

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ВЕЩЕСТВАХ С МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ.

Г.Н.Абеляшев, В.Н.Бержанский, доктор физико-математических наук, профессор,
член-корр. КАН, С.Н.Полулях, кандидат физико-математических наук, доцент,
Н.А.Сергеев, доктор физико-математических наук, профессор

ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является эффективным методом изучения магнитоупорядоченных веществ (МУВ), позволяющим получать информацию на микроскопическом уровне с точностью, недоступной другим методам. Так, с помощью ЯМР могут быть проведены прецизионные измерения температурной зависимости параметра порядка в магнетиках, определены неэквивалентные позиции атомов, степень локальных искажений кристаллической структуры. Метод ЯМР позволяет изучать магнитные и электрические квадрупольные сверхтонкие взаимодействия (СТВ) в магнетиках, ковалентные эффекты, обусловленные переносом электронной плотности при формировании химических связей и др. Однако исследование МУВ методом ЯМР сопряжено с рядом трудностей, связанных с расшифровкой спектров ЯМР при наличии доменной структуры, и эти трудности возрастают при наличии в кристаллах квадрупольных взаимодействий.

В связи с этим была поставлена задача, с одной стороны, исследовать особенности формирования сигналов ядерного спинового эхо (СЭ) при возбуждении сигналов ЯМР в модельных кристаллах с квадрупольными ядрами. С другой стороны, использовать обнаруженные при этом закономерности для изучения свойств МУВ.

Основные отличительные особенности ЯМР в МУВ, по сравнению с диа- и парамагнетиками, состоят в следующем: (I) наличие сильных магнитных полей на ядрах как магнитных, так и немагнитных ионов, что позволяет наблюдать сигналы ЯМР как при наличии, так и в отсутствие внешнего МП; (II) появление коэффициента усиления ЯМР η , пропорционального электронной магнитной восприимчивости, что приводит как к увеличению в η раз амплитуды приложенного к образцу переменного МП, так и к увеличению в η раз амплитуды отклика ядерной спиновой системы; (III) появление нового типа взаимодействий между ядерными спинами - взаимодействие ядерных спинов посредством виртуальных магнонов электронной намагнитченности; (IV) существенной анизотропии магнитных и квадрупольных электрических СТВ в кристаллических образцах, симметрия которых ниже кубической.

Указанные эффекты в той или иной степени влияют на динамику ядерной спиновой системы, определяя условия формирования сигналов СЭ и ядерную релаксацию в МУВ.

ФОРМИРОВАНИЕ СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО СПИНОВОГО ЭХО В МУВ.

В условиях характерного для большинства МУВ сильного неоднородного уширения спектральной линии основным методом наблюдения ЯМР является метод ядерного спинового эхо. Для возбуждения сигнала СЭ на исследуемый образец воздействуют переменным МП в течение времени τ_1 , т.е. прикладывают возбуждающий радиочастотный (РЧ) импульс. Затем, через время τ после окончания действия первого импульса, к образцу прикладывают второй импульс длительностью τ_2 . Через время τ после окончания действия второго импульса (если, как обычно, $\tau_1, \tau_2 \ll \tau$, то в момент времени $t \approx 2\tau$) в приемной катушке спектрометра возникает сигнал э.д.с., получивший название сигнала эхо (рис.1). При этом сигналы эхо наблюдаются только при совпадении частоты колебаний переменного МП с какой-либо собственной частотой ядерной спиновой системы.

Известная простая и наглядная векторная модель формирования сигналов СЭ [1] может быть использована лишь для ядер со спином $I = 1/2$. Для ядер с большим спином, помимо простого увеличения числа энергетических уровней, появляется неэквидистантность энергетического спектра, обусловленная электрическими квадрупольными взаимодействиями. В качестве иллюстрации на рис.2 приведена структура энергетических уровней квадрупольного ядра со спином $I = 3/2$ и величиной квадрупольного расщепления ω_q . Примером такого ядра может являться ядро ^{53}Cr , находящееся в кристаллографической позиции, симметрия которой ниже кубической.

В ферромагнитной шпинели CdCr_2Se_4 ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические позиции; локальная симметрия которых является тригональной. При исследовании сигналов ядерного СЭ от ядер ^{53}Cr этих ионов при температуре $T = 4.2$ К нами было экспериментально обнаружено появление, наряду с основным сигналом эхо 2τ , дополнительного сигнала эхо в момент времени $t = 4\tau$ [2]. Появление дополнительных сигналов эхо в МУВ может происходить вследствие (I) возбуждения ядерной спиновой системы, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия при слишком большой частоте следования возбуждающих импульсов; (II) динамических эффектов, возникающих вследствие магнитных СТВ; (III) многоквантовых эффектов в спиновых системах с неэквидистантным энергетическим спектром.

В результате проведенного теоретического анализа получено, что сигнал эхо 4τ обусловлен многоквантовыми эффектами и является трехквантовым эхо от квадрупольного ядра. При его формировании первый возбуждающий импульс "связывает" состояния с $m'' = 3/2$ и $m'' = -3/2$, а вторым импульсом "связываются" состояния с $m = -1/2$ и $m' = 1/2$ (рис.2). Несмотря на то, что для таких эхо-сигналов пока не удалось найти физически наглядную модель формирования, на базе предложенного подхода в результате численного моделирования были воспроизведены основные экспериментально наблюдаемые особенности возникновения этих сигналов: длительность первого возбуждающего импульса больше длительности второго; критичность к амплитуде РЧ поля; частотный диапазон формирования и т.д. В результате сопоставления результатов численных расчетов с экспериментальными данными получены численные значения амплитуд РЧ поля, действующего на ядерные спины и т.д. [3].

Оказалось также, что множественная структура сигнала эхо, обусловленная многоквантовыми эффектами, может иметь и более сложную структуру. В качестве иллюстрации, на рис.3 приведена осциллограмма двухимпульсного отклика от ядер ^{53}Cr в HgCr_2Se_4 при $T = 4.2$ К. При анализе этих результатов нам впервые удалось показать, что магнитные и квадрупольные электрические неоднородности, определяющие неоднородное уширение спектральной линии в образце, не являются независимыми [4]. В случае HgCr_2Se_4 указание зависимости обусловлена ориентационной неоднородностью вектора электронной намагниченности в кристалле, т.к. величины квадрупольного расщепления и локального МП на ядре зависят от одного и того же параметра угла между вектором электронной намагниченности и локальной осью симметрии третьего порядка.

Обнаружено, что сигналы СЭ могут наблюдаться не только при двухимпульсном, но и при одноимпульсном возбуждении. Сигналы одноимпульсного эхо наблюдались нами экспериментально при температуре $T = 4.2$ К на ядрах ^{53}Cr в ферромагнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 , легированных серебром и индием [5]. Известно, что формирование сигналов одноимпульсного эхо может происходить вследствие (I) амплитудных выбросов на фронтах возбуждающего импульса; (II) неоднородного возбуждения спектральной линии (амплитуда РЧ поля намного меньше ширины спектральной линии) при площадях возбуждающего импульса

(произведение длительности импульса на амплитуду РЧ поля в импульсе) больших и расстройке между центром неоднородно уширенной спектральной линии и частотой колебаний переменного МП; (III) неоднородного возбуждения спектральной линии при наличии динамических электронно-ядерных взаимодействий в магнетиках либо при наличии частотной зависимости коэффициента усилителя ЯМР; (IV) неоднородного возбуждения спектральной линии при наличии фазовых искажений фронтов возбуждающих импульсов. В результате сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными показано, что формирование сигналов одноимпульсного эхо в исследованных образцах обусловлено механизмом (IV). Однако, вопрос о механизмах искажений фронтов импульса остается открытым.

СПЕКТРЫ ЯМР В МУВ.

При ЯМР-исследованиях диа- и парамагнитных веществ широкое распространение получил метод Фурье-спектроскопии. Суть метода состоит в том, что к исследуемому образцу прикладывается один или несколько возбуждающих импульсов и спектр ЯМР восстанавливается путем Фурье-преобразования соответствующего отклика ЯМР. Одно из основных условий применимости этого метода состоит в том, что амплитуда РЧ поля во время действия импульсов должна быть много больше ширины спектральной линии. Так как ЯМР в МУВ характеризуется большой величиной неоднородного уширения, то создание столь мощных РЧ полей является технически сложной задачей. Помимо технических сложностей, по-видимому, есть и принципиальные ограничения. Дело в том, что из-за сильных СТВ внешние РЧ поля действуют на ядерные спины посредством электронной намагнитченности. Если амплитуды внешних полей будут достаточно велики, то возникнут нелинейные эффекты, связанные с зависимостью восприимчивости магнетика от величины переменного поля, и применение Фурье-анализа в этом случае представляется сомнительным.

В ЯМР-спектроскопии МУВ получил распространение метод, состоящий в регистрации частотной зависимости амплитуды сигнала эхо с помощью стробоскопического интегратора. Теоретический анализ показывает, что этот метод регистрации является неискажающим в двух случаях. (I) При однородном возбуждении спектральной линии (амплитуда РЧ поля, выраженная в единицах частоты ω_1 много больше ширины линии) и фазовом детектировании с использованием сигнала строба интегратора, полностью перекрывающего сигнал эхо. (II) При неоднородном возбуждении спектральной линии (ω_1 много меньше ширины линии). Во всех остальных случаях экспериментально зарегистрированные спектры должны быть шире истинных спектров образца на величину ω_1 .

Обнаружено, что в МУВ при амплитудном детектировании сигнала в условиях однородного возбуждения спектральной линии экспериментально наблюдаемые уширения спектров меньше расчетных [6]. С целью устранения указанных противоречий нами проведено численное моделирование данной методики с учетом отклонения формы возбуждающих импульсов от прямоугольной: экспоненциальный "завал" передних фронтов и соответствующее "затягивание" задних. Получено, что учет таких искажений возбуждающих импульсов может оказаться достаточным для объяснения различий экспериментальных и расчетных спектров, однако, как и в случае одноимпульсного эхо, вопрос о механизмах искажений остается открытым.

Для случая ЯМР квадрупольных ядер нами было экспериментально и теоретически показано, что использование многоквантовых сигналов эхо позволяет существенно повысить разрешающую способность метода [3,7,8]. Так, спектр ЯМР квадрупольного ядра со спином $I = 3/2$, зарегистрированный по эхо 2τ , содержит частоты как центрального перехода $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$, так и частоты квадрупольных сателлитов $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$. В то же время,

спектры, зарегистрированные по эхо 4τ , не содержат квадрупольных сателлитов. В спектре «дробного» сигнала эхо 2.5τ , наоборот, содержатся только частоты квадрупольных сателлитов, а центральный переход сильно подавлен.

Использование метода многоквантовой ЯМР спектроскопии позволило обнаружить магнитную гетерогенность образцов халькогенидных шпинелей хрома, т.е. показать одновременное сосуществование в этих образцах магнитных доменов с ориентациями намагниченностей вдоль различных кристаллографических осей [9]. Благодаря использованию многоквантовых сигналов эхо удалось расшифровать сложные ЯМР спектры ядер хрома в халькогенидных шпинелях и исследовать катионное распределение в литий-хромовом феррите [10].

ОСОБЕННОСТИ ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МУВ.

В импульсном ЯМР эксперименте однородное уширение спектральной линии приводит к затуханию сигнала эхо при увеличении задержки между возбуждающими импульсами. При этом ядерная намагниченность стремится к своему равновесному значению - ориентации вдоль направления постоянного поля. Принято различать продольную и поперечную релаксации.

Процессы поперечной релаксации состоят в уменьшении до нуля компоненты ядерной намагниченности, перпендикулярной внешнему полю. Поперечная релаксация происходит вследствие необратимой расфазировки ядерных спинов, источником которой являются временные флуктуации секулярной части ядерного спинового гамильтониана. Такие флуктуации могут возникать как вследствие ядерно-ядерных взаимодействий в парамагнитной спиновой системе, так и вследствие флуктуаций Z -компоненты локальных магнитных полей на ядрах. Основным механизмом ядерно-ядерных взаимодействий в магнетиках является взаимодействие Сула-Накамуры, которое реализуется посредством обмена виртуальными магнонами электронной намагниченности.

Нами было получено прямое экспериментальное подтверждение наличия таких взаимодействий при исследовании затухания сигналов СЭ в тонких магнитных пленках железо-иттриевого феррит-граната с различной концентрацией магнитного изотопа ^{57}Fe [11]. Кроме того, в этих же образцах обнаружена анизотропия скорости поперечной релаксации для ядер железа октаэдрических ионов Fe^{3+} [12]. Для теоретической интерпретации обнаруженной анизотропии предложен механизм релаксации, состоящий в динамической модуляции эффективной концентрации ядерных спинов, связанных СН - взаимодействием. Источником модуляции является динамическая ориентационная неоднородность вектора электронной намагниченности в образце.

Для процессов затухания многоквантовых сигналов эхо предложен механизм релаксации, обусловленный флуктуациями секулярной части спинового гамильтониана [13]. В качестве источника таких флуктуаций предложено рассматривать ориентационные флуктуации вектора электронной намагниченности в образце. В рамках Лоренц-Марковского и Гаусс-Марковского процессов спектральной диффузии впервые получены выражения, описывающие затухание многоквантовых сигналов эхо в МУВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований изучены условия формирования ядерного СЭ в МУВ и обоснован метод многоквантовой эхо-спектроскопии, позволяющий значительно повысить разрешающую способность метода ЯМР в магнитоупорядоченных кристаллах с квадрупольными ядрами. Исследованы особенности ядерной спиновой динамики в МУВ, и показана необходимость взаимосвязи магнитных и электрических квадрупольных взаимодействий, при-

водящих к неоднородному уширению спектральной линии. Дальнейшее развитие данного направления связано с распространением предложенного подхода на ЯМР квадрупольных ядер со спином, большим $3/2$; исследованием релаксационных процессов многоквантовых сигналов эхо; изучением взаимного влияния электронной, фононной и ядерной подсистем в магнетиках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.:Наука, 1979.
2. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. // Письма в ЖЭТФ - 1985. - Т.42, N11 - С.453.
3. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н. и др. // ЖЭТФ - Т.100, В.4 - С.1255.
4. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н. и др. // ЖЭТФ - Т.100, В.6 - С.1981.
5. Абеяшев Г.Н., Полулях С.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. в сб.Тез. XVIII Всесоюзн.конф.по ФМЯ. Калинин, 1988. С. 515.
6. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н., Сергеев Н.А. в сб.Тез.ХII Всесоюзн.школы-симпоз. по Магнитному Резонансу. Пермь, 1991. С.77.
7. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. // ЖЭТФ - 1988 - Т.94, В.1 - С.227.
8. Abelyashev G.N., Berzhansky V.N., Sergeev N.A., Fedotov Yu.V. // Phys.Lett.A. - V.133, N 4,5 - P.263.
9. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Федотов Ю.В. //Письма в ЖЭТФ - 1987 - Т.45, В.1 - С.94.
10. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. // Укр.физ.журн. - 1989 - Т.34, В.6 - С.935.
11. Бержанский В.Н., Полулях С.Н. // ФТТ - 1989 - Т.31, В.8 - С.256.
12. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н. в сб.Тез.VII Междунар.семина по ФМЯ. Донецк,1994. С.14.
13. Polulyakh S.N. and Sergeew N.A. in Abstr. of RAMIS'95. Poznan, Poland, 1995.

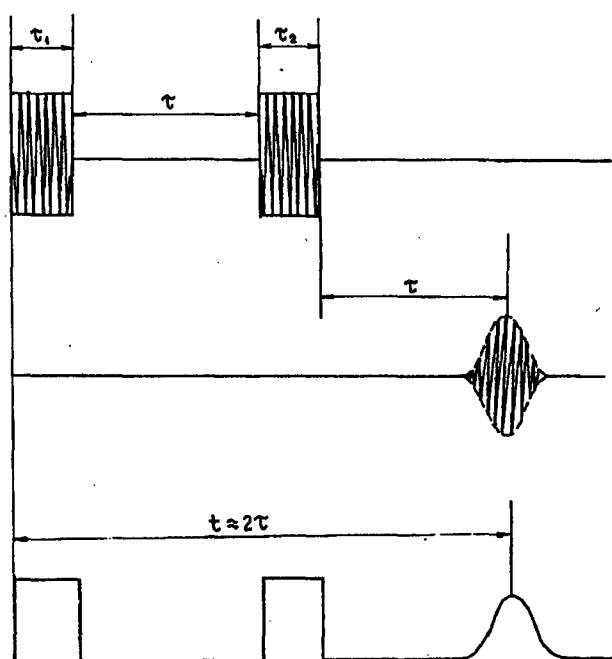


Рис. 1. Схема наблюдения сигнала эхо.

- а) возбуждающие импульсы;
- б) сигнал эхо 2τ ;
- в) продетектированные сигнал.

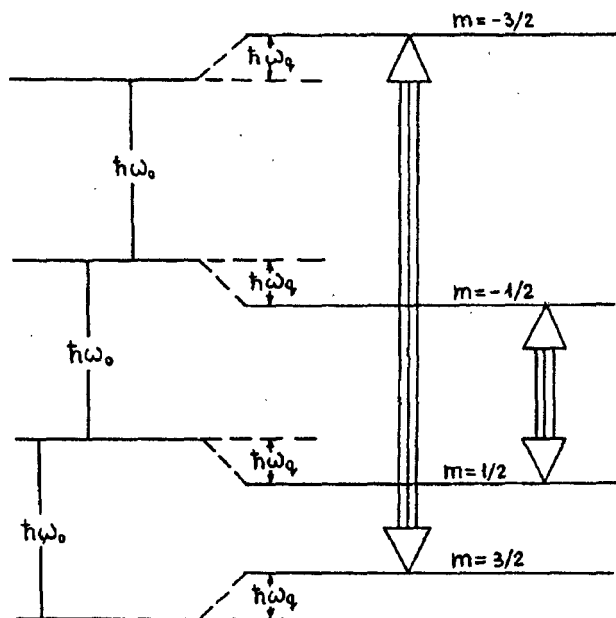


Рис. 2. Схема энергетических уровней квадрупольного ядра со спином $I=3/2$

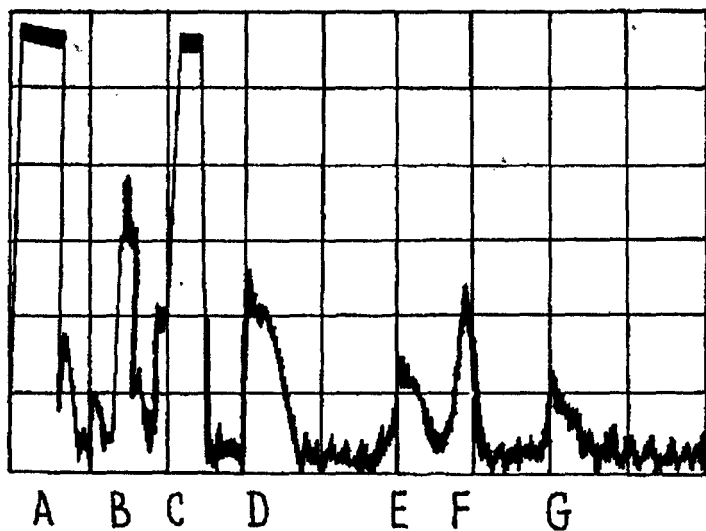


Рис. 3. Множественная структура сигнала эхо от ядер ^{53}Cr в HgCr_2Se_4 .

Сигнал А - второй возбуждающий импульс.

Сигнал С — эхо 2τ .