

УДК 539.143.43

© 1992

МНОГОКРАТНОЕ СПИНОВОЕ ЭХО НА ЯДРАХ ТЬ¹⁵⁹ В ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВАХ И СОЕДИНЕНИЯХ

А. Н. Погорельый, В. В. Котов, В. О. Голуб, А. П. Левковский

Многократное спиновое эхо наблюдалось на ядрах Ть¹⁵⁹ в сплавах и соединениях тербия. Проанализированы возможные механизмы образования множественного эха в этих системах. Наиболее вероятной причиной образования дополнительных эхо-сигналов являются многоквантовые переходы на уровнях тонкой структуры, сопровождающей квадрупольные спутники.

Магнитный резонанс ядер Ть¹⁵⁹ в ферромагнитных соединениях обладает рядом особенностей. Как и для других редкоземельных металлов, локальные поля на ядрах (магнитное и градиент электрического) определяются главным образом незаполненной внутренней 4f-оболочкой (орбитальным моментом и распределением электронной плотности соответственно) и могут достигать огромных значений. Влияние структурных факторов гораздо слабее, хотя и заметно. При этом резонансные частоты ЯМР будут равны сотням—тысячам мегагерц, квадрупольное расщепление — десяткам—сотням.

Спектр ЯМР ядер Ть¹⁵⁹ в ферромагнитном тербии показан на рис. 1, взятом из работы [1]. Характерной чертой его является то, что каждая линия квадрупольного расщепленного спектра ($I = 3/2$) сопровождается парой спутников S_1 и S_2 , неэквидистантно расположенных по отношению к соответствующим квадрупольным компонентам, причем смещение низкочастотного спутника меньше высокочастотного; с увеличением частоты перехода расщепление возрастает, а соотношение интенсивностей S_1/S_2 падает (для каждого компонента масштаб по вертикали нормирован по его максимуму). При наложении внешнего магнитного поля (нормально высокочастотному) спутники приближаются к центральному компоненту, который в свою очередь смещается в сторону высоких частот, соотношение интенсивностей S_1/S_2 падает, неэквидистантность уменьшается. Природа этих спутников до сих пор не выяснена, хотя предполагалось, что, возможно, они обусловлены структурными факторами.

Вместе с тем в последние годы проведены достаточно надежные теоретические и экспериментальные исследования многоквантовых переходов в многоуровневых системах ($I > 1/2$) и их влияния на формирование ядерного спинового эха (ЯСЭ) [2–6]. Было показано, что многоквантовые переходы проявляются в образовании дополнительных (вторичных) эхо-сигналов. Можно ожидать, что их исследование на ядрах тербия могло бы прояснить природу упомянутых спутников.

Рассмотрим основные выводы теории многократного спинового эха для случая ядер с сильным зеемановским и квадрупольным взаимодействием. Явление многократного ЯСЭ в самом общем случае при неоднородном зеемановском и квадрупольном уширении исследовано в ряде работ [2–5]. Известно [6], что в спиновых системах с квадрупольным взаимодействием могут происходить каскадные многоквантовые переходы $|m - n| > 1$ ($\hat{I}_z |m\rangle = m |m\rangle$). Если под действием 1-го радиочастотного импульса в спиновой системе возникнут состояния, описываемые

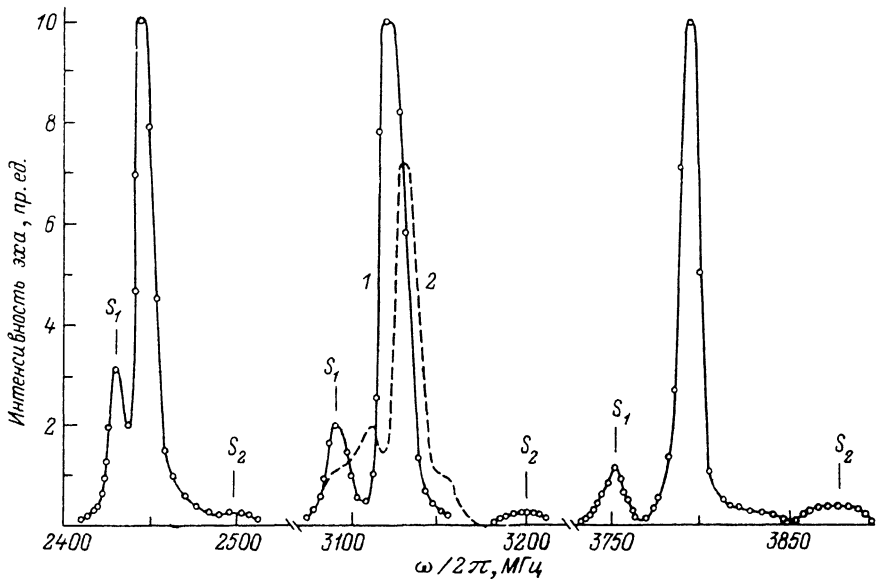


Рис. 1. Спектр ЯМР Tb^{159} в металлическом тербии [1].

Масштаб по вертикали для переходов $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow 3/2$ не сохранен. Для перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ показано влияние внешнего магнитного поля. 1 — 0, 2 — 17 кЭ.

недиагональными элементами матрицы плотности ρ_{mn} , то в промежутке между импульсами τ_{12} такие состояния «набирают» временную фазу $\omega_{mn} = E_m - E_n$, $h = 1$ (E_k — энергия k -го уровня). Когда под действием второго импульса ρ_{mn} переходит в $\rho_{l+1, l}$, связанный с фиксируемой экспериментально намагниченностью, то в момент времени $t = (m - n + 1) \tau_{12}$, $m > n$ все спины окажутся в фазе, т. е. возникнет эхо-сигнал. В зависимости от соотношения зеемановского $\Delta\omega_z$ и квадрупольного $\Delta\omega_q$ уширений, частоты нутации $\Delta\omega_1$, спектра i -го радиоимпульса $\Delta\omega_i = 2\pi/\tau_i$; картина многократных эхо-сигналов может обладать рядом характерных особенностей: пропуск четных эхо-сигналов [2, 3] «дробные» эха [5], модуляция амплитуды эхо-сигнала при изменении τ_{12} [7] и др. Важно подчеркнуть, что количество «целочисленных» сигналов не должно превышать $2I$ ($k \leq 2I$). Для $I = 1/2$ $k = 1$. Здесь не учитывается возможность появления дополнительных эхо-сигналов (в том числе и для $I = 1/2$), когда достаточно мощный эхо-сигнал может действовать как рефокусирующий импульс.

Как известно [3, 8], отклик спиновой системы с учетом квадрупольного взаимодействия на действие двухимпульсной последовательности

$$S(t) = \text{Im} \sum_{n, m, l} [I(I+1) - l(l+1)]^{1/2} \langle l | R_2 | m \rangle \langle m | R_1 \rho(0) R_1^{-1} | n \rangle \times \\ \times \langle n | R_2^{-1} | l+1 \rangle \exp \{ i [(t - \tau_{12}) [(2m+1)\omega_q - \Delta] + \\ + \tau_{12} [\Delta + \omega_q(m+n)] (m-n)] \}, \quad (1)$$

$$R_k = \exp(i\hat{H}_k \tau_k), \quad \hat{H}_k = -\Delta \hat{I}_z + \omega_q \hat{I}_z^2 - \omega_1 \hat{I}_x,$$

$\Delta = \omega_0 - \omega$ — расстройка, $\omega_1 = \eta\omega'_1$ — амплитуда радиоимпульса в единицах частоты (нута́ция), η — коэффициент усиления радиочастотного поля на ядре. Из (1), следуя [2, 3, 8], можно заключить, что эхо-сигналы в момент времени $t = (k+1)\tau_{12}$ будут иметь максимальную амплитуду при частоте радиоимпульсов

$$\omega_k = \omega_0 \pm (m-k)\omega_q/4, \quad (2)$$

$m-k$ пробегает четные значения при k нечетном, и наоборот. Для $I=3/2$ резонансные частоты эхо-сигналов

$$k=1: \omega_0 - \omega_q/2, \omega_0, \omega_0 + \omega_q/2,$$

$$k=2: \omega_0 - \omega_q/4, \omega_0 + \omega_q/4,$$

$$k=3: \omega_0.$$

Другими словами, спектр ЯМР, измеренный по эхо-сигналу с $k=21$, несет информацию только о неоднородном зеемановском уширении линии ЯМР [2, 3, 8]. От ω_q зависит только амплитуда этого эхо-сигнала.

Особо следует выделить случай многократного ЯСЭ при трехимпульсном возбуждении, когда временные интервалы между импульсами удовлетворяют соотношению $\tau_{12} > \tau_{23}$ [4]. Тогда стимулированное эхо с обеих сторон сопровождается кратными эхо-сигналами (рис. 2). Показано [4], что эхо-сигналы, находящиеся справа от стимулированного эха, соответствуют прямым многоквантовым переходам ($m > m$), как и в случае двухимпульсного эха, рассмотренного выше; в то время эхо-сигналы слева от него (которые, кстати, не могут быть объяснены никакими комбинациями импульсов и эхо-сигналов) соответствуют обратным переходам ($m < n$). Очевидно, что амплитуда «левых» эхо-сигналов может быть определена по формуле (1), если в ней поменять m и n местами. Эксперимен-

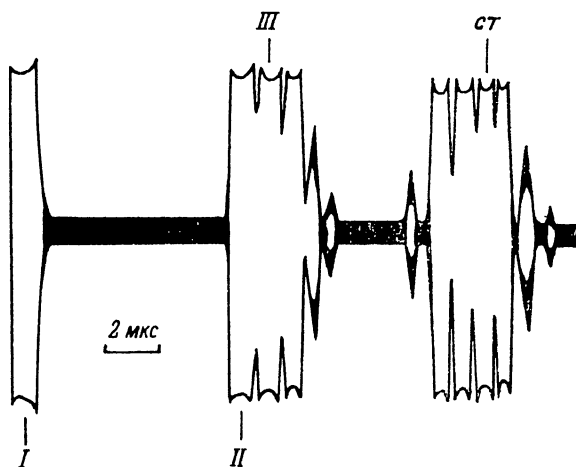


Рис. 2. Дополнительные эхо-сигналы для ядер Tb^{159} в сплаве $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$. (Переход $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, $\omega/2\pi = 3070$ МГц).

I-III — возбуждающие импульсы, *СТ* — стимулированное эхо. Для перехода $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $\omega/2\pi = 3018$ МГц в $Tb_{0.05}Cd_{0.95}Fe_3$ слева от стимулированного эха наблюдается только один аномальный сигнал. Осциллограмма снята на промежуточной частоте ~ 30 МГц, $T = 2.2$ К, $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 0.3$ мкс, $\tau_{12} = 8$ мкс, $\tau_{23} = 1$ мкс. Однократный запуск серии радиоимпульсов.

тальным подтверждением этому может служить симметрия «правых» и «левых» эхо-сигналов. Особенно наглядно эта симметрия видна на рис. 1, 2 в [4], когда в серии кратных эхо-сигналов наблюдаются «пропуски». Существенным является то, что количество «левых» эхо-сигналов никогда не превышает 21 из-за невозможности рефокусирующего действия эхо-импульсов в таком случае. У ядер со спином $I = 1/2$ (Fe^{57} , Y^{89}) «левые» кратные эхо-сигналы не наблюдаются ни при каких условиях, в то время как «правых» может быть достаточно много. Понимается, что между сериями импульсов система релаксирует к равновесному состоянию. В чистом Tb из-за слишком малой интенсивности сигналов ЯСЭ дополнительные сигналы не наблюдались. Таким образом, исследование особенностей многократного эха в сплавах и соединениях тербия могло бы прояснить природу спутников, сопровождающих основные линии ЯМР Tb¹⁵⁹.

Эксперимент проводился на образцах сплава Tb_{0.1}Gd_{0.9} (переход $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и интерметаллических соединений Tb_{0.05}Gd_{0.95}Fe₂ и Tb_{0.05}Gd_{0.95}Fe₃ (переход $-3/2 \leftrightarrow -1/2$). Во всех случаях добавление Gd не изменяет принципиально частотное распределение сигнала ЯСЭ, но увеличивает коэффициент усиления радиочастотного поля на ядре на два-три порядка за счет уменьшения магнитной кристаллической анизотропии [9, 10]. Спектр ЯМР Tb¹⁵⁹ в сплаве Tb_{0.1}Gd_{0.9} представляет собой одиночную, несколько уширенную по сравнению с чистым Tb и асимметричную линию [9]. В соединении RFe₂ наблюдается одиночная линия ЯМР [10, 11], а в соединении RFe₃ спектр состоит из двух линий, соответствующих двум неэквивалентным положениям иона Tb [11]. Отметим, что в каждом случае симметрия окружения ионов Tb различна.

В исследуемых образцах явные спутниковые линии типа тех, что наблюдались в чистом Tb, обнаружены не были, возможно, из-за большой ширины наблюдаемых линий ЯМР. В то же время в работе [10] наблюдались слабые спутниковые линии в спектрах ЯМР Tb¹⁵⁹ соединений TbFe₂ и TbFe₃. Природа их в [10] не обсуждается.

На рис. 2 приведена осциллограмма трехимпульсного эхо-сигнала в сплаве Tb_{0.1}Gd_{0.9}. Четко различаются два дополнительных сигнала слева от стимулированного эха. Для интерметаллида Tb_{0.05}Gd_{0.95}Fe₃ слева от стимулированного эха удалось наблюдать только один дополнительный эхо-сигнал. Это обусловлено, по-видимому, более низким коэффициентом усиления радиочастотного поля на ядрах по сравнению с Tb_{0.1}Gd_{0.9}, где $\eta \cong 10^3$.

Ввиду значительной величины квадрупольного расщепления следовало ожидать, что для каждой компоненты спектра в отношении кратных эхо-сигналов система ядерных спинов будет вести себя, как и в случае $I = 1/2$, по следующим причинам.

1) В [5] качественно показано, что максимальная амплитуда вероятности многоквантовых когерентных переходов будет, когда частота нутации равна квадрупольному расщеплению ($\omega_1 \cong \omega_q$). В данном случае при мощности импульса ~ 1 кВт в короткозамкнутом коаксиальном волноводе с размерами $r = 0.2$ см и $R = 0.45$ см ($\rho = 50$ Ом) и $\eta \cong 1000$ $\omega_1/2\pi \cong 2 \cdot 10^6$ Гц $\ll \omega_q/2\pi \cong 6 \cdot 10^8$ Гц, т. е. вероятность переходов близка к нулю.

2) Спектр возбуждающих импульсов $\Delta\omega \sim 2\pi/\tau$ ($\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 \cong 0.3$ мкс) не перекрывает квадрупольное расщепление ($\Delta\omega \ll \omega_q$).

Ранее упоминалось, что для $I = 3/2$, согласно (1), резонансные частоты дополнительного эхо-сигнала $k = 2$ будут $\omega_0 - \omega_q/4$ и $\omega_0 + \omega_q/4$, т. е. в промежутке между компонентами рис. 1, что явно противоречит действительности. Появление такого эхо-сигнала на переходе $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ совершенно необъяснимо.

Поэтому наиболее вероятной причиной образования дополнительных эхо-сигналов являются многоквантовые переходы на уровнях тонкой структуры, сопровождающей квадрупольные спутники на рис. 1.

Так как величина расщепления сателлитов S_1 и S_2 в чистом тербии, как было сказано выше, сильно зависит от приложенного магнитного поля (причем с увеличением поля расщепление уменьшается), в сплавах и соединениях тербия последняя скрыта неоднородным уширением квадрупольного компонента [12]. Дополнительные магнитные поля обусловлены здесь ионами гадолиния (магнитный момент равен $7\mu_B$). Это согласуется с результатами работы [12], где найдена обратная зависимость между смещением сателлита S_2 и количеством примеси в первой координационной сфере. Хотя, как упоминалось ранее, природа расщепления не ясна, отклик спиновой системы тем не менее описывается формулой (1).

Ввиду вышесказанного, по всей видимости, следует исключить всякое объяснение возникновения сателлитов за счет электронных и структурных факторов или анизотропии СТВ, приводящих к статическому разбросу резонансных частот, так как в этом случае невозможно образование множественных эхо-сигналов. В свою очередь, предположив образование множественных эхо-сигналов на сателлитах S_1 и S_2 , следует отказаться от возможности приписать их так называемым многоквантовым переходам нулевого порядка, поскольку в чистом тербии нет никаких групп связанных между собой спинов атомов, занимающих неэквивалентные положения в решетке. В свою очередь существование сателлитов в чистом тербии исключает возможность объяснить множественные эхо-сигналы сул-накамуровским взаимодействием [13].

Остается сделать вывод, что многоуровневая система, соответствующая сателлитам S_1 и S_2 , свойственна каждому ядру, а ее природа требует дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Sano N., Itoh J. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1972. V. 32. N 1. P. 95—103.
- [2] Цифринович В. И. // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. № 7. С. 208—212.
- [3] Абеяшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. № 1. С. 227—237.
- [4] Котов В. В., Подъелец Ю. А., Чернецкий В. И., Голуб В. О. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 4. С. 1108—1111.
- [5] Абеяшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 48. № 11. С. 619—622.
- [6] Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. *ЯМР в одном и двух измерениях*. М.: Мир, 1990. 712 с.
- [7] Abe H., Yasuoka H., Hirai A. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1966. V. 21. N 1. P. 77—88.
- [8] Абесадзе Т. Ш., Ахалкици А. М., Килиптари И. Г., Меликия М. Г., Шавишвили Т. М. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 96. № 1. С. 187—193.
- [9] Shimizu K., Muzutani H., Itoh J. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1977. V. 43. N 1. P. 57—63; Перепелица В. И., Погорельый А. Н., Шевченко В. И. // *УФЖ*. 1986. Т. 31. № 5. С. 735—738.
- [10] Левковский А. П., Погорельый А. Н., Шевченко В. И. // *УФЖ*. 1990. Т. 35. № 3. С. 455—459.
- [11] De Avezedo W. M., Mackenzie J. S., Berthier Y. // *J. Phys. F*. 1985. V. 15. N 10. P. L243—L246.
- [12] Чекмарев В. П., Петров А. А. // *ФММ*. 1983. Т. 56. № 3. С. 459—465.
- [13] Цифринович В. И. // *ФММ*. 1990. № 6. С. 16—22.

Институт металлофизики
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
19 декабря 1991 г.