ. Наблюдаемые экспериментальные факты – момент появления эха, его частотное положение, соотношение между длительностями импульсов, не могут быть объяснены в рамках существующих в настоящее время механизмов формирования вторичных сигналов эха ¹. Как показано ниже, наблюдаемые особенности возник-

новения сигнала эха на 4τ и его спектр могут быть объяснены на основе многоквантовых эффектов.

Гамильтониан ($\hbar = 1$) квадрупольного ядра со спином $I = 3/2$ имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = -\omega_0 I_z + \omega_q (I_z^2 - 5/4). \quad (1)$$

Здесь ω_0 — резонансная частота ядра, определяемая в магнитоупорядоченных веществах сверхтонким полем на ядре; второй член в (1) — секулярная часть гамильтониана квадрупольного взаимодействия ядра ($\omega_q \ll \omega_0$); $2\omega_q = (e^2 q Q / 4\hbar) (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)$, где $e^2 q Q / 4\hbar$ — константа квадрупольной связи; η — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП); θ и φ — углы, определяющие ориентацию сверхтонкого поля относительно главных осей тензора ГЭП.

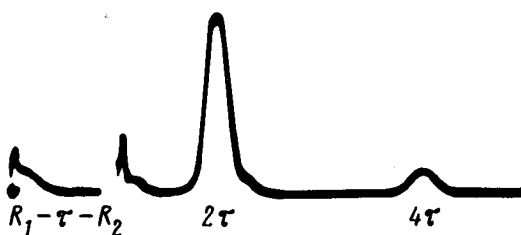


Рис. 1. Осциллограмма сигналов обычного эха на 2τ и дополнительного эха на 4τ при $4,2$ К. $\tau = 40$ мкс

Рис. 2. Спектры ЯМР ядер ^{53}Cr при $T = 4,2$ К в CdCr_2Se_4 с использованием: а — эха на 2τ ; б — эха на 4τ . ν_0 — изотропная компонента сверхтонкого поля; ν_A и $\nu_q = e^2 q Q / 4\hbar$ — константы магнитного анизотропного и квадрупольного взаимодействий

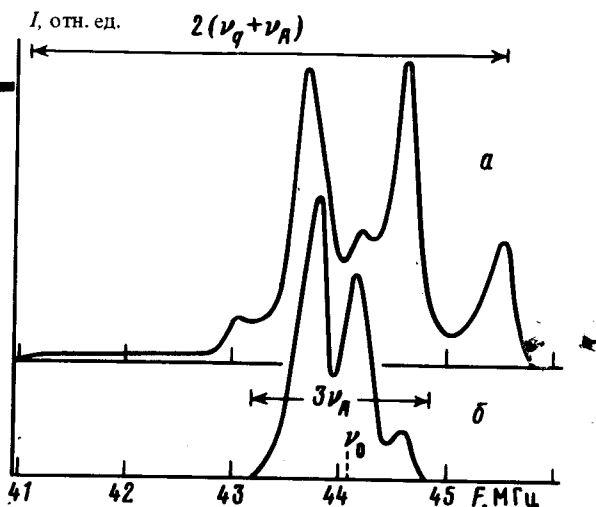


Рис. 2

Общее выражение для отклика ядерной спиновой системы с гамильтонианом (1) на действие двухимпульсной последовательности $R_1 - \tau - R_2 - t$ впервые было получено Соломоном ⁴

$$V(t + \tau) = \text{Im} \sum_{m, m', m''} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R_2 | m' \rangle \langle m' | R_1 \rho(0) R_1^{-1} | m'' \rangle \cdot \langle m'' | R_2^{-1} | m+1 \rangle \exp i \{ (t - \tau) [(2m+1) \omega_q - \Delta] + \tau [\Delta(m' - m'') + \omega_q (m''^2 - m'^2)] \}. \quad (2)$$

Здесь R_1 и R_2 — операторы, описывающие эволюцию ядерной спиновой системы при воздействии на нее радиочастотных (РЧ) импульсов длительностью t_i ($i = 1, 2$), $R_i = \exp(i \mathcal{H}_i t_i)$; $\mathcal{H}_1 = -\Delta I_z + \omega_q I_z^2 - \omega_1 I_x$, где $\Delta = \omega_0 - \omega$; ω — частота заполнения; ω_1 — амплитуда РЧ-импульса; m и $|m\rangle$ — собственные значения и функции оператора I_z ($I_z |m\rangle = m |m\rangle$); $\rho(0)$ — оператор матрицы плотности ядерной спиновой системы в нулевой момент времени. Из (2) следует, что эхо будут наблюдаться в моменты времени t , определяемые выражением

$$t - \tau = \tau \frac{\omega_q (m''^2 - m'^2) + \Delta (m'' - m')}{(2m+1)\omega_q - \Delta}. \quad (3)$$

Ранее было исследовано эхо, возникающее в момент времени 2τ после окончания действия первого импульса (эхо Соломона). Однако, из (3) видно, что при $\Delta \ll \omega_q$, существует еще один тип ядерного эха, которое появляется в момент времени 4τ . Эхо на 4τ описывает следу-

ющий член в (2):

$$4 \operatorname{Im} \langle -1/2 | R_2 | 3/2 \rangle \langle 3/2 | R_1 \rho(0) R_1^{-1} | -3/2 \rangle \langle -3/2 | R_2^{-1} | 1/2 \rangle \exp [i(4\tau - t) \Delta]. \quad (4)$$

Из (4) видно, что формирование эха на 4τ обусловлено только разбросом величины сверхтонких полей на ядрах и не зависит от квадрупольной частоты ω_q . Эхо на 4τ имеет отличную от нуля амплитуду только в том случае, когда после действия первого импульса в матрице плотности появляется отличный от нуля матричный элемент $\langle 3/2 | R_1 \rho(0) R_1^{-1} | -3/2 \rangle$. Поскольку $\rho(0) \sim I_z$, то для того, чтобы этот матричный элемент был отличен от нуля необходимо первым РЧ-импульсом возбудить трехквантовый переход $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2$, "связав" тем самым эти состояния. Расчет с использованием известных собственных функций и значений гамильтониана \mathcal{H}_1^5 , при условии, что $\Delta = 0$, и $\omega_1 \ll \omega_q$, приводит к следующему выражению для амплитуды сигнала эха на 4τ

$$V(4\tau) = 9/8 (\omega_1 / \omega_q)^2 \sin^2(\omega_1 t_2) \sin [(3\omega_1^3 / 2\omega_q^2) t_1]. \quad (5)$$

Из (5) следует, что для возбуждения трехквантового перехода необходимы следующие параметры первого РЧ-импульса:

$$(3\omega_1^3 / 2\omega_q^2) t_1 = (n + 1/2) \pi, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (6)$$

Амплитуда эха максимальна при $\omega_1 t_2 = (k + 1/2) \pi$, ($k = 0, 1, 2, \dots$). При $n = k = 0$ получаем соотношение между длительностями первого t_1 и второго t_2 импульсов

$$(t_2 / t_1) = 3/2 (\omega_1 / \omega_q)^2. \quad (7)$$

Поскольку $\omega_1 \ll \omega_q$, то из (7) следует, что для формирования эха на 4τ необходимо, чтобы t_1 превышало t_2 , что соответствует эксперименту.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое рассмотрение показывает, что в ядерных спиновых системах с $I = 3/2$ формирование нового эха на 4τ обусловлено трехквантовыми переходами $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2$, частота которых не зависит от величины квадрупольного взаимодействия. В силу этого, эхо на 4τ возникает лишь тогда, когда частота импульсного воздействия совпадает с частотой, определяемой магнитным СТВ, а спектр эха на 4τ будет отражать только анизотропию магнитного СТВ.

В заключение отметим, что возможность разделения эффектов, обусловленных магнитными и квадрупольными СТВ, используя эхо на 4τ , позволит значительно повысить информативность ЯМР при исследовании магнитоупорядоченных кристаллов.

Авторы благодарят С.М.Рябченко за обсуждение результатов, Т.Г.Аминова и Г.Г.Шабунину за предоставление образцов.

Литература

1. Боровик-Романов А.С., Буньков Ю.М., Думеш Б.С., Куркин М.И., Петров М.П., Чекмарев В. П. УФН, 1985, 142, 537.
2. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н., Рябченко С.М., Федотов Ю.В., Шабунина Г.Г. Кн. "Физические свойства магнитных полупроводников". 1983, Красноярск. с. 121.
3. Абеяшев Г.Н., Рябченко С.М., Федотов Ю.В. Тезисы XVII Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. 1985, Донецк. с. 199.
4. Solomon I. Phys. Rev., 1958, 110, 61.
5. Wakaun A., Ernst R.R. J. Chem. Phys., 1977, 67, 1752.

Симферопольский
государственный университет им. М.В.Фрунзе

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
28 октября 1985 г.