

"ДРОБНЫЕ" КВАДРУПОЛЬНЫЕ СПИНОВЫЕ ЭХО В ЯМР МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

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

Обнаружен дополнительный сигнал спинового эха от квадрупольных ядер с $I = 3/2$ (ядра ^{53}Cr в CdCr_2Se_4), возникающий в момент времени $t = 5/2 \tau$. Показано, что частотная зависимость амплитуды дробного эха отражает только квадрупольную структуру спектра ЯМР.

В ядерных спиновых системах с $I \geq 1$ возможно индуцирование, помимо основного сигнала эха в момент времени 2τ , дополнительных эхо-сигналов, возникающих в момент времени кратные τ : 3τ , 4τ и т. д. (τ – временной интервал между радиочастотными (РЧ) импульсами) ¹⁻³. В ⁴ показано, что для квадрупольных ядер с $I = 3/2$ частотная зависимость амплитуды эха на 4τ отражает только магнитные сверхтонкие взаимодействия (СТВ) ядер, в то время как спектр основного эха на 2τ определяется как квадрупольными, так и магнитными СТВ. В данной работе представлены экспериментальные результаты по обнаружению и исследованию дробного сигнала эха от ядер с $I = 3/2$, возникающего в момент времени $t = 5/2 \tau$. Ранее сигналы дробного эха были предсказаны и исследованы в диамагнитных кристаллах только для ядер с $I = 5/2, 7/2$ ^{1, 5}.

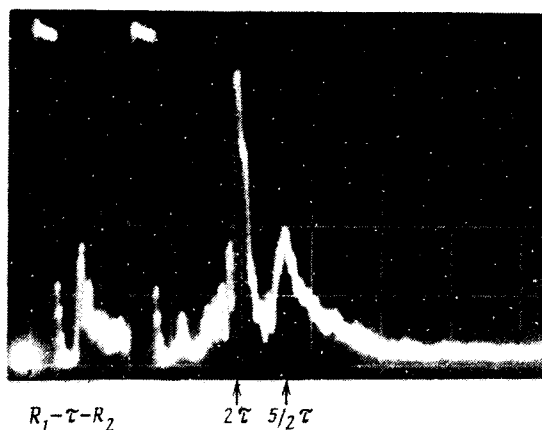
Спиновое эхо в момент времени $t = 5/2 \tau$ (рис. 1) наблюдалось на ядрах ^{53}Cr ($I = 3/2$) в магнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 при $T = 4,2 \text{ K}$ и $T = 77 \text{ K}$. Сигналы эха регистрировались как от ядер в доменах, так и от ядер в доменных границах. Эхо от ядер в доменах (рис. 1 а) наблюдались на частотах, соответствующих квадрупольным линиям (спектроскопические переходы $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) в спектре ЯМР $V_{2\tau}(\nu)$ (рис. 2 а) ⁶. Внутриграницный сигнал эха на $5/2 \tau$ наблюдался в пределах всего спектра ЯМР $V_{2\tau}(\nu)$. Для наблюдения дробного эха необходимо, чтобы длительность первого РЧ-импульса t_1 превышала длительность второго импульса t_2 . При заданной длительности импульсов, амплитуды РЧ импульсов должны быть больше амплитуды РЧ импульсов, требуемых для формирования максимального сигнала эха на 2τ . При этом с увеличением квадрупольного расщепления спектра ЯМР максимум дробного эха достигается при больших амплитудах РЧ импульсов. В отличие от сигналов $V_{2\tau}$ и $V_{4\tau}$ сигнал эха $V_{5/2\tau}$ наблюдается только при малых задержках между возбуждающими РЧ импульсами. С увеличением τ дробное эхо резко уширяется и затухает с временем T_2^* , характеризующим неоднородное уширение спектра ЯМР. В CdCr_2Se_4 эхо на $5/2 \tau$ наблюдается только при $\tau \leq 60 \text{ мкс}$. На рис. 2 б приведен спектр ЯМР $V_{5/2\tau}(\nu)$ в CdCr_2Se_4 , полученный с помощью эха на $5/2 \tau$. Анализ спектров ЯМР $V_{5/2\tau}(\nu)$ и $V_{2\tau}(\nu)$ с привлечением значений констант СТВ ⁷, показывает, что в то время как спектр сигнала эха на 2τ определяется как квадрупольными, так и магнитными СТВ, эхо на $5/2 \tau$ отражает только квадрупольную структуру спектра ЯМР.

Наблюдаемые особенности формирования и поведения дробного эха от ядер с $I = 3/2$ качественно можно объяснить следующим образом. Момент появления спинового эха t_3 от квадрупольного ядра с $I > 1$ определяется выражением ^{1, 6}

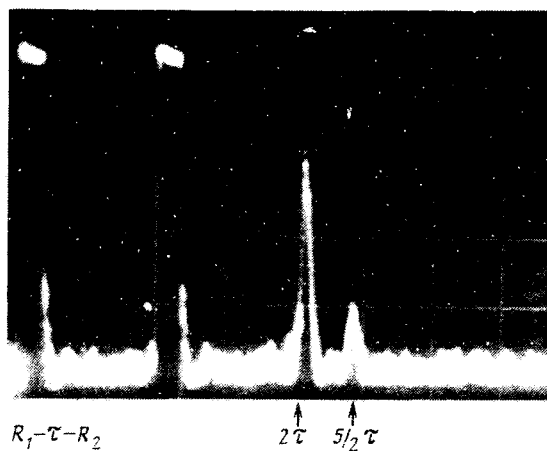
$$t_3 = \tau \left[1 + \frac{\nu_q (m' + m'') - \Delta}{(2m + 1)\nu_q - \Delta} (m' - m'') \right], \quad (1)$$

где ν_q – константа квадрупольного взаимодействия ядра, $\Delta = \nu_{\text{РЧ}} - \nu_0$, $\nu_{\text{РЧ}}$ – частота заполнения РЧ импульсов, ν_0 – ларморовская частота ядра, определяемая в магнитоупо-

рядоченных веществах магнитным сверхтонким полем δ ; m, m', m'' — квантовые числа, характеризующие проекцию спина ядра на направление сверхтонкого поля.



a



b

Рис. 1. Осциллограммы сигналов обычного эха $V_{2\tau}$ и дополнительного эха $V_{5/2\tau}$ в CdCr_2Se_4 при 4,2 К. $t_1 = 2$ мкс, $t_2 = 1$ мкс, $U_{\text{pц}} = 1800$ В: *a* — сигналы эхо от ядер в доменах (высокочастотный квадрупольный спутник) $\tau = 14$ мкс; *b* — сигналы эхо от ядер в доменной границе. $\nu = 42,1$ МГц $\tau = 20$ мкс. Масштаб по горизонтали — 10 мкс/дел.

Из (1) следует, что для ядра с $I = 3/2$ эхо в момент времени $t_3 = 5/2 \tau$ возникает только при условии, что частота заполнения РЧ-импульсов совпадает с частотой квадрупольных спутников спектра ЯМР ($\Delta = \pm 2\nu_q$). При этом, если $\Delta = +2\nu_q$, то $m = -3/2$, $m'' =$

$= -3/2$, $m' = 1/2$ и если $\Delta = -2\nu_q$, то $m = 1/2$, $m' = 3/2$, $m'' = -1/2$. Амплитуда эха на $5/2 \tau$ определяется следующим матричным элементом оператора матрицы плотности $\rho(\tau+t)$, описывающей эволюцию ядерной спиновой системы

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| R_2 \right| \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \left| R_1 I_z R_1^{-1} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2} \left| R_2 \right| \frac{3}{2} \right\rangle. \quad (2)$$

Здесь R_1 и R_2 операторы, описывающие действия РЧ импульсов длительностью t_i ($i = 1, 2$); $R_i = \exp(i \mathcal{H}_1 t_i)$,

$$\mathcal{H}_1 = -\Delta I_z + \nu_q I_z^2 - \nu_1 I_x, \quad (3)$$

ν_1 — амплитуда РЧ поля на ядре.

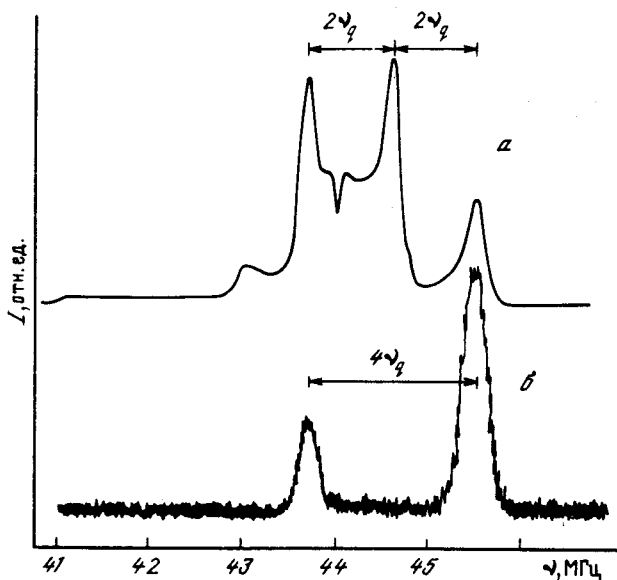


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{53}Cr в CdCr_2Se_4 : а — $V_{2\tau}(\nu)$, $t_1 = 4$ мкс, $t_2 = 8$ мкс, $\tau = 100$ мкс $U_{\text{РЧ}} = 50$ В; б — внутридоменный спектр $V_{5/2\tau}(\nu)$, $t_1 = 2$ мкс, $t_2 = 1$ мкс, $\tau = 60$ мкс, $U_{\text{РЧ}} = 1800$ В. $U_{\text{РЧ}}$ — амплитуда РЧ импульсов

Если $\nu_1 \gg \nu_q$, то операторы R_i действуют как операторы поворота ядерного спина вокруг эффективного поля на ядре во вращающейся системе координат. В этом случае $R_1 I_z R_1^{-1} = \alpha I_x + \beta I_y + \gamma I_z$ и следовательно $\left\langle \frac{3}{2} \left| R_1 I_z R_1^{-1} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = 0$. С другой стороны, если

$\nu_1 \ll \nu_q$, то операторы R_i практически не воздействуют на ядерную спиновую систему ($[\mathcal{H}_1, I_z] \approx 0$) и $V_{5/2\tau}$ вновь будет равно нулю. Таким образом, следует ожидать, что амплитуда дробного эха отлична от нуля только в том случае, когда $\nu_1 \approx \nu_q$. С увеличением квадрупольного расщепления спектра ЯМР, то есть с увеличением ν_q , для достижения максимального сигнала эха необходимо увеличивать амплитуду РЧ импульсов, добиваясь удовлетворения условия $\nu_1 \approx \nu_q$.

В реальных магнитоупорядоченных веществах из-за разброса электрических и магнитных СВ различные изохроматы ядер будут иметь различные ν_q и ν_0 (неоднородное уширение)

⁸. Обозначим через $\bar{\nu}_q$ и $\bar{\Delta}$ — средние значения константы квадрупольного СТВ и расстройки $\bar{\Delta} = \nu_{\text{PC}} - \bar{\nu}_0$, а через $\delta\nu_q^j$ и $\delta\Delta^j$ — отклонения ν_q^j и Δ^j от этих средних значений (индекс j нумерует различные изохроматы). Тогда для любой j -ой изохроматы из (1) при $\bar{\Delta} = \pm 2\bar{\nu}_q$ имеет при соответствующих m, m' и m''

$$t_3 = \frac{5}{2}\tau + \Delta t^j, \quad (4)$$

где

$$\Delta t^j \approx \tau \frac{\delta\Delta^j + \delta\nu_q^j}{\bar{\nu}_q}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует, что сдвиг максимума эха для j -ой изохроматы от значения $t = 5/2\tau$ будет тем меньше, чем меньше τ . С увеличением τ различные изохроматы будут "собираться" в различные времена, что эффективно проявится в уширении сигнала эха и уменьшении его амплитуды. Поскольку разброс $\sum |\delta\Delta^j + \delta\nu_q^j| \sim (T_2^*)^{-1}$, то из (4) и (5) следует, что с увеличением τ амплитуда эха на $5/2\tau$, в отличие от эха на 2τ , будет затухать с временем T_2^* . Из аналогичных рассуждений следует также вывод, что если $\bar{\Delta} = \pm 2\nu_q + \xi$ ($\xi \sim 1/T_2^*$), то максимум эха сдвигается от точки $t_3 = 5/2\tau$ в сторону меньших ($\xi < 0$) или больших ($\xi > 0$) времен, что также наблюдается на эксперименте.

Таким образом, проведенное рассмотрение позволяет объяснить все основные наблюдаемые особенности формирования дробного эха от квадрупольного ядра с $I = 3/2$.

Литература

1. Solomon I. Phys. Rev., 1958, 110, 61.
2. Abe H., Yasuoka H., Hirai A. J. Phys. Soc. Jap., 1966, 21, 77.
3. Цифринович В.И. ЖЭТФ, 1988, 94, 208.
4. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 453.
5. Schoer G.K., v.d. Valk H.J., Frijters G.A.M. et al. Physica, 1974, 77, 449.
6. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. ЖЭТФ, 1988, 94, 227.
7. Абеяшев Г.Н., Рябченко С.М., Федотов Ю.В. Тез. XVII Всесоюз. конференции по физике магнитных явлений. Донецк, 1985, 199.
8. Туров Е.А., Петров М.П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969.

Симферопольский государственный университет им. М.В. Фрунзе

Институт физики Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
9 ноября 1988 г.