Долгоживущий сигнал индукции в антиферромагнетиках с динамическим сдвигом частоты ЯМР

© В.С. Рухлов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: rukhlov@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 1998 г.)

Исследованы проявления сингулярностей частотного распределения, возникающих при импульсном РЧ-возбуждении акустической ЯМР-моды. Найдены условия наблюдения степенного распада однородной прецессии. Предсказан эффект подавления макронеоднородного уширения. Обсуждена возможность измерения скорости ядерной спин-спиновой релаксации по долгоживущей компоненте сигнала индукции.

1. Ряд проблем импульсного ЯМР в слабоанизотропных антиферромагнетиках связан с перестройкой неоднородно уширенного спектра акустической ЯМР-моды смешанных колебаний электронных и ядерных спинов [1]. Зависимость спектра от уровня возбуждения обусловлена динамическим сдвигом частоты (ДСЧ) ЯМР [2,3], который определяет существенно нелинейную природу спиновой динамики и играет ключевую роль в механизмах формирования частотно-модулированного (ЧМ) эха [4]. Однако возможность получения надежной информации о кинетических свойствах спиновой системы с помощью ЧМ-эха в условиях сильной нелинейности не имеет достаточного теоретического обоснования. Возникающие здесь вопросы имеют общий характер для нелинейных спиновых систем при больших отклонениях от равновесия и активно изучаются также в экспериментах по ядерному спиновому эху в твердом ^{3}He [5,6].

В данной статье впервые рассматривается одно из основных следствий неизохронности прецессии во время действия РЧ-импульса, которое заключается в появлении сингулярностей возмущенного частотного распределения, а именно точек с бесконечно большой плотностью изохромат. Важность этого вопроса обусловлена тем, что положение и природа сингулярностей в значительной мере определяют как спектральный состав, так и скорость затухания отклика.

В отличие от [3] здесь изучается существенно нелинейная ситуация, в которой изменения резонансных частот ЯМР сравнимы с величиной начальных отстроек. Основное внимание уделяется возникновению первичной особенности возмущенного распределения в простейшем случае одноимпульсного РЧ-возбуждения.

2. Воспользуемся двухподрешеточной моделью легкоплоскостного антиферромагнетика и рассмотрим случай поперечной накачки, в котором реализуются максимальные значения коэффициента усиления $\eta = |\mathbf{H}_n|/|\mathbf{H}|$, где $\mathbf{H_n}$ — сверхтонкое поле на ядре. При этом постоянное магнитное поле $\mathbf{H}$, определяющее равновесную ориентацию магнитных моментов подрешеток, и перпендикулярное ему РЧ-поле $\mathbf{H}_1(t) = 2\mathbf{h}\cos\Omega t$ с амплитудой $2|\mathbf{h}| \ll |\mathbf{H}|$ и частотой $\Omega = 2\pi\nu$ лежат в плоскости с малой магнитной анизотропией.

Уравнения, описывающие прецессию ядерной намагниченности m подрешетки с учетом сул-накамуровского взаимодействия [7,8], особенно просто выглядят в связанной с подрешеткой вращающейся системе координат [3]

$$\begin{cases} m_x = -[\Delta\Omega + \Omega_p m_z/m_0]m_y - m_x/T_2, \\ m_y = [\Delta\Omega + \Omega_p m_z/m_0]m_x + \Omega_1 m_z - m_x/T_2, \\ m_z = -\Omega_1 m_y - (m_z - m_0)/T_1, \end{cases} \quad (1)$$

где $\Delta\Omega = 2\pi\Delta\nu = \Omega - \Omega_n^0$ — отстройка относительно несмещенной частоты ЯМР $\Omega_n^0 \approx \gamma|\mathbf{H}_n|$, $\Omega_p = 2\pi\nu_p$ — равновесная величина ДСЧ, $T_{1,2}$ — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно. Ось $\mathbf{Z}$ направлена вдоль равновесной намагниченности $\mathbf{m_0}$ ($m_0 = |\mathbf{m_0}|$) ядерной подрешетки, а ось $\mathbf{X}$ — вдоль резонансной циркулярно поляризованной компоненты усиленного РЧ-поля на ядре, амплитуда которого в частотных единицах равна $\Omega_1 = 2\pi\nu_1 = \gamma\eta|\mathbf{h}|$, где γ — ядерное гиромагнитное отношение.

В реальных образцах линия ЯМР неоднородно уширена и имеет гауссову форму. Считается, что основной вклад в неоднородную ширину линии $\delta\Omega = 2\pi\delta\tilde{\nu}$ вносит разброс $\delta\Omega_p = 2\pi\delta\nu_p = \Omega_p - \Omega_p^0$ значений Ω_p на расстояниях, существенно превышающих радиус r_{SN} сул-накамуровского взаимодействия [1]. Среднее по образцу значение ДСЧ $\Omega_p^0 = 2\pi\nu_p^0 = \langle\Omega_p\rangle$ определяет смещенную частоту ЯМР $\Omega_n^0 - \Omega_p^0$.

3. Ограничим длительность РЧ-импульса t_p условием применимости консервативного приближения $t_p \ll T_{1,2}$. Тогда уравнения (1) сводятся к уравнению для нелинейного осциллятора [9]. С учетом макронеоднородного уширения спиновая система во время действия такого импульса представляет собой ансамбль невзаимодействующих нелинейных осцилляторов с различными резонансными частотами.

Перейдем в (1) к безразмерным переменным: динамической отстройке $\zeta = (\nu_p m_z/m_0 + \Delta\nu)3|\Delta\nu\nu_1^2|^{1/3}$, поперечным компонентам намагниченности $\zeta^{x,y} = (\nu_p/3|\Delta\nu^2\nu_1|^{1/3})(m_{x,y}/m_0)$, длительности импульса $\tau_p = 3|\Delta\Omega\Omega_1^2|^{1/3}t_p$. Решение системы (1) в консервативном приближении хорошо известно [9]. Ориентируясь на обычные экспериментальные условия [4,10,11], ограничимся его исследованием в нулевом приближении по малому параметру

$$(\nu_1/\Delta\nu)^{2/3} \ll 1, \tag{2}$$

и рассмотрим равновесные начальные отстройки $\zeta_0 = (\nu_p + \Delta\nu)/3|\Delta\nu\nu_1^2|^{1/3}$, лежащие слева от сепаратрисного значения $\zeta_s = 2^{-2/3}$. В области $\zeta_0 < \zeta_s$ достигаются максимальные амплитуды $\varkappa_r(\zeta_0) = -(2/3) \times [\varkappa_+(\zeta_0) + \varkappa_-(\zeta_0)]^2$ отклонений ζ от их равновесных значений ζ_0, где $\varkappa_\pm(\zeta_0) = [1/2 \pm (1/4 - \zeta_0^3)^{1/2}]^{1/3}$.

Приближенное решение $\zeta(\zeta_0, \tau_p)$ представляет собой однопараметрическое семейство отображений [12] равновесных отстроек ζ_0 в возмущенные ζ. Модуляция распределения возмущенных резонансных частот при формировании одноимпульсного ЧМ-эха [10,11] обусловлена их сгущением на сжимающих, $|\partial\zeta(\zeta_0, \tau_p)/\partial\zeta_0| < 1$, и разрежением на растягивающих, $|\partial\zeta(\zeta_0, \tau_p)/\partial\zeta_0| > 1$, участках отображения.

Ясно, что, когда ширина сжимающих участков сравнима с равновесной шириной линии, существует возможность подавления макронеоднородного уширения. Причем наиболее эффективное подавление достигается при совпадении отстройки от центра равновесной линии ЯМР $\zeta_0^0 = \langle\zeta_0\rangle$ с критическими точками функции $\zeta(\zeta_0, \tau)$, в которых зануляется максимальное число ее первых производных по ζ_0.

Первая вырожденная критическая точка ζ_{03}^*, в которой одновременно обращаются в нуль две первые производные, появляется в области малых отстроек при достижении порогового значения $\tau_p = \tau_p^*$. Чтобы найти τ_p^*, оказывается достаточно исследовать приближенное решение в окрестности точки поворота $\zeta_r(\zeta_0) = \zeta_0 - \varkappa_r(\zeta_0)$ осциллятора. Для равновесных начальных условий $m_{x,y} = 0$, $m_z = m_0$ оно имеет вид

$$\zeta(\zeta_0, \tau_p) = \zeta_r(\zeta_0) - \Big\{\zeta_r(\zeta_0)[\zeta_r^2(\zeta_0) - \zeta_0^2] + 8/27\Big\} \times [\tau_p - \theta(\zeta_0)]^2,$$

где длительность РЧ-импульса τ_p близка к полупериоду колебаний нелинейного осциллятора $\theta(\zeta_0) \cong 7.286 \times (1 + 0.615\zeta_0 + 0.250\zeta_0^3)$.

4. Из условия обращения в нуль двух первых производных $\zeta(\zeta_0, \tau_p)$ находим $\zeta_{03}^* \cong -0.210$ и $\tau_p^* = \theta(\zeta_{03}^*) \cong 6.312$. После РЧ-импульса с параметрами $\zeta_0^0 = \zeta_{03}^*$, $\tau_p = \tau_p^*$ возмущенные отстройки равны $\zeta_3(\zeta_0, \tau_p^*) = \zeta(\zeta_0^* + \delta\zeta_0, \tau_p^*) \cong \zeta_3^* + \delta\zeta_3$. Критическое значение $\zeta_3^* = \zeta(\zeta_{03}^*, \tau_p^*) \cong 0.630$ является центром распределения возмущенных резонансных отстроек ζ_3, разброс которых $\delta\zeta_3 \equiv \zeta_3 - \zeta_3^*$ связан с разбросом равновесных значений ДСЧ $\delta\zeta_0 \equiv \zeta_0 - \zeta_0^0 = \delta\nu_p/3|\Delta\nu\nu_1^2|^{1/3}$ соотношением $\delta\zeta_3 = C_3\delta\zeta_0^3$, где $C_3 \cong 1.86$.

Плотность распределения возмущенных отстроек после импульсного возбуждения в вырожденной критической точке оказывается расходящейся, и для гауссовой формы невозмущенной линии ЯМР имеет вид

$$g(\delta\zeta_3) = (1/3\sqrt{2\pi}\sigma_0 C_3^{1/3}) \exp(-\delta\zeta_3^{2/3}/2C_3^{2/3}\sigma_0^2)\delta\zeta_3^{-2/3}.$$

Из сравнения равновесного $\sigma_0 = \langle\delta\zeta_0^2\rangle^{1/2} = \delta\tilde{\nu}/6\sqrt{2\ln 2}|\Delta\nu\nu_1^2|^{1/3}$ и возмущенного $\sigma = \langle\delta\zeta^2\rangle^{1/2} = \sqrt{15}C_3\sigma_0^3$ среднеквадратичных значений разброса отстроек следует, что для эффективного подавления уширения должно выполняться неравенство

$$\delta\tilde{\nu}/|\Delta\nu| \leqslant (\nu_1/\Delta\nu)^{2/3} \ll 1. \tag{3}$$

Оценки на основе данных работы [4] показывают, что разброс частот может быть сделан существенно меньше однородной ширины линии.

Распад сигнала индукции за счет возмущенной неоднородности будем описывать в резонансном приближении с помощью усредненной по ансамблю циркулярно поляризованной компоненты безразмерной намагниченности $\langle\zeta^+(\tau_f)\rangle = \langle\zeta_x(\tau_f) + i\zeta_y(\tau_f)\rangle$, где τ_f — безразмерное время, отсчитываемое от момента выключения импульса. Опуская детали вычислений заметим только, что в пренебрежении диссипацией она выражается через быстроосциллирующие интегралы [12].

Главное следствие степенной расходимости возмущенного распределения заключается в появлении долгоживущей компоненты сигнала индукции (СИ), распад которой описывается степенной асимптотикой

$$|\langle\zeta_3^+(\tau_f)\rangle| \simeq \frac{3^{1/2}\Gamma(1/3)}{2(2\pi)^{1/2}\sigma_0 C_3^{1/3}}[(\zeta_3^*)^2 - (\zeta_{03}^*)^2]\tau_f^{-1/3}.$$

При таком характере распада доминирующим фактором затухания долгоживущей компоненты на временах $\sim T_2$ становится блоховская релаксация. Поэтому для наблюдения степенного закона необходимо, чтобы время выхода на асимптотику было меньше времени спин-спиновой релаксации. С учетом того, что $|\Delta\nu| \simeq \nu_p^0$, это условие выражается неравенством

$$((\nu_1^2\nu_p^0)^{1/3}/\delta\tilde{\nu})^2 < T_2\delta\tilde{\nu}/3, \tag{4}$$

ограничивающим амплитуду импульса сверху. При выполнении условия (3) скорость затухания СИ практически полностью определяется спин-спиновой релаксацией и степенной участок не наблюдается.

5. При $\tau_p > \tau_p^*$ вырожденная критическая точка ζ_{03}^* расщепляется на две невырожденные $\zeta_{0+}^*(\Delta\tau_p)$ и $\zeta_{0-}^*(\Delta\tau_p)$, где $\Delta\tau_p = \tau_p - \tau_p^*$. Для $0 < \Delta\tau_p \leqslant 1$ их положение описывается формулой

$$\zeta_{0\pm}^*(\Delta\tau_p) \simeq \zeta_{03}^* \pm 0.26\sqrt{\Delta\tau_p} + 0.12\Delta\tau_p.$$

Аналогично предыдущему показывается, что при критических значениях отстройки РЧ-импульса от центра равновесной линии ЯМР, $\zeta_0^0 = \zeta_{0\pm}^*(\Delta\tau_p)$, возмущенное распределение имеет асимметричные корневые особенности в точках $\zeta_\pm^*(\Delta\tau_p) = \zeta[\zeta_{0\pm}^*(\Delta\tau_p), \tau_p^* + \Delta\tau_p]$. Им соответствуют долгоживущие компоненты СИ, распадающиеся по закону

$$|\langle\zeta_{\pm}^{+}(\tau_f)\rangle| \sim \tau_f^{-1/2}.$$

6. Особый интерес для эксперимента представляет зависимость частот $\zeta_{\pm}^{*}(\Delta\tau_p)$ долгоживущих гармоник в СИ от продолжительности импульса. Ее график представляет собой каустику однопараметрического семейства функций $\zeta(\zeta_0, \tau_p)$ [12,13], которая вблизи точки возврата ζ_3^*, τ_p^* описывается полукубической параболой

$$(\zeta^* - \zeta_3^*)^2 \simeq 3.8 \cdot 10^{-3}(\tau_p - \tau_p^*)^3.$$

Заметим, что проведенный анализ в математическом отношении эквивалентен построениям теории катастроф, используемым при анализе диффракционных каустик в оптике [12,13]. В данном случае поверхность возмущенных отстроек $\zeta(\zeta_0, \tau_p)$ вблизи каустики и ее точки возврата дает нормальную форму катастроф складки и сборки соответственно.

7. Условие появления особенностей при больших отстройках, $|\zeta_0^0| > 1$, имеем вид $\tau_p \cong 27(\zeta_0^0)^2$ и является более жестким. Для наблюдения долгоживущего СИ в этой области требуется на 3–4 порядка большая мощность РЧ-импульса, чем при малых отстройках. Поэтому здесь такая возможность не обсуждается.

Не затрагивается также вопрос о возможных релаксационных проявлениях сингулярностей возмущенного частотного распределения. Проведенное выше рассмотрение опирается только на тот экспериментальный факт, что даже при достаточно сильном импульсном возбуждении сохраняется приближенно экспоненциальный характер затухания сигнала за счет спин-спиновой релаксации, хотя значения T_2 могут изменяться [4].

8. К сожалению, опубликованных экспериментальных данных недостаточно для надежной проверки приведенных здесь результатов. Наиболее близки к предмету данной статьи исследования фурье-спектра РЧ-отклика методом параметрического эха [11]. Однако они проводились только при значениях τ_p, меньших порогового τ_p^*, когда роль нелинейности мала. Но тем не менее результаты, полученные в [11] при нулевой отстройке $\zeta_0^0 = 0$, отражают, на наш взгляд, тенденцию к сужению возмущенного спектра с ростом τ_p.

Наиболее убедительным подтверждением полученных теоретических выводов было бы экспериментальное наблюдение степенных участков в спаде СИ, и в частности зависимости $t_f^{-1/3}$. С учетом результатов проведенного анализа и экспериментальных возможностей [4,10,11] представляется удобным использовать для этой цели импульсы, параметры которых близки к значениям $\Delta\nu + \nu_p^0 = -0.21\delta\tilde{\nu}$, $\nu_1 = (\delta\tilde{\nu}/3)^{3/2}\nu_p^{-1/2}$ и $t_p = 1/\delta\tilde{\nu}$. Кроме того, поскольку степенная асимптотика маскируется спин-спиновой релаксацией, то необходимы образцы с максимальными T_2.

Оптимальные параметры РЧ-импульсов для измерения T_2, как следует из (3), должны быть близки к значениям $\nu_1 = \delta\tilde{\nu}^{3/2}\nu_p^{-1/2}$, $t_p = 1/3\delta\tilde{\nu}$ и $\Delta\nu + \nu_p^0 = -0.63\delta\tilde{\nu}$. С точки зрения измерений частот долгоживущих гармоник наиболее информативным должен быть "хвост" СИ на временах $t_f \geqslant T_2$.

9. Общий вывод заключается в том, что источником информации о спиновой релаксации при существенно нелинейных режимах возбуждения могут служить долгоживущие компоненты СИ- и ЧМ-эха. Долгоживущий СИ должен наблюдаться в области малых отстроек, где отсутствует одноимпульсное ЧМ-эхо [4]. Поэтому его использование может существенно увеличить аналитические возможности импульсного метода в нелинейном ЯМР. Механизм формирования долгоживущего СИ так же универсален, как и механизм формирования эха за счет ангармонизма [14], а необходимые для его наблюдения условия не выходят за рамки известных экспериментов [4,10,11].

В заключение автор выражает благодарность Г.Б. Тейтельбауму, Н.К. Соловарову и В.Н. Лисину за полезные обсуждения.

Список литературы

[1] А.С. Боровик-Романов, Ю.М. Буньков, Б.С. Думеш, М.И. Куркин, М.П. Петров, В.П. Чекмарев. УФН **142**, *4*, 537 (1984).
[2] P.G. de Gennes, P.A. Pincus, F. Hartman-Boutron, M. Winter. Phys. Rev. **129**, *3*, 1105, (1963).
[3] М.И. Куркин, Е.А. Туров. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. Наука, М. (1990). 248 с.
[4] Ю.М. Буньков, Б.С. Думеш. ЖЭТФ **68**, *3*, 1161 (1975).
[5] G. Deville, M. Bernier, J.M. Delrieux. Phys. Rev. **B19**, *11*, 5666 (1979).
[6] T. Matsushita, R. Nomura, H.H. Hensley, H. Shida, T. Mizusaki. J. Low. Temp. Phys. **105**, *1/2*, 67 (1996).
[7] H. Suhl. Phys. Rev. **109**, *2*, 606 (1958).
[8] T. Nakamura. Prog. Theor. Phys. **20**, *2*, 542 (1958).
[9] Е.А. Туров, М.И. Куркин, В.В. Николаев. ЖЭТФ **64**, *1*, 283 (1973).
[10] В.П. Чекмарев, М.П. Петров. ЖЭТФ **71**, *1*, 377 (1976).
[11] Ю.М. Буньков, С.О. Гладков. ЖЭТФ **73**, *6*, 2181 (1977).
[12] В.И. Арнольд. Теория катастроф. Наука, М. (1990). 128 с.
[13] Р. Гилмор. Прикладная теория катастроф. Мир, М. (1984). Т. 1. 350 с.
[14] R.M. Gould. Am. J. Phys. **37**, *6*, 585 (1969).