

УДК 538.955

©1994

ЯДЕРНОЕ СПИНОВОЕ ЭХО В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МЕТАЛЛАХ

И.А.Азаров, Б.П.Водопьянов, В.А.Жигарев

Рассчитан сигнал ядерного спинового эха в неупорядоченных трехмерных проводниках с учетом ядерной спиновой диффузии. Получено выражение для определяемой флуктуациями сдвига Найта функции распределения резонансных частот ядер. Показано, что динамика поперечной ядерной намагниченности определяется двумя характерными размерами флуктуаций локальных полей: длиной свободного пробега электронов проводимости l и длиной фазовой когерентности электронов l_φ .

Импульсные методы магнитного резонанса (индукция, спиновое эхо (СЭ)) широко используются для изучения пространственных движений спинов в исследуемых веществах. Например, измерение затухания сигналов СЭ в присутствии линейного градиента постоянного магнитного поля является эффективным способом определения коэффициента диффузии в жидкостях [1]. Однако, интенсивное движение спинов может значительно изменить не только амплитуду, но и форму сигналов эха, вызывая их уширение, асимметрию и т.д. При этом максимум асимметричного сигнала СЭ будет не соответствовать моменту времени 2τ (τ — интервал времени между возбуждающими СЭ импульсами), как это должно следовать из моделей СЭ в системах с неподвижными спинами [2]. Естественно, эти эффекты могут быть наблюдаемы, если перемещения спинов за время эксперимента ($\sim \tau$) сравнимы с характерной длиной неоднородности постоянного поля, необходимой для формирования сигналов эха. В обычных условиях постановки эхо-экспериментов в жидкостях это соотношение не выполняется. Однако в случае ядерного спинового эха ЯСЭ в неупорядоченных проводниках складывается иная ситуация.

В данной работе исследуются условия формирования ЯСЭ в неупорядоченных проводниках с учетом спиновой диффузии. Разброс резонансных частот, обуславливающий формирование сигналов ЯСЭ, имеет в неупорядоченных проводниках два характерных размера пространственной неоднородности: l и l_φ (l_φ определяется температурной длиной когерентности электронов проводимости l_t , длиной спинового пробега, связанного со спин-орбитальным взаимодействием с примесями l_{SO} , и т.д.). Диффузионный перенос ядерной намагниченности на временах τ , соответствующих реальным эхо-экспериментам, может быть сравним по величине с l или l_φ , что и приводит к необычным

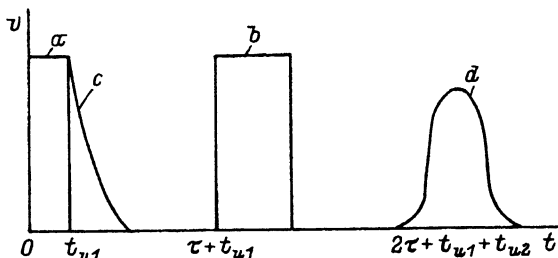


Рис. 1. Схема сигналов в экспериментах по изучению первичного спинового эха.

a — 90° импульс, b — 180° импульс, c — сигнал магнитной индукции, d — сигнал эха.

результатам в динамике ядерной намагниченности «грязных» металлических образцов.

Рассмотрим ядерную спиновую систему под воздействием двух возбуждающих импульсов магнитного ВЧ-поля с продолжительностями t_{u1} и t_{u2} , действующими через интервал времени τ (рис. 1). Изучаемый сигнал первичного спинового эха, максимум которого для чистых образцов достигается в момент времени $t_e = 2\tau + t_{u1} + t_{u2}$, во вращающейся системе координат описывается следующими выражениями (при t , близком к t_e) [3]:

$$v_G(t) \sim m_0 \exp(-2\tau/T_2 - i(\omega_0 - \omega)(t - t_e)) f_G(t, \tau), \quad (1)$$

где функция формы сигнала эха имеет вид

$$f_G(t, \tau) = \exp\left(-\frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle (t - t_e)^2}{2}\right), \quad (2)$$

в предположении гауссовой функции распределения по частотам. Здесь ω_0 — частота ЯМР, ω — несущая частота, $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ — среднее квадратичное отклонение ларморовской частоты ядер от ω_0 .

В случае металлов с беспорядком основным источником разброса резонансных частот являются флуктуации сдвига Найта. Выражение для найтовского сдвига получено в [4]

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) = \frac{iJ}{8\pi} \operatorname{sh} \frac{\omega_e}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon) - G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon)}{\operatorname{ch} \frac{\varepsilon - \omega_e/2}{2T} \operatorname{ch} \frac{\varepsilon + \omega_e/2}{2T}}. \quad (3)$$

ω_e — зеемановская частота электронов, J — константа сверхтонкого взаимодействия, $G^{A(R)}$ — опережающая (запаздывающая) функция Грина электронов проводимости.

Для простоты в течение времени действия импульсов $t_{u1}, t_{u2} \ll \tau$ будем пренебрегать диффузионным движением поперечной ядерной намагниченности. Кроме того, воспользуемся приближением полного возбуждения ядерного спектра иницирующими импульсами. Тогда уравнения движения ядерной намагниченности во время действия ВЧ импульсов будут иметь вид

$$\frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = i\omega_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

В прочие промежутки времени в предоставленной самой себе магнитной системе будут протекать процессы расфазировки, и для поперечной составляющей ядерной намагниченности мы будем иметь уравнение

$$\frac{\partial m_+(\mathbf{r}(t), t)}{\partial t} = -\alpha(\mathbf{r}(t))m_+(\mathbf{r}(t), t), \quad (5)$$

$$\alpha(\mathbf{r}) = 1/T_2 + i(\omega_0 + \overline{\Delta\omega}) + i\delta\omega(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где $1/T_2$ — однородное уширение сигнала ЯМР, $\delta\omega(\mathbf{r}) = \Delta\omega(\mathbf{r}) - \overline{\Delta\omega}$, $\overline{\Delta\omega}$ — усредненная по примесям величина сдвига Найта. Функция $\alpha(\mathbf{r})$ является случайной функцией координаты ядра вследствие пространственных флуктуаций найтовского сдвига, а координаты ядер $(\mathbf{r})(t)$ в свою очередь рассматриваются как случайные функции времени из-за наличия спиновой диффузии в системе.

Полагая $\omega_1 t_u = \pi/2$, $t_u = t_{u1} = t_{u2}/2$, из уравнений (4)–(6) для намагниченности ядерной подсистемы в моменты времени после второго возбуждающего импульса $t > \tau + 3t_u$ получим выражение

$$m_+(\mathbf{r}(t), t) = -im_2(\mathbf{r}, 0) \exp\{-t/T_2 - i(\omega_0 + \overline{\Delta\omega})(t - (2\tau + 3t_u))\} \times \\ \times \exp\left\{-i \int_{\tau+3t_u}^t dt' \delta\omega[\mathbf{r}(t')] + i \int_{t_u}^{\tau+t_u} dt' \delta\omega[\mathbf{r}(t')]\right\}. \quad (7)$$

Выражение (7) для вычисления наблюдаемых величин должно быть усреднено по примесям и по траекториям диффузионного движения ядерной намагниченности. Рассмотрим экспоненциальный множитель в (7), содержащий функционал $\delta\omega(\mathbf{r}(t))$, который описывает вклад $v_N(t, \tau)$, привносимый флуктуациями сдвига Найта в формирование сигнала ЯСЭ

$$v_N(t, \tau) = \left\langle \left\langle \exp\left\{-i \int_{\tau+3t_u}^t dt' \delta\omega[\mathbf{r}(t')] + i \int_{t_u}^{\tau+t_u} dt' \delta\omega[\mathbf{r}(t')]\right\} \right\rangle_{\text{пр}} \right\rangle_{\text{тр}} \approx \\ \approx \left\langle \left\langle \left\langle 1 - i \int_{\tau+3t_u}^t dt' \delta\omega[\mathbf{r}(t')] - \int_{\tau+3t_u}^t dt' \int_{\tau+3t_u}^{t'} dt'' \delta\omega[\mathbf{r}(t')] \delta\omega[\mathbf{r}(t'')] + \dots \right\rangle \right\rangle \times \\ \times \left\langle \left\langle 1 + i \int_{t_u}^{\tau+t_u} dt_1 \delta\omega[\mathbf{r}(t_1)] - \int_{t_u}^{\tau+t_u} dt' \int_{t_u}^{t_1} dt_2 \delta\omega[\mathbf{r}(t_1)] \delta\omega[\mathbf{r}(t_2)] - \dots \right\rangle \right\rangle_{\text{пр}} \right\rangle_{\text{тр}}.$$

Члены, содержащие нечетные степени $\delta\omega$, приводят к перенормировке средней величины сдвига Найта. Для вычисления сигнала ЯСЭ необходимы слагаемые с четными степенями $\delta\omega$. Ограничиваясь квадратичными по $\delta\omega$ членами, получим

$$v_N(t, \tau) = \exp(A + B + C). \quad (8)$$

Эквивалентное выражение для $v_N(t, \tau)$ можно получить также с помощью центральной предельной теоремы теории вероятности при усреднении (7) с гауссовым распределением для случайного функционала $\int dt \delta\omega(\mathbf{r}(t))$. При этом сумма $A + B + C$ представляет собой дисперсию данного распределения.

Структура слагаемых в показателе экспоненты (8) различна на больших ($t > l^2/D_S$) и малых ($t < l^2/D_S$) временах. Основные этапы вычисления экспоненты (8) проследим на примере слагаемого A . Для него при $D_S t / l^2 > 1$ в трехмерном случае получаем

$$A = - \left\langle \left\langle \int_{\tau+3t_u}^t dt' \int_{\tau+3t_u}^{t'} dt'' \delta\omega[\mathbf{r}(t')] \delta\omega[\mathbf{r}(t'')] \right\rangle \right\rangle_{\text{пр тр}} =$$

$$= -\frac{1}{V} \left\langle \left\langle \int_{\tau+3t_u}^t dt' \int_{\tau+3t_u}^{t'} dt'' \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1 p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t'' - t') K(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \right\rangle \right\rangle_{\text{пр тр}}$$

где

$$p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_S t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_S t}\right)$$

— пропагатор ядерной спиновой диффузии, $K(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) = \langle \delta\omega(\mathbf{r}_1) \delta\omega(\mathbf{r}) \rangle_{\text{пр}}$.

Учитывая длинноволновые флуктуации сдвига Найта ($ql < 1$), аналогично выражениям, проведенным в [4,5], получим

$$A = - \left(\frac{J\omega_e}{16\pi D} \right)^2 \frac{1}{3\pi D_S} \int_0^{1/l} \frac{dq}{q} \left[(t - \tau - 3t_u) + \frac{\exp(-D_S q^2(t - \tau - 3t_u)) - 1}{D_S q^2} \right] =$$

$$= -\frac{a}{D_S} (t - \tau - 3t_u) \ln \frac{D_S(t - \tau - 3t_u)}{l^2}, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{J\omega_e}{8\pi D} \right)^2, \quad (10)$$

D — коэффициент диффузии электронов проводимости.

Учет флуктуаций плотности состояний электронов на масштабе $l(ql > 1)$ приводит к выражению

$$A = -\frac{bl^2}{D_S} (t - \tau). \quad (11)$$

где

$$b = \frac{k_F^2}{9\pi} \left(\frac{J\omega_e}{16\pi D} \right)^2. \quad (12)$$

k_F — волновой вектор электронов проводимости на поверхности Ферми.

Выражение для сигнала ЯСЭ v в лабораторной системе координат является суммой вкладов по всем областям ($ql > 1$, $ql < 1$) и при $D_S t / l^2 > 1$ будет иметь следующий вид:

$$v(t, \tau) = m_0 \exp \left\{ -t/T_2 - i(\omega_0 + \overline{\Delta\omega}(t - 2\tau)) \right\} v_N(t, \tau), \quad (13)$$

где $v_N(t, \tau)$ в соответствии с (8), (9), (11) описывается выражением

$$v_N(t, \tau) = \exp \left(-\frac{a}{D_S} \left[(t - \tau - 3t_u) \ln \frac{t - \tau - 3t_u}{z} + \tau \ln \frac{\tau}{z} + (t - \tau - t_u) \ln \frac{t - \tau - t_u}{z} - (t - t_u) \ln \frac{t - t_u}{z} + (\tau + 2t_u) \ln \frac{\tau + 2t_u}{z} \right] - bzt \right), \quad (14)$$

где

$$z = l^2 / D_S.$$

Нетрудно видеть, что $v_N(t, \tau)$ имеет максимум, соответствующий максимуму сигнала ЯСЭ, причем положение этого максимума t_e определяется выражением

$$\ln \frac{(t_e - \tau - 3t_u)(t_e - \tau - t_u)}{z(t_e - t_u)} = -1 - 3/2 \left(\frac{k_F D}{v_F} \right)^2 = -\beta \quad (15)$$

или, поскольку $t_u \ll \tau < t_e$,

$$t_e = \tau + \frac{z}{2e^\beta} + \sqrt{\tau z e^{-\beta} + z^2 e^{-2\beta}}.$$

Таким образом, в рассматриваемой ситуации положение максимума сигнала эха может оказаться значительно смещенным относительно сигнала эха в чистых образцах, где $t_e = 2\tau$.

Предложенные методы расчета не позволяют получить аналитическое выражение для $v_N(t, \tau)$ в интервале $l^2 > D_S \tau > 0$, поскольку здесь становится неприменимым диффузионное описание flip-flop переориентаций спинов. Однако здесь допустимо численное решение при тех или иных предположениях о характере корреляций электронов проводимости и характере переноса ядерной намагниченности. Таким образом, можно рассчитать на ЭВМ функцию $v_N(t, \tau)$, которая описывает смещение максимума сигнала эха и уменьшение его амплитуды. (Например, для пуассоновского характера изменения фазы спина во времени это сделано в [6]).

В предельном случае статического разброса частот (т.е. при $D_S = 0$) на примере слагаемого A в выражении (8) имеем

$$ql < 1 \quad A = -\frac{a}{2l^2} (t - \tau)^2, \quad (16)$$

$$ql > 1 \quad A = -b(t - \tau)^2. \quad (17)$$

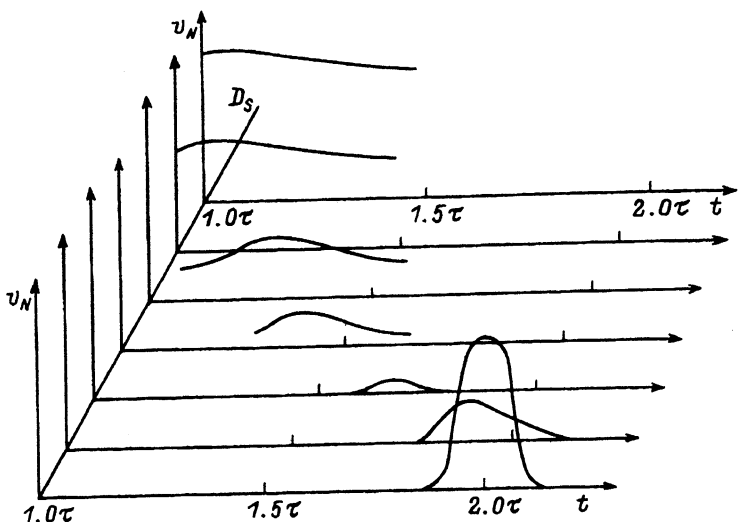


Рис. 2. Изменение отклика ядерной магнитной системы в неупорядоченном металле при варьировании коэффициента ядерной спиновой диффузии D_S .

Тогда для функции $v_N(t, \tau)$ вместо (14) получим

$$v_N(t, \tau) = \exp \left\{ - \left[\frac{a}{2l^2} + b \right] (t - 2\tau)^2 \right\}. \quad (18)$$

В данном случае система является ансамблем статистически независимых компонент (ядерных спинов, прецессирующих в неизменных во времени собственных локальных магнитных полях), и мы имеем эхо в момент времени $t = 2\tau$ (рис. 1) с гауссовой формой линии и дисперсией

$$\sigma^2 = 1/4 \left[\frac{a}{2l^2} + b \right]^{-1} \approx \left[\frac{24\pi^{3/2} D}{J\omega_e k_F} \right]^2. \quad (19)$$

Отметим характерную зависимость ширины функции распределения локальных полей (19) от внешнего магнитного поля: $\sigma \sim 1/H_0$. Наблюдение подобной зависимости свидетельствовало бы о том, что флуктуации найтовского сдвига являются главным источником разброса резонансных полей в неупорядоченном проводнике.

Поведение отклика системы для различных значений $l_S = \sqrt{D_S \tau}$ показано на рис. 2. Физическая картина процессов может быть описана следующим образом. В интервале $l_\varphi^2 > l_S > l^2$ спиновая диффузия не сглаживает длинноволновые ($\sim l_\varphi$) флуктуации сдвига Найта и поэтому сохраняется значительный фазовый разброс в целом в системе. С другой стороны, спиновая диффузия обеспечивает достаточно высокую скорость необратимой фазовой релаксации в областях образца с размерами порядка l_S [4,7], что приводит к смещению максимума сигнала эха (рис. 3). Это вызвано следующими причинами. Статический разброс локальных магнитных полей, обязанный своим возникновением флуктуациям сдвига Найта, приводит к большой ширине сигнала

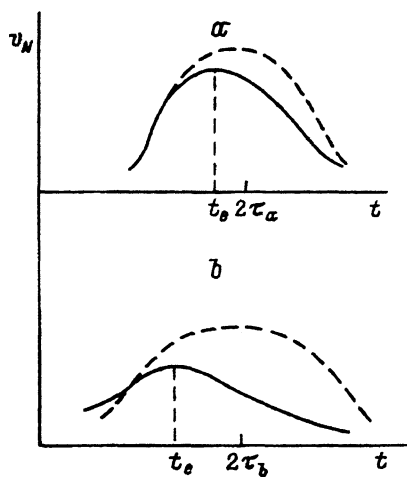


Рис. 3. Изменение формы и положения сигнала ядерного спинового эха в неупорядоченном металле при изменении l_S : $\tau_a < \tau_b$. Быстрая фазовая релаксация приводит к изменению формы сигнала от штриховой линии к сплошной.

эха. Наложение на этот отклик необратимой фазовой релаксации проявляется в асимметрии формы сигнала и сдвиге его максимума. При этом амплитуда сигнала оказывается очень малой.

Увеличение D_S , приводя к более быстрой потере своей фазы каждым ядерным спином, уменьшает фазовый разброс в системе ядерных спинов в целом. Это выражается в эффективном замедлении фазовой релаксации макроскопической намагниченности. К моменту времени воздействия на систему второго ВЧ импульса ($t = \tau$) макроскопическая поперечная намагниченность не исчезает полностью, что соответствует подъему левого крыла функции формы линии $v_N(t, \tau)$ и общему увеличению амплитуды сигнала (рис. 2). Таким образом, при увеличении D_S сигнал становится более пологим, а его максимум сдвигается в сторону малых времен. При $D_S \tau > l_\phi^2$ в системе окажутся сглаженными все возможные неоднородности локальных полей. Это выразится в том, что ядерные спины будут обладать единой для всех фазой и сигнал эха не будет формироваться.

При уменьшении D_S , начиная с некоторого момента ($D_S \tau / l^2 < 1$), в образце не происходит перераспределения намагниченности. Ядерные магнитные моменты начинают прецессировать в собственных магнитных полях без потери своей фазы. Сигнал эха становится более симметричным, момент достижения максимума сигнала приближается к 2τ , а амплитуда возрастает.

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование влияния мезоскопических флуктуаций спиновой восприимчивости электронов проводимости на процесс формирования сигналов ЯСЭ. Показано, что при медленной диффузии ($D_S \tau / l^2 < 1$) сигнал эха, обусловленный мелкомасштабными флуктуациями сдвига Найта, имеет гауссову форму с максимумом в $t = 2\tau$. Получено выражение для ширины сигнала эха (19), являющейся полушириной функции распределения резонансных частот в неупорядоченном проводнике. При быстрой диффузии ($D_S \tau / l^2 > 1$) главную роль в формировании сигнала эха играют неусредненные длинноволновые флуктуации сдвига Найта. Спиновая

диффузия и процессы релаксации намагниченности приводят к существенному уширению сигнала эха и его асимметрии.

Для экспериментального наблюдения рассчитанных в настоящей статье эффектов необходимо, чтобы коэффициент диффузии D_S изменялся в интервале от 10^{-11} до 10^{-13} см²/с при длине свободного пробега электронов порядка нескольких постоянных решетки.

Авторы выражают благодарность Г.Г.Халиуллину за полезное обсуждение результатов, полученных в работе.

Список литературы

- [1] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [2] Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976. 342 с.
- [3] Куркин М.И., Туров Е.А. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. М.: Наука, 1990. 446 с.
- [4] Azarov I.A., Vodop'yanov B.P. // Sol. St. Comm. 1992. V. 83. N 4. P. 307-309.
- [5] Альтшуллер Б.Л., Шкловский Б.И. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 220.
- [6] Kessel A.R., Zhikharev V.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 74. P. K35-K38.
- [7] Водопьянов Б.П., Жихарев В.А., Халиуллин Г.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 2. С. 77-9.

Казанский
физико-технический институт
КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
16 июля 1993 г.