

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХИМПУЛЬСНОГО ЭХА
В СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ С $I=3/2$

Г. Н. Абеляшев, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях, Н. А. Сергеев

Спектр ЯМР ядер со спином $I=3/2$ при наличии квадрупольного расщепления состоит из центральной линии на частоте ν_0 (спектроскопический переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) и двух квадрупольных спутников на частотах $\nu_0 \pm 2\nu_q$ (спектроскопические переходы $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), где ν_q — величина квадрупольного взаимодействия [1].

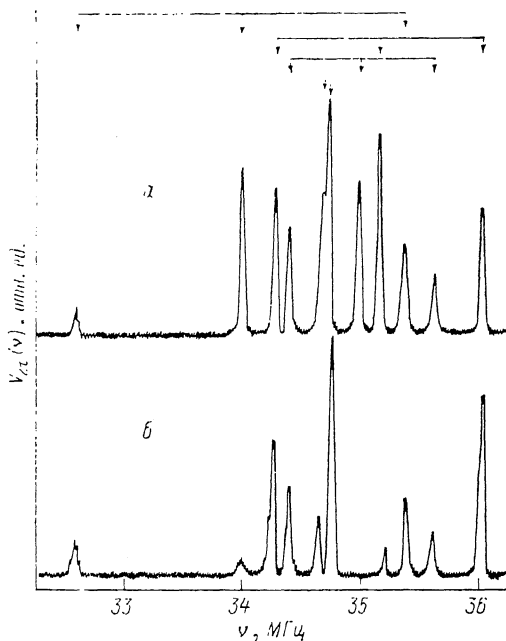


Рис. 1. Спектры ЯМР ядер ^{53}Cr в монокристалле CdCr_2Se_4 .

Стрелками указаны положения линий квадрупольных триплетов.

В [1-4] исследованы условия формирования сигналов спада свободной прецессии (ССП), возникающих после действия на ядерную спиновую систему с квадрупольными взаимодействиями одиночным радиочастотным (РЧ) импульсом длительностью t_u . При $\nu_1 \gg \nu_q$ (ν_1 — амплитуда РЧ поля в импульсе, выраженная в частотных единицах) максимуму амплитуды сигнала ССП соответствует импульс длительностью $t_u = \pi/2\omega_1$ ($\omega_1 = 2\pi\nu_1$) [2]. В случае селективного возбуждения ($\nu_1 \ll \nu_q$) оптимальная длительность РЧ импульса, формирующего максимальный сигнал ССП, равна $t_u = \pi/4\omega_1$ при совпадении частоты колебаний РЧ поля в импульсе с частотой ν_0 [1-4] и $t_u = \pi/2\sqrt{3}\omega_1$ при возбуждении квадрупольных спутников [4].

Исследование формы сигналов двухимпульсного эха в момент времени $t = 2\tau$ (τ — временной интервал между импульсами) при $\nu_{\text{РЧ}} = \nu_0$ проведено

в [5, 6]. Оказалось, что форма сигнала эха в общем случае определяется как магнитным, так и квадрупольным неоднородными уширениями спектральной линии. При настройке на центральный переход (случай $\nu_1 \ll \nu_q$) и длительности второго импульса $t_{u2} = \pi/\omega_1$ форма сигнала эха обусловлена только магнитным неоднородным уширением, а вклад квадрупольной неоднородности подавлен [5].

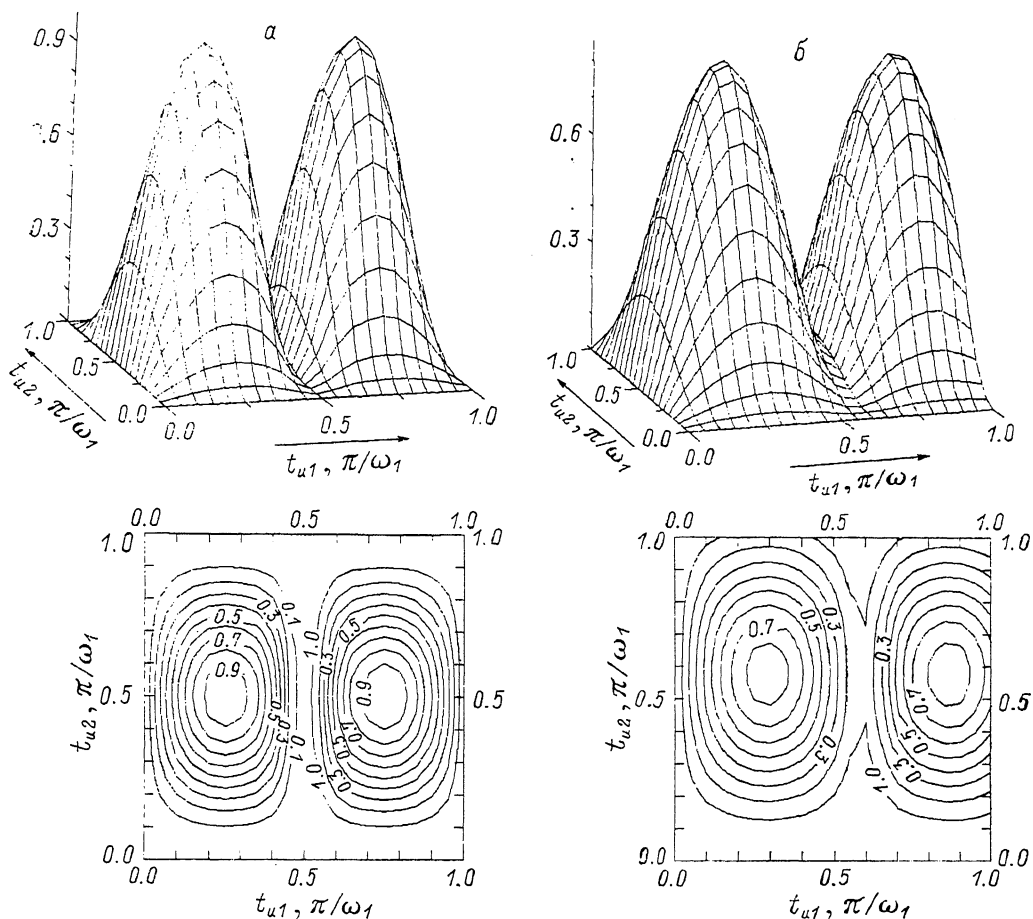


Рис. 2. Расчетная зависимость амплитуды сигнала эха в момент времени $t=2\tau$ от длительностей возбуждающих импульсов при настройке на центральный переход (а) и квадрупольный спутник (б).

Следует отметить, что в случае ЯМР квадрупольных ядер в магнетиках, несмотря на значительный коэффициент усиления РЧ поля, ситуация $\nu_1 \gg \nu_q$ является труднореализуемой вследствие больших значений ν_q (\sim МГц). Целью настоящей работы является исследование влияния расстройки между частотой заполнения РЧ импульсов и частотой ν_0 на формирование сигналов эха от квадрупольных ядер ($I=3/2$) при $t=2\tau$ в случае $\nu_1 \ll \nu_q$.

Эксперименты проводились на отдельном монокристалле ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 в магнитном поле 0.66 T при 77 K . Монокристалл имел форму пластинки толщиной 1.5 мм с ребром 6 мм . При вращении образца в магнитном поле вокруг оси $\langle 111 \rangle$, перпендикулярной плоскости пластинки,

можно было получить четыре хорошо разрешенных квадрупольных триплета, соответствующих четырем неэквивалентным B -позициям ионов Cr^{3+} в структуре шпинели.

Экспериментально наблюдались сигналы эха в моменты времени $t=2\tau$ и $t=4\tau$. Эхо при 4τ было использовано с целью контроля амплитуды РЧ поля на ядре, поскольку это эхо максимально, когда $\nu_1 \approx \nu_q$ [7]. Для исключения влияния амплитуды РЧ поля на ширину спектра ЯМР и реализации условия $\nu_1 \ll \nu_q$ настройка на сигнал эха при $t=4\tau$ производилась для триплета с минимальным квадрупольным расщеплением.

Экспериментальные спектры ЯМР $V_{2\tau}(\nu)$, полученные путем регистрации частотной зависимости амплитуды эха при $t=2\tau$, приведены на рис. 1. Из рис. 1, а следует, что при $\nu_1 \ll \nu_q$ и $t_{u1} \approx t_{u2}/2$ спектр $V_{2\tau}(\nu)$ достаточно хорошо воспроизводит как квадрупольные сателлиты, так и спектральные линии, соответствующие центральным переходам. В то же время при $\nu_1 \ll \nu_q$ и $t_{u1} = (1.7 \pm 0.2) t_{u2}$, как видно из рис. 1, б, в спектре ЯМР $V_{2\tau}(\nu)$ спектральные линии, соответствующие центральным переходам всех квадрупольных триплетов, сильно подавлены.

Для объяснения экспериментальных результатов нами были проведены численные расчеты зависимости амплитуды сигнала эха при $t=2\tau$ от t_{u1} и t_{u2} для случая селективного возбуждения центрального перехода и квадрупольных сателлитов. При расчетах рассматривалась эволюция только пары спиновых состояний, соответствующих возбуждаемому спектроскопическому переходу.

Результаты расчета представлены на рис. 2. Из этого рисунка следует, что амплитуда эха является периодической функцией от t_{u1} и t_{u2} с периодами по t_{u1} , равными $\pi/2\omega_1$ и $\pi/\sqrt{3}\omega_1$ для центрального перехода и квадрупольного сателлита соответственно. Максимум эха для центрального перехода и сателлита достигается при $t_{u2} \approx 2t_{u1}$.

Из результатов расчета следует также, что при $\nu_1 \ll \nu_q$ и $t_{u1} = \pi/\omega_1$, $t_{u2} = \pi/1.7\omega_1$ сигнал эха формируется только для квадрупольных сателлитов, в то время как эхо на частоте центрального перехода сильно подавлено.

Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментом и могут быть использованы при интерпретации сложных многокомпонентных спектров ЯМР квадрупольных ядер со спином $I=3/2$ в магнетиках.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. М., 1963. 551 с.
- [2] Pandey L., Hunhes D. G. // J. of Mol. Structure. 1983. V. 111. P. 91—96.
- [3] Fenzke O., Freude D., Frohlich T., Haase J. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. № 1, 2. P. 171—175.
- [4] Man P. P., Klinowski J., Trokiner A., Zanni H., Papon P. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 151. № 1, 2. P. 143—150.
- [5] Butterworth J. // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 86. P. 297—304.
- [6] Sobral R. R., Da Silva X. A., Guimaraes A. P. // J. Magn. Res. 1987. V. 75. P. 26—38.
- [7] Абеяшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 227.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступило в Редакцию
31 июля 1991 г.