

СПАД СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ В УСЛОВИЯХ МАГИЧЕСКОГО УГЛА. ВКЛАД ТРЕХСПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.Е.Мефёд, А.В.Ярославцев¹⁾, В.Е.Зобов²⁾, А.В.Пономаренко²⁾,
М.А.Попов²⁾

*Институт радиотехники и электроники РАН,
103907, Москва*

¹⁾*Пермский государственный университет,
614003, Пермь*

²⁾*Институт физики Сибирского отделения РАН,
660036, Красноярск*

Поступила в редакцию 28 февраля 1992 г.

Экспериментально установлено, что во вращающейся системе координат (ВСК) в условиях магического угла сигнал спада свободной прецессии (ССП) ядерных спинов ^{19}F в кристалле CaF_2 затухает монотонно, без осцилляций, то есть принципиально иначе, чем в лабораторной системе координат (ЛСК). При отстройке от магического угла в сигнале СПП появляются осцилляции, отличающиеся тем, что в их первых минимумах сигнал не достигает нулевого значения. Эти особенности СПП объясняются тем, что в ВСК в условиях магического угла характер ядерных диполь-дипольных взаимодействий принципиально иной, чем в ЛСК. Расчет качественно согласуется с экспериментом.

Проблема формы линии ЯМР в твердых телах - одна из самых фундаментальных в спиновой динамике, она интенсивно разрабатывается уже многие годы. До сих пор, однако, принимались во внимание лишь обычные диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами, гамильтониан которых определяется парными элементарными процессами. Его секулярная часть \hat{H}_d^0 в магнитном поле H_0/z , то есть в ЛСК, имеет вид ¹:

$$\hat{H}_d^0 = \sum_{i \neq j} b_{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}), \quad (1)$$

где \hat{I}_{ip} - p -составляющие оператора i -го ядерного спина \hat{I}_i ($p = x, y, z$) и b_{ij} - известные дипольные коэффициенты ¹. Давно установлено, что в этом случае для простой жесткой кубической решетки (типичный пример - спины ^{19}F в кристалле CaF_2) сигнал СПП представляет собой затухающую кривую с ярко выраженными осцилляциями. Соответствующая линия ЯМР, связанная с СПП фурье-преобразованием, по форме является промежуточной между гауссовой и прямоугольной кривыми ^{1,2}. Теоретическому расчету СПП в CaF_2 посвящено много серьезных исследований, более или менее удовлетворительно согласующихся с опытом (см., например, ^{3,4}).

Однако существуют ситуации, когда в элементарном акте взаимодействия участвуют более двух спинов. Именно так обстоит дело, когда основные секулярные диполь-дипольные взаимодействия (1) полностью подавлены сильным радиочастотным полем, что используется в современных методах искусственного сужения линий ЯМР в твердых телах ⁵. В частности, при воздействии на спиновую систему сильного непрерывного радиочастотного поля $2H_1 \cos \omega t$ с расстройкой $\Delta = H_0 - \omega/\gamma$ от точного резонанса остаточная секулярная часть гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий, определяющая форму линии ЯМР в ВСК в эффективном поле $H_e = (\Delta^2 + H_1^2)^{1/2}$, приобретает вид ^{6,7}

$$\hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^* = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)\hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^{00}. \quad (2)$$

Здесь $\theta = \arccos(\Delta/H_e)$ - угол между осями z и Z , $Z//\vec{H}_e$; $\mathcal{H}_{d\rho}^0$ отличается от (1) лишь заменой индексов x, y, z на X, Y, Z ;

$$\hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^{00} = \sum_{i \neq j \neq k} \{\beta_{ijk} I_{iz} I_{jz} I_{kz} + \alpha_{ijk} I_{kz} (I_{ix} I_{jx} + I_{iy} I_{jy})\}; \quad (3)$$

явный вид коэффициентов β_{ijk} и α_{ijk} можно найти в 8,9. При "магическом" угле $\theta = \theta_M = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44'$ первый член в (2) равен нулю и динамика спиновой системы определяется лишь "трехспиновым" взаимодействием (3). Экспериментальное наблюдение и анализ сигнала ССП в этих принципиально новых условиях и составляет содержание данной работы.

Эксперименты проводились на ядерных спинах ^{19}F в кристалле CaF_2 при комнатной температуре. Применялся нестационарный вариант метода непосредственной регистрации ЯМР в ВСК, в котором сигнал ССП в поле H_e принимается на частоте $\Omega_e = \gamma H_e$ с помощью катушки индуктивности, ориентированной параллельно полю \vec{H}_0 7,10,11. Опыты проводились при $H_0 = 0,94$ Тл, $H_e = 2,5$ мТл, $\Omega_e/2\pi = 100$ кГц. Использовалось амплитудное детектирование сигнала. Неоднородность поля H_e в объеме образца ($0,07 \text{ см}^3$) не превышала 0,15%. Его спад за время опыта (< 10 мс) не превышал 0,1%. Детали эксперимента, касающиеся возбуждения и регистрации ССП в ВСК, можно найти в 10,11.

Кривая ССП, полученная при $\theta = \theta_M$ в ориентации кристалла $[100]//\vec{H}_0$, показана на рис.1а. Видно, что она затухает монотонно, без каких бы то ни было осцилляций, что радикально отличается от обычных сигналов ССП в ЛСК 1,2. Начальная часть спада (до $\approx 50\%$) примерно соответствует гауссовой кривой, а его "хвост" - простой экспоненте. Это означает, что форма линии ЯМР в частотной области близка к лоренцевой вблизи своего центра и к гауссовой - на крыльях, что согласуется с предварительным качественным выводом 7.

Остальные кривые на рис.1 соответствуют нарастающему отклонению от магического угла. Видно, что при этом возникают все более четкие осцилляции, обусловленные, очевидно, возрастающим вкладом "парного" гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^0$ в (2). Видно также, что в первых минимумах осцилляций сигнал не достигает нулевого значения, что, видимо, обусловлено вкладом "трехспинового" гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_{d\rho}^{00}$.

Отметим, что кривые а - ($[100]//\vec{H}_0$, $\theta = \theta_M$) и б - ($[111]//\vec{H}_0$, $\theta \neq \theta_M$) на рис.1 затухают примерно с одинаковой скоростью, однако они качественно различны по форме. Это значит, что исчезновение осцилляций при $\theta = \theta_M$ не связано с влиянием неоднородности поля H_e .

Отметим также, что в аналогичных опытах, проведенных на образцах с интенсивным молекулярным движением (твердый бензол 10, фторопласт), наблюдались монотонные (без осцилляций) ССП при любых значениях угла θ .

Для теоретической интерпретации результатов необходимо вычислить корреляционную функцию $M_{\rho\perp}(t)$ для поперечной относительно поля \vec{H}_e составляющей ядерной намагниченности образца, которой пропорционален сигнал ССП. Точный прямой расчет $M_{\rho\perp}(t)$, однако, практически невозможен, поэтому ограничимся здесь приближенным анализом, базируясь на методе функции памяти 12. В рамках этого метода функция $M_{\rho\perp}(t)$ определяется уравнением

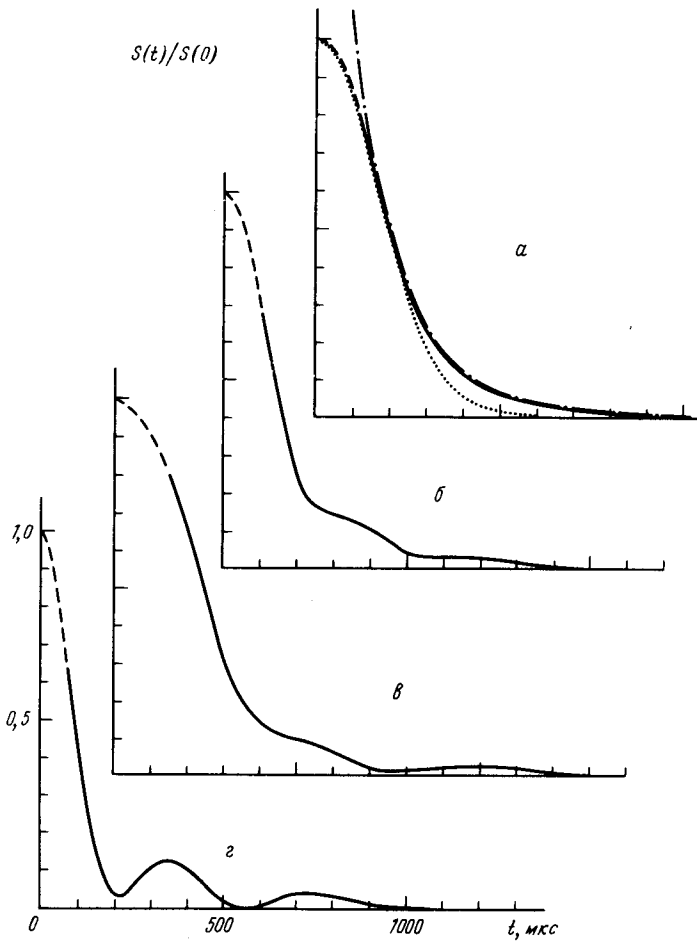


Рис.1. Экспериментальные сигналы спада свободной прецессии во вращающейся системе координат, полученные от ядерных спинов ^{19}F в кристалле CaF_2 при комнатной температуре: a - $[100]//H_0$, $\theta = \theta_M = 54, 73^\circ$. Пунктир - гауссиан $1,0 \cdot \exp[-(t/230 \text{ мкс})^2]$; штрих-пунктир - экспонента $2,04 \cdot \exp(-t/135 \text{ мкс})$; b - $[100]//H_0$, $\theta \approx 52, 8^\circ$; c - $[111]//H_0$, $\theta \approx 52^\circ$; d - $[110]//H_0$, $\theta \approx 41, 3^\circ$. Штриховые линии - восстановленная на глаз начальная часть сигналов

$$\frac{d}{dt} M_{\rho\perp}(t) = - \int_0^t G_{\rho}(t-t_1) M_{\rho\perp}(t_1) dt_1 + i \int_0^t R_{\rho}(t-t_1) M_{\rho\perp}(t_1) dt_1. \quad (4)$$

Строгий прямой расчет функции памяти $G_{\rho}(t) - iR_{\rho}(t)$ слишком сложен. Из обычного ЯМР в ЛСК (в нашем случае это реализуется при $\theta = 0$), однако известно ¹³, что качественно правильное описание ССП можно получить, если функцию памяти взять в виде гауссиана или экспоненты с характеристическими параметрами, определяемыми несколькими низшими моментами $M_{n\rho}(\theta)$ функции $M_{\rho\perp}(t)$. Мы выбрали две части функции памяти в виде

$$G_{\rho}(t) = M_{2\rho}(\theta) \exp\{-A(\theta)t\}; \quad R_{\rho}(t) = tM_{3\rho}(\theta) \exp\{-A(\theta)t\}, \quad (5)$$

где $A(\theta) = 0, 77[M_{2\rho}(\theta)]^{1/2}(\mu - 1)$; $\mu \equiv M_{4\rho}(\theta)[M_{2\rho}(\theta)]^{-2}$. Строгое выражение для второго момента $M_{2\rho}(\theta)$ известно из ⁹. Выражения для третьего $M_{3\rho}(\theta)$ и

четвертого $M_{4\rho}(\theta)$ моментов были получены нами в приближении решеток большой размерности ¹⁴. Расчет кривой $|M_{\rho\perp}(t)|$, регистрируемой в экспериментах, проводился для ориентации кристалла CaF_2 $[100]//\vec{H}_0$ при углах θ , равных $54,73^\circ$, 45° , 25° и 0° . Коэффициент 0,77 в выражении для $A(\theta)$ определен при $\theta = 0$ из условия совпадения времен затухания осцилляций у рассчитанных нами и ранее экспериментально полученных ССП в ЛСК ². Вычисленные значения параметров $M_{2\rho}(\theta)/4\pi^2$ (в кГц²), $M_{3\rho}(\theta)/8\pi^3$ (в кГц³) и $\mu(\theta)$ соответственно равны 0,71; 0,51; 4,11 при $\theta = \theta_M$; 13,99; 37,15; 2,98 при $\theta = 45^\circ$; 111,89; 177,54; 2,37 при $\theta = 25^\circ$ и 208,09; 0,00; 2,33 при $\theta = 0$.

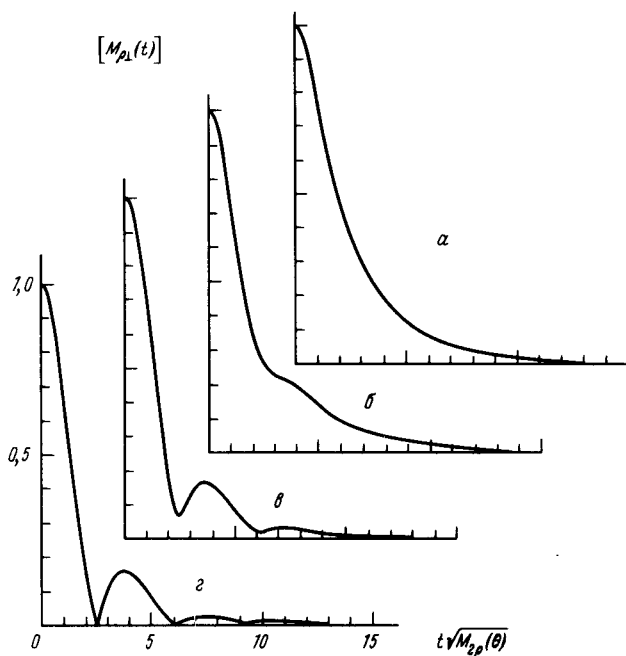


Рис.2. Теоретические временные зависимости модуля корреляционной функции $|M_{\rho\perp}(t)|$, рассчитанные для ориентации кристалла CaF_2 $[100]//H_0$ при $\theta = 54,73^\circ$ (а), $\theta = 45^\circ$ (б), $\theta = 25^\circ$ (в) и $\theta = 0^\circ$ (г)

Результаты численного решения (4) с функциями памяти (5) представлены на рис.2. Видно, что они согласуются с экспериментом в главном: осцилляции ССП полностью отсутствуют при магическом угле и постепенно нарастают при отклонении θ от θ_M . Исчезновение осцилляций при $\theta = \theta_M$ формально объясняется тем, что при приближении θ к θ_M скорость спада функции памяти резко возрастает по сравнению с ССП, о чем свидетельствует рост параметра μ от 2,33 при $\theta = 0$ до 4,11 при $\theta = \theta_M$. На рис.2 воспроизводится и другая особенность: в минимумах осцилляций сигнал ССП не достигает нуля. Это объясняется тем, что функция $M_{\rho\perp}(t)$ содержит мнимую часть, которая не обращается в нуль одновременно с действительной. Это, в свою очередь, означает, что в ходе ССП изменяется фаза прецессии намагниченности ¹⁵.

Отметим, что теоретические ССП, качественно согласуясь с экспериментальными, количественно существенно с ними расходятся. В частности, кривая ССП на рис.2а затухает почти вдвое медленнее, чем на рис.1а. Построение

строгой теории - дело будущего.

Таким образом, в твердых телах с жесткой решеткой сигнал ССП в ВСК в условиях магического угла по форме качественно отличается от соответствующего сигнала в ЛСК. Он может быть использован для получения независимой информации о структуре твердого тела. Измерение его моментов в сочетании с моментами сигнала ССП в ЛСК может существенно расширить возможности метода ЯМР в структурных исследованиях вещества в твердой фазе. Сигнал ССП в ВСК может также служить дополнительным критерием при выборе адекватных теоретических подходов к проблеме формы линии ЯМР в твердых телах.

Авторы благодарят В.А.Ацаркина за обсуждение результатов.

-
1. А.Абрагам, Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1963.
 2. M.Engelsberg and I.J.Lowe, Phys. Rev. B **10**, 822 (1974).
 3. А.А.Лундин, Б.Н.Провоторов, ЖЭТФ **70**, 2201 (1976).
 4. Г.Е.Карнаух, А.А.Лундин, Б.Н.Провоторов, К.Т.Сумманен, ЖЭТФ **91**, 2229 (1986).
 5. У.Хеберлен, М.Меринг, ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980.
 6. M.Lee and W.I.Goldburg, Phys. Rev. A **140**, 1261 (1965).
 7. А.Е.Мефед, В.А.Ацаркин, ЖЭТФ **74**, 720 (1978).
 8. В.А.Ацаркин, А.Е.Мефед, М.И.Родак, ФГТ **21**, 2672 (1979).
 9. O.F.Antonov and R.Kh.Sabirov, Phys. Stat. Sol. (b) **125**, K117 (1984).
 10. А.Е.Мефед and V.A.Atsarkin, Phys Stat. Sol. (a) **93**, K21 (1986).
 11. А.Е.Мефед, ПТЭ **1**, 131 (1988).
 12. А.Абрагам, М.Гольдман, Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984, **1**, гл.1.
 13. V.Denner and M.Wagner, J.Chem Phys. **81**, 5034 (1984).
 14. В.Е.Зобов, ТМФ **84**, 111 (1990).
 15. D.Walgraef, Physica **63**, 527 (1973).