

Спектры многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер с полуцелым спином в магнитоупорядоченных веществах

© С.Н. Полулях, Н.А. Сергеев*, А.А. Шемяков**

Симферопольский государственный университет,
333007 Симферополь, Украина

*Szczecin University,
70-451 Szczecin, Poland

**Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

(Поступила в Редакцию 5 октября 1999 г.)

Проведено численное моделирование двухимпульсных сигналов эха 2τ , 4τ и 6τ в случае спина $I = 5/2$ и эха 2τ , 4τ и 8τ в случае спина $I = 7/2$ (τ — временной интервал между возбуждающими импульсами). Показано, что увеличение момента формирования сигнала эха на 2τ приводит к исчезновению крайних квадрупольных сателлитов в спектре ЯМР, полученном путем регистрации частотной зависимости амплитуды сигнала эха. Сигналы эха с максимально возможным моментом формирования $(2I + 1)\tau$ наблюдаются только на частоте чисто магнитного спектроскопического перехода $\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \mp\frac{1}{2}$, а на частотах квадрупольных сателлитов эти сигналы эха отсутствуют. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными результатами, полученными для ядер ^{55}Mn (спин $I = 5/2$) в перовските $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4:\text{Mn}$.

Основные особенности ЯМР в магнитоупорядоченных веществах определяются сверхтонкими взаимодействиями между обменно связанной электронной спиновой подсистемой и ядерной спиновой подсистемой, находящейся в парамагнитном состоянии [1,2]. Кроме того, ЯМР в магнитоупорядоченных веществах характеризуется неоднородным уширением спектральной линии, что обеспечивает формирование сигналов ядерного спинового эха [1,2]. В спиновой системе с неоднородно уширенной спектральной линией электрические квадрупольные взаимодействия приводят к формированию дополнительных откликов — многоквантовых сигналов эха [3].

Многоквантовые сигналы ядерного спинового эха от квадрупольных ядер в магнитоупорядоченных веществах впервые наблюдались в случае ЯМР ядер ^{53}Cr , имеющих спин $I = 3/2$ [4]. Для формирования сигналов эха в работе [4] использовалась последовательность из двух возбуждающих импульсов, разделенных временным интервалом τ . Многоквантовое эхо наблюдалось в момент времени 4τ . Основная особенность эха 4τ состоит в том, что этот сигнал формируется только на частотах, соответствующих чисто магнитным спектроскопическим переходам ($\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \mp\frac{1}{2}$), а на частотах квадрупольных сателлитов этот сигнал отсутствует. С другой стороны, обычное эхо 2τ от квадрупольных ядер наблюдается на частотах всех спектральных линий. Таким образом, в спектрах ЯМР, зарегистрированных по частотной зависимости амплитуды многоквантового эха 4τ , полностью подавляются электрические квадрупольные взаимодействия.

Особенности формирования многоквантовых сигналов эха исследованы экспериментально и теоретически в работе [5] на примере ЯМР ядер ^{53}Cr в монокристаллическом образце ферромагнитного CdCr_2Se_4 . В частности, в работе [5] показано, что максимум амплитуды

многоквантового эха 4τ формируется при амплитуде переменного магнитного поля¹ во время действия возбуждающих импульсов, сравнимой с величиной квадрупольного расщепления спектра ЯМР. Кроме того, длительность первого возбуждающего импульса должна быть примерно вдвое больше длительности второго. Такое соотношение длительностей возбуждающих импульсов, обеспечивающих оптимальное формирование многоквантового эха, является обратным к соотношению длительностей импульсов, обеспечивающих максимум амплитуды обычного эха 2τ .

Многоквантовые сигналы эха 4τ также наблюдались экспериментально в случае ЯМР ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu в ферромагнитном сульфохромите меди [6]. Спин каждого из изотопов меди $I = 3/2$. Однако в магнитоупорядоченных веществах экспериментально наблюдаются обычные сигналы эха и от ядер с большим спином. В частности, к таким ядрам относятся ^{55}Mn (спин $I = 5/2$) и ^{59}Co (спин $I = 7/2$).

Цель настоящей работы — исследование условий формирования и частотных спектров многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер с полуцелым спином $I > 3/2$.

1. Теория

В отсутствие переменного магнитного поля гамильтониан квадрупольной ядерной спиновой системы во вращающейся системе координат представим в виде [2]

$$H = -\Delta\omega I_z + \omega_q \left(I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right), \quad (1)$$

где $\Delta\omega$ — расстройка, I — спин ядра, ω_q — величина квадрупольного взаимодействия. Во время действия воз-

¹ выраженной в единицах частоты.

буждающих импульсов в гамильтониане следует учесть взаимодействие с переменным магнитным полем

$$H_1 = H - \omega_1 I_x. \quad (2)$$

При записи выражения (2) полагалось, что ось Ox вращающейся системы координат выбрана вдоль переменного магнитного поля.

В случае неоднородно уширенной спектральной линии расстройку $\Delta\omega$ и величину квадрупольного взаимодействия ω_q представим в виде

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + \delta\omega, \quad (3)$$

$$\omega_q = \omega_{q0} + \delta\omega_q. \quad (4)$$

Здесь величины $\Delta\omega_0$ и ω_{q0} характеризуют спиновую систему в целом, а $\delta\omega$ и $\delta\omega_q$ — отдельную изохроматическую группу спинов [7].

Для расчета поперечной компоненты ядерной намагниченности $M_+ = M_x + iM_y$ используется оператор матрицы плотности. Следуя [3,7,8], для случая двух возбуждающих импульсов, разделенных временным интервалом τ , для момента формирования сигнала эха получаем

$$t = \left(1 + \frac{\delta\omega(m' - m'') - \delta\omega_q(m'^2 - m''^2)}{\delta\omega - \delta\omega_q(2m + 1)} \right) \tau. \quad (5)$$

Здесь m , m' и m'' — магнитные квантовые числа. Выражение (5) описывает момент формирования сигнала эха только при таких значениях магнитных квантовых чисел, при которых t не зависит ни от $\delta\omega$, ни от $\delta\omega_q$. Амплитуда соответствующего сигнала эха описывается выражением

$$\begin{aligned} V_+ = & m''' \sqrt{I(I+1) + m(m+1)} \langle m | \varphi_{j1} \rangle \langle \varphi_{j1} | m' \rangle \\ & \times \langle m' | \varphi_{j2} \rangle \langle \varphi_{j2} | m'' \rangle \langle m'' | \varphi_{j3} \rangle \langle \varphi_{j3} | m'' \rangle \langle m'' | \varphi_{j4} \rangle \\ & \times \langle \varphi_{j4} | m + 1 \rangle \exp(it_1(\varepsilon_{j3} - \varepsilon_{j2}) + it_2(\varepsilon_{j4} - \varepsilon_{j1})). \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь t_1 и t_2 — длительности первого и второго возбуждающих импульсов, $|\varphi_j\rangle$ — собственные функции, а ε_j — собственные значения гамильтониана H_1 спиновой системы во время действия переменного магнитного поля (2)

$$H_1 |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j |\varphi_j\rangle. \quad (7)$$

Основная проблема расчета амплитуды сигнала эха, согласно (6), состоит в нахождении собственных функций и собственных значений гамильтониана H_1 . В работе [5] для решения этой проблемы использована численная процедура. Собственные функции гамильтониана H_1 представлялись в виде линейной комбинации собственных функций оператора I_z

$$|\varphi_j\rangle = C_{jm} |m\rangle. \quad (8)$$

Постоянные коэффициенты C_{jm} и собственные значения ε_j получались путем численной диагонализации матрицы $\langle m | H_1 | m' \rangle$.

2. Численное моделирование

Рассмотрим многоквантовые сигналы эха, моменты формирования которых не зависят от характера неоднородного уширения спектральной линии [7,8], т.е. такие сигналы, момент формирования которых (5) не зависит от $\delta\omega$ и $\delta\omega_q$.

Для спина $I = 5/2$ наборы магнитных квантовых чисел, описывающих формирование сигналов эха, приведены в таблице. Сигналы 1–5 — обычные сигналы эха. Сигналы 6–9 — многоквантовые сигналы эха. Для исследования спектральных свойств каждого из сигналов эха рассчитывалась зависимость амплитуды (6) от расстройки $\Delta\omega$ при соответствующих значениях магнитных квантовых чисел. При построении матрицы $\langle m | H_1 | m' \rangle$ величины $\delta\omega$ и $\delta\omega_q$ полагались равными нулю [5]

В результате проведенных расчетов получено, что максимумы амплитуды многоквантовых сигналов эха 8 и 9 (см. таблицу) наблюдались при расстройке $\Delta\omega = 0$, а максимумы амплитуды сигналов эха 6 и 7 — при $\delta\omega = 2\omega_{q0}$ и $\Delta\omega = -2\omega_{q0}$ соответственно. Получено также, что расчетные зависимости $V = V(\Delta\omega)$ уширяются на величину, определяемую амплитудой переменного поля ω_1 , подобно тому, как это имеет место для неквадрупольных ядер [9, гл. 2] и для квадрупольных ядер со спином $I = 3/2$ [5]. Оставляя детальный анализ такого уширения, как выходящий за рамки настоящей работы, отметим, что в экспериментах по ЯМР в магнетиках уширение, определяемое ω_1 , существенно подавляется и в качестве одной из возможных причин подавления уширения может выступать отклонение формы реальных возбуждающих импульсов от прямоугольной.

Расстройка $\Delta\omega = 0$ во вращающейся системе координат соответствует частоте спектроскопического перехода ($\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \mp\frac{1}{2}$), т.е. частоте $\omega_0 = \gamma B$ в лабораторной системе координат (γ — гиромагнитное отношение, B — индукция постоянного магнитного поля). На рис. 1 схематически показано частотное положение расчетных максимумов амплитуды сигналов эха с различными моментами формирования для квадрупольных ядер с полуцелым спином.

Моменты формирования сигналов эха для квадрупольных ядер со спином $I = 5/2$

№ п/п	Магнитное квантовое число			Момент формирования
	m	m'	m''	
1	3/2	5/2	3/2	$t = 2\tau$
2	1/2	3/2	1/2	
3	-1/2	1/2	-1/2	
4	-3/2	-1/2	-3/2	
5	-5/2	-3/2	-5/2	
6	1/2	5/2	-1/2	$t = 4\tau$
7	-3/2	1/2	-5/2	
8	-1/2	3/2	-3/2	
9	-1/2	5/2	-5/2	$t = 6\tau$

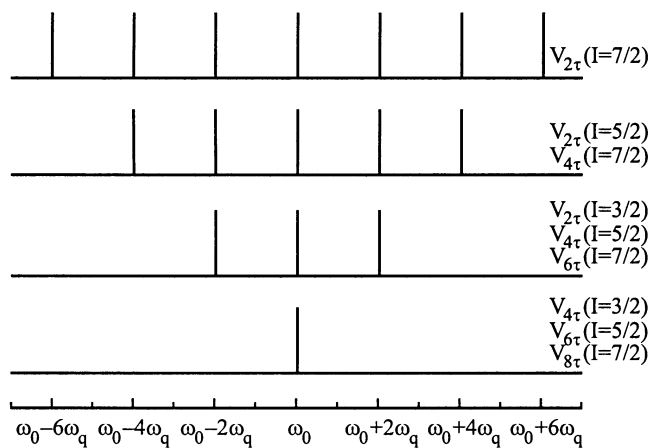


Рис. 1. Теоретические значения частот, соответствующих максимумам амплитуд $V_{n\tau}$ сигналов эха $n\tau$ ($n = 2, 4, 6, 8$) для квадрупольных ядер с полуцелым спином I .

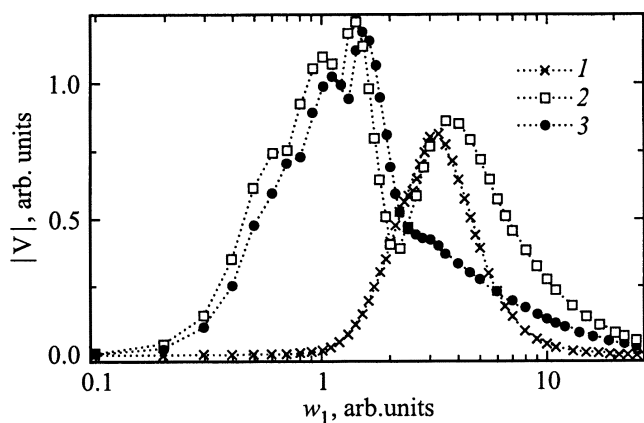


Рис. 2. Расчетные зависимости амплитуд многоквантовых сигналов эха V от величины переменного магнитного поля ω_1 для ядер со спином $I = 5/2$ при $\omega_q = 1$. 1 — эхо 6τ при $\Delta\omega_0 = 0$; 2 — эхо 4τ при $\Delta\omega_0 = 0$; 3 — эхо 4τ при $\Delta\omega_0 = \pm 2\omega_{q0}$.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, увеличение момента формирования сигнала на 2τ приводит к исчезновению двух крайних квадрупольных сателлитов в спектре этого сигнала. Полное подавление квадрупольных сателлитов имеет место для спектров многоквантовых сигналов эха с максимально возможным моментом формирования $t = (2I + 1)\tau$. В частности, для квадрупольных ядер со спином $I = 3/2$ полное подавление квадрупольных сателлитов наблюдается для эха 4τ .

С целью анализа оптимальных условий формирования многоквантовых сигналов эха нами были проведены расчеты зависимостей амплитуд сигналов эха от параметров возбуждающих импульсов. Расчетные зависимости амплитуды сигнала эха V от величины переменного поля ω_1 при фиксированном значении $\omega_{q0} = 1$ для случая спина $I = 5/2$ приведены на рис. 2. Значения,

приведенные на рис. 2, получены следующим образом: при каждом фиксированном значении ω_1 варьировались длительности первого t_1 и второго t_2 возбуждающих импульсов. Каждое из значений, приведенных на рис. 2, соответствует первому максимуму амплитуды соответствующего сигнала эха.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, максимумы амплитуд многоквантовых сигналов эха формируются при амплитуде переменного магнитного поля, сравнимой с величиной квадрупольного взаимодействия. В результате дополнительных расчетов получено, что условие $\omega_1 \approx \omega_{q0}$ также имеет место и при возбуждении многоквантовых сигналов эха в случае спина $I = 7/2$. Максимум амплитуды многоквантового эха формировался при условии, что длительность первого возбуждающего импульса превышала длительность второго $t_1 = (2.25 \pm 0.75)t_2$. Более детальный теоретический анализ зависимостей амплитуд сигналов эха от длительностей возбуждающих импульсов можно найти в работе [10].

3. Эксперимент

С целью экспериментальной проверки расчетных результатов проведено исследование многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер ^{55}Mn (спин $I = 5/2$) в магнитоупорядоченных веществах. Эксперименты проводились на импульсном некогерентном спектрометре ЯМР. Запись спектров осуществлялась путем регистрации зависимости амплитуды сигнала эха от частоты колебаний переменного магнитного поля во время действия возбуждающих импульсов.

Для проведения экспериментов использовался поликристаллический образец $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Согласно рентгеноструктурным данным, это соединение является кубическим перовскитом (пространственная группа $Im\bar{3}$) [11]. На рис. 3 приведены экспериментально зарегистрированные спектры ЯМР ядер ^{55}Mn ионов Mn^{4+} при температуре $T = 77\text{ K}$. Зависимость I на рис. 3 представляет спектр ЯМР, зарегистрированный по сигналу эха 2τ при $t_1 = t_2 = 0.7\ \mu\text{s}$. Наряду с обычным сигналом эха 2τ экспериментально наблюдались дополнительные сигналы эха 4τ и 6τ . Формирование дополнительных сигналов эха экспериментально наблюдалось при $t_1 > t_2$, что согласуется с расчетными особенностями формирования многоквантовых сигналов эха. Зависимости 2 и 3 на рис. 3 представляют спектры ЯМР, зарегистрированные по сигналам эха 4τ и 6τ при $t_1 = 1.1$ и $t_2 = 0.6\ \mu\text{s}$. Каждый из спектров, приведенных на рис. 3, нормирован на максимальное значение своей амплитуды.

К настоящему времени данные о локальной симметрии окружения ионов Mn^{4+} в перовските $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ отсутствуют. Наличие экспериментально наблюдаемых многоквантовых сигналов эха свидетельствует о наличии квадрупольного расщепления спектра ЯМР и, следовательно, о том, что локальная симметрия позиций ионов Mn^{4+} ниже кубической. Возможная интерпретация

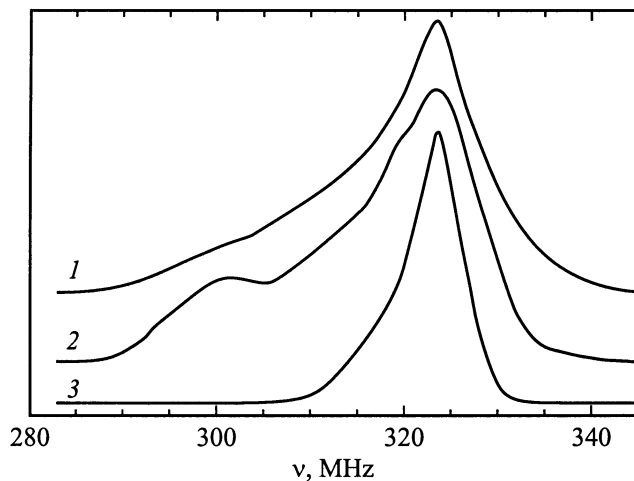


Рис. 3. Спектры ЯМР ядер ^{55}Mn ионов Mn^{4+} в $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при $T = 77\text{ K}$, зарегистрированные по сигналам эха 2τ (1), эха 4τ (2) и эха 6τ (3).

экспериментально наблюдаемых спектров ЯМР может быть основана на том, что (i) локальные поля на ядрах ^{55}Mn анизотропны, т.е. магнитное поле B и величина квадрупольного взаимодействия ω_q зависят от угла θ — угла между вектором электронной намагниченности и локальной кристаллографической осью;² (ii) в образце реализуется неоднородность по углу θ .

В соответствии с расчетными результатами (рис. 1) в спектре эха 4τ должны отсутствовать крайние квадрупольные сателлиты. На эксперименте это проявляется в виде уменьшения относительной интенсивности спектра в высокочастотной области и формировании разрешенной структуры спектра (зависимость 2 на рис. 3). В спектре эха 6τ должны отсутствовать все квадрупольные сателлиты, что наблюдается экспериментально как сужение спектральной линии при увеличении момента формирования сигнала эха (рис. 3). Таким образом, экспериментально наблюдаемые свойства многоквантовых сигналов эха от ядер ^{55}Mn в $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ качественно подтверждают расчетные результаты.

Для экспериментов по формированию сигналов спинового эха от ядер ^{55}Mn также использовался образец шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4:\text{Mn}$ при температуре $T = 77\text{ K}$. Спектры ЯМР, приведенные на рис. 4, соответствуют резонансу ядер ^{55}Mn ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , занимающих в исследованной шпинели B -позиции. Спектр ЯМР, зарегистрированный по эху 2τ , отражает неоднородное уширение спектральной линии, обусловленное анизотропией локальных полей на ядрах марганца [12].

Наряду с сигналом эха 2τ экспериментально удалось наблюдать дополнительный сигнал эха 4τ . Сравнение условий формирования этого сигнала с расчетными результатами (зависимость амплитуды эха от длительности

стей возбуждающих импульсов и амплитуды переменного магнитного поля) указывает на то, что сигнал эха 4τ является многоквантовым сигналом эха от квадрупольного ядра. В спектре ЯМР, зарегистрированном по эху 4τ , экспериментально наблюдается сужение спектральных линий (рис. 4), обусловленное исчезновением крайних квадрупольных сателлитов, что согласуется с расчетными результатами. В $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4:\text{Mn}$ не удалось провести эксперименты по регистрации спектров ЯМР по эху 6τ , что, по-видимому, обусловлено более высокой скоростью затухания этого сигнала по сравнению с сигналами эха 2τ и 4τ .

Таким образом, в результате численного моделирования процессов формирования многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер с полуцелым спином в спиновых системах с неоднородно уширенной спектральной линией получено, что для формирования многоквантовых сигналов эха необходимо наличие отличного от нуля квадрупольного взаимодействия ω_q . Для оптимального формирования двухимпульсных сигналов многоквантового эха первый возбуждающий импульс должен быть длиннее второго: $t_1 = (2.25 \pm 0.75)t_2$. В отличие от обычного сигнала эха 2τ амплитуда многоквантовых сигналов эха зависит не только от длительностей возбуждающих импульсов, но и отношения амплитуды переменного магнитного поля ω_1 к величине квадрупольного взаимодействия ω_q . Максимум амплитуды многоквантовых сигналов эха реализуется при условии $\omega_1 \approx \omega_q$.

Для ядер с полуцелым спином независимо от характера неоднородного уширения формируются сигналы эха в моменты времени $t = n\tau$, где $n = 2, 4, \dots (2I + 1)$. В спектре эха 2τ регистрируются спектральные линии, соответствующие как частоте чисто магнитного спектроскопического перехода ω_0 , так частотам квадрупольных сателлитов $\omega_0 \pm k\omega_q$, где $k = 2, 4, \dots (2I - 1)$. Увеличение момента формирования сигнала эха на 2τ приводит к исчезновению двух крайних квадрупольных сателлитов в

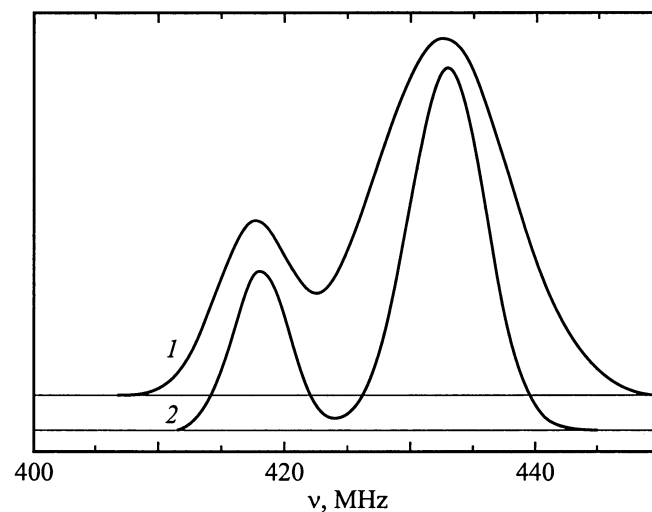


Рис. 4. Спектры ЯМР ядер ^{55}Mn ионов Mn^{3+} в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4:\text{Mn}$ при $T = 77\text{ K}$, зарегистрированные по сигналам эха 2τ (1) и эха 4τ (2).

² В общем случае, когда локальная симметрия позиции ниже одноосной, для описания обсуждаемой анизотропии требуется два угла: θ и φ [2].

спектре этого сигнала эха. Полное исчезновение квадрупольных сателлитов имеет место в спектрах многоквантовых сигналов эха, формирующихся в момент времени $t = (2I + 1)\tau$.

Теоретические результаты для квадрупольных ядер со спинами $I = 5/2$ и $7/2$ согласуются с известными ранее результатами для квадрупольных ядер со спином $I = 3/2$ [5]. Эксперименты по исследованию многоквантовых сигналов эха от ядер ^{55}Mn со спином $I = 5/2$ в перовските $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4:\text{Mn}$ качественно подтверждают расчетные результаты. В ЯМР квадрупольных ядер ^{59}Co со спином $I = 7/2$ в магнитоупорядоченных веществах также экспериментально наблюдаются дополнительные сигналы эха [13]. Однако в работе [13] основное внимание уделялось кинетике спада эха, а не спектральным свойствам сигналов эха.

Авторы выражают благодарность Прокопенко В.К. за помощь при измерении спектров ЯМР, Троянчуку И.О. за синтез образцов перовскита и Бержанскому В.Н. за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] М.И. Куркин, Е.А. Туров. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. Наука, М. (1990). 243 с.
- [2] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИИЛ, М. (1963). 551 с.
- [3] I. Solomon. Phys. Rev. **110**, 1, 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**, 6, 1981 (1991).
- [6] В.Н. Бержанский, А.И. Горбованов, С.Н. Полулях. ЖЭТФ **115**, 6, 2106 (1999).
- [7] Г.Н. Абеляшев, В.Н. Бержанский, С.Н. Полулях, Н.А. Сергеев, Ю.В. Федотов. ЖЭТФ **100**, 4, 1255 (1991).
- [8] В.И. Цифринович. ЖЭТФ **94**, 7, 208 (1988).
- [9] А. Леше. Ядерная индукция. ИИЛ, М. (1963). 684 с.
- [10] P.P. Mañ. Phys. Rev. **B52**, 13, 9 418 (1995).
- [11] Ф.П. Коршиков, И.О. Троянчук, Л.А. Башкиров, В.Б. Шипило, В.М. Павлов. ФТТ **29**, 1, 210 (1987).
- [12] В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман, А.А. Шемяков. Письма в ЖЭТФ **61**, 7, 570 (1995).
- [13] В.О. Голуб, В.В. Котов, А.Н. Погорельный, Ю.А. Подъелец. ФТТ **31**, 11, 48 (1989).