

## ТРЕХИМПУЛЬСНЫЕ МНОГОКВАНТОВЫЕ СИГНАЛЫ СПИНОВОГО ЭХА ОТ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ

*В. Н. Бержанский\*, А. И. Горбованов, С. Н. Полулях*

*Симферопольский государственный университет  
330007, Симферополь, Украина*

Поступила в редакцию 25 июня 1998 г.

Проведен теоретический анализ формирования импульсных откликов ЯМР в квадрупольной спиновой системе, для которой неоднородное уширение спектральной линии обусловлено как магнитными, так и электрическими квадрупольными взаимодействиями. Получены теоретические выражения для моментов формирования многоквантовых сигналов эха в случае трех возбуждающих импульсов. Впервые экспериментально обнаружены многоквантовые сигналы спинового эха от ядер меди в ферромагнитном сульфохромите меди как при двухимпульсном, так и при трехимпульсном возбуждениях. Получено совпадение расчетных и экспериментально наблюдаемых моментов формирования сигналов эха.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные сверхтонкие взаимодействия между электронной и ядерной спиновыми подсистемами в магнитоупорядоченных веществах приводят к появлению на ядрах локальных магнитных полей, определяющих частоты ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1]. Кроме того, ЯМР в магнитоупорядоченных веществах характеризуется естественным неоднородным уширением спектральной линии, благодаря чему основным методом экспериментальной ЯМР-спектроскопии является метод спинового эха [1–3]. В случае магнитного резонанса ядер со спином  $I > 1/2$  электрические квадрупольные взаимодействия приводят как к появлению дополнительных спектральных линий — квадрупольных сателлитов, так и к формированию многоквантовых сигналов эха [2, 4].

Моменты формирования многоквантовых сигналов эха от квадрупольных ядер в магнитоупорядоченных веществах хорошо известны для случая двух возбуждающих импульсов [5–8]. С другой стороны, для возбуждения сигналов эха в неоднородно уширенных спиновых системах широко используются трехимпульсные возбуждающие последовательности [2, 3]. Трехимпульсные сигналы эха используются, в частности, для исследования процессов магнитной релаксации.

Целью настоящей работы является теоретический анализ моментов формирования многоквантовых откликов квадрупольной спиновой системы при трехимпульсном воздействии. Для экспериментальной проверки теоретических результатов использованы многоквантовые сигналы эха от ядер  $^{63}\text{Cu}$  в ферромагнетике  $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$  при температуре  $T = 77$  К.

\* E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

## 2. ТЕОРИЯ

Теоретический анализ моментов формирования трехимпульсных сигналов эха будем проводить в рамках подхода, развитого для случая двух возбуждающих импульсов [4–7]. Неоднородно уширенную спектральную линию представим в виде набора изохроматических групп спинов. Гамильтониан изохроматической группы спинов во вращающейся системе координат представим в виде

$$H = -\hbar\Delta\omega I_z + \hbar\omega_q \left( I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right). \quad (1)$$

Здесь  $I_z$  — оператор проекции спина  $I$  частицы на ось квантования  $z$ . Каждая изохроматическая группа спинов характеризуется своей расстройкой  $\Delta\omega$  и своей величиной квадрупольного расщепления  $\omega_q$  спектра ЯМР.

Во время действия возбуждающих импульсов гамильтониан спиновой системы  $H_1$  включает в себя гамильтониан (1) и член, описывающий взаимодействие спиновой системы с переменным магнитным полем:

$$H_1 = H + \hbar\omega_1 I_x, \quad (2)$$

где  $\omega_1$  — амплитуда переменного магнитного поля, выраженная в единицах частоты.

Используя метод оператора матрицы плотности [2, 4–7], для поперечной компоненты ядерной намагниченности  $M_+ = M_x + iM_y$  в момент времени  $t$  получаем

$$M_+(t) = \sum_{\substack{m, m_1, m_2 \\ m_3, m_4}} V \left\{ \exp \left[ -\frac{it}{\hbar} (E_m - E_{m+1}) - \frac{i\tau_{23}}{\hbar} (E_{m_1} - E_{m_4}) \right] \times \right. \\ \left. \times \exp \left[ -\frac{i\tau_{12}}{\hbar} (E_{m_2} - E_{m_3}) \right] \right\}. \quad (3)$$

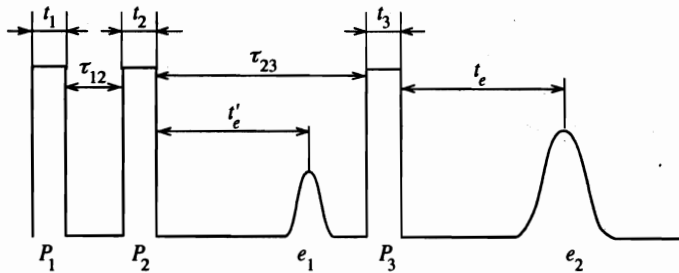
Здесь время  $t$  отсчитывается с момента окончания третьего возбуждающего импульса,  $\tau_{12}$  — временной интервал между первым и вторым возбуждающими импульсами,  $\tau_{23}$  — временной интервал между вторым и третьим возбуждающими импульсами (рис. 1),  $E_{m'} = \langle m' | H | m' \rangle$  — собственное значение гамильтониана (1) в состоянии с магнитным квантовым числом  $m'$ . Каждое из слагаемых в выражении (3) описывает сигнал эха в том случае, когда показатель экспоненты обращается в нуль при любых значениях  $\Delta\omega$  и  $\omega_q$ . Такая ситуация возможна при различных значениях магнитных квантовых чисел  $m, m_1, m_2, m_3$  и  $m_4$ . Амплитуда  $V$  соответствующего сигнала эха есть

$$V = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R_3 | m_1 \rangle \langle m_1 | R_2 | m_2 \rangle \times \\ \times \langle m_2 | R_1 I_z R_1^{-1} | m_3 \rangle \langle m_3 | R_2^{-1} | m_4 \rangle \langle m_4 | R_3^{-1} | m+1 \rangle, \quad (4)$$

где  $R_j^{\pm 1} = \exp(\mp it_j H_1 / \hbar)$  — операторы, описывающие воздействие  $j$ -го возбуждающего импульса,  $t_j$  — длительность импульса.

Полагая длительности возбуждающих импульсов малыми по сравнению с длительностями временных интервалов  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$ , из условия равенства нулю показателя экспоненты в выражении (3) для момента формирования сигнала эха получаем

$$t_e = \tau_{12} \frac{-\Delta\omega(m_2 - m_3) + \omega_q(m_2^2 - m_3^2)}{-\Delta\omega + \omega_q(2m+1)} + \tau_{23} \frac{-\Delta\omega(m_1 - m_4) + \omega_q(m_1^2 - m_4^2)}{-\Delta\omega + \omega_q(2m+1)}. \quad (5)$$



**Рис. 1.** Временная диаграмма формирования трехимпульсного сигнала эха:  $t_j$  — длительность  $j$ -го возбуждающего импульса;  $P_1, P_2, P_3$  — возбуждающие импульсы;  $e_1$  — двухимпульсное эхо;  $e_2$  — трехимпульсное эхо

Выражение (5) описывает момент формирования сигнала эха в том случае, когда  $t_e$  не зависит от  $\Delta\omega$  и  $\omega_q$ . Под многоквантовыми сигналами эха будем понимать такие отклики спиновой системы, для которых выполняется, по крайней мере, одно из условий: либо  $|m_2 - m_3| > 1$ , либо  $|m_1 - m_4| > 1$ . Если выполняется первое условие, то многоквантовая когерентность формируется на временном интервале  $\tau_{12}$ . При выполнении второго условия многоквантовая когерентность формируется на временном интервале  $\tau_{23}$ . Обычные сигналы трехимпульсного эха формируются в том случае, когда магнитные квантовые числа удовлетворяют условию

$$m = m_1 = m_2 = m_3 - 1 = m_4 - 1. \tag{6}$$

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводились на импульсном некогерентном спектрометре ЯМР. Исследовались сигналы ЯМР от ядер  $^{63}\text{Cu}$  в поликристаллическом ферромагнетике  $\text{CuCr}_{1.98}\text{Sb}_{0.02}\text{S}_4$  при температуре  $T = 77$  К. В двухимпульсном отклике, наряду с обычным сигналом эха, формирующимся в момент времени  $t'_e = \tau$ , обнаружено многоквантовое эхо, формирующееся в момент времени  $t'_e = 3\tau$  ( $\tau$  — временной интервал между возбуждающими импульсами, время  $t'_e$  отсчитывается от момента окончания действия второго возбуждающего импульса). Максимум амплитуды сигнала эха при  $t'_e = 3\tau$  наблюдался вблизи частоты 100.7 МГц при длительностях первого и второго возбуждающих импульсов соответственно 5 и 3 мкс и амплитуде радиочастотных импульсов  $U = 220 \pm 20$  В.

Ядро  $^{63}\text{Cu}$  является квадрупольным ядром со спином  $I = 3/2$ . Расчетные моменты появления трехимпульсных сигналов эха  $t_e$ , полученные из выражения (5) для случая  $I = 3/2$ , приведены в таблице только для случая многоквантовых сигналов. Все сигналы эха разделены на три группы. К первой группе отнесены сигналы, для которых многоквантовая когерентность формируется на временном интервале  $\tau_{12}$  (сигналы № 1–4 в таблице). Вторая группа — сигналы, для которых многоквантовая когерентность формируется на временном интервале  $\tau_{23}$  (сигналы № 5–8). Третья группа соответствует сигналам эха с многоквантовой когерентностью на обоих временных интервалах,  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$  (сигналы № 9–11). Выражение (5) описывает появление многоквантового сигнала эха в момент времени  $t_e = 3\tau_{12}$  при любом, из четырех возможных, значении магнит-

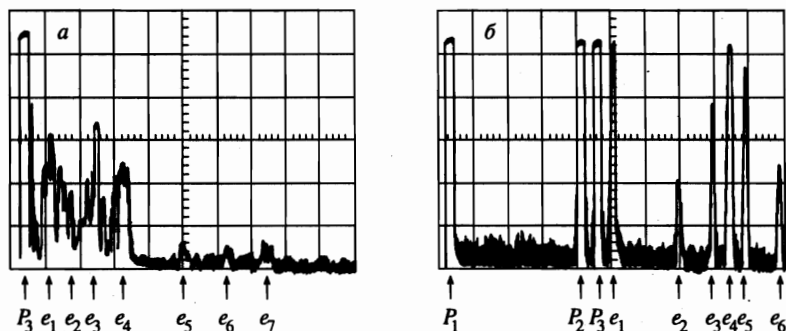
ного квантового числа  $m_1$ . Момент формирования эха  $t_e = 3\tau_{23}$  реализуется при любом возможном значении магнитного квантового числа  $m_2$ .

### Моменты формирования трехимпульсных многоквантовых сигналов эха

Теория						Эксперимент						
№	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$t_e$	$t_1$ , МКС	$t_2$ , МКС	$t_3$ , МКС	$\tau_{12}$ , МКС	$\tau_{23}$ , МКС	$t_e$ , МКС	$U$ , В
1	любое	3/2	-3/2	$m_1$	$3\tau_{12}$	5	3	5	50	75	150	$220 \pm 10$
2	-1/2	3/2	-3/2	1/2	$3\tau_{12} - \tau_{23}$	5	3	5	50	10	140	$220 \pm 10$
3	1/2	3/2	-3/2	-1/2	$\tau_{23} + 3\tau_{12}$	5	2	5	15	45	90	$220 \pm 10$
4	1/2	-3/2	3/2	-1/2	$\tau_{23} - 3\tau_{12}$	5	3	5	10	110	80	$220 \pm 10$
5	3/2	любое	$m_2$	-3/2	$3\tau_{23}$	5	2	5	15	45	135	$220 \pm 10$
6	3/2	-1/2	1/2	-3/2	$3\tau_{23} - \tau_{12}$	1	1.1	1	49	75	175	$600 \pm 10$
7	3/2	1/2	-1/2	-3/2	$3\tau_{23} + \tau_{12}$	1	0.9	1	10	55	175	$500 \pm 10$
8	-3/2	1/2	-1/2	3/2	$\tau_{12} - 3\tau_{23}$	1	1.1	1	90	10	60	$600 \pm 10$
9	3/2	3/2	-3/2	-3/2	$3\tau_{12} + 3\tau_{23}$	5	1	5	10	55	190	$220 \pm 10$
10	-3/2	3/2	-3/2	3/2	$3\tau_{12} - 3\tau_{23}$	5	5	3	80	35	135	$220 \pm 10$
11	3/2	-3/2	3/2	-3/2	$3\tau_{23} - 3\tau_{12}$	5	5	5	12	85	220	$220 \pm 10$

Для проведения экспериментов использовались трехимпульсные последовательности, в которых длительности, по крайней мере, двух импульсов были одинаковыми. Амплитуды  $U$  каждого из импульсов одной и той же последовательности были одинаковыми. Поиск многоквантовых сигналов эха при трехимпульсном возбуждении проводился на частоте, соответствующей максимуму амплитуды двухимпульсного эха  $3\tau$ .

Обычные сигналы трехимпульсного эха наблюдались в моменты времени  $t_e = \tau_{12}$ ,  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{12} - \tau_{23}$ ,  $\tau_{23} - \tau_{12}$  и  $\tau_{12} + \tau_{23}$  (рис. 2). Кроме того, в трехимпульсном отклике экспериментально зарегистрированы все 11 теоретически ожидаемых многоквантовых сигналов эха. Наблюдение теоретически ожидаемого сигнала эха возможно в том случае, когда выполняется условие  $t_e > 0$ . Из выражения (5) следует, что невозможно подобрать такие значения длительностей временных интервалов между возбуждающими импульсами  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$ , при которых одновременно будут наблюдаться все 11 расчетных сигналов. Для экспериментального наблюдения различных сигналов эха использовались различные значения  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$ . Установление связи между моментом формирования экспериментально наблюдаемого сигнала эха  $t_e$  и временными интервалами между возбуждающими импульсами осуществлялось путем варьирования длительностей временных интервалов  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$ . В качестве примера в таблице приведены моменты формирования сигналов эха, а также длительности временных интервалов  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$ , при которых соответствующий сигнал эха наблюдался отдельно от других сигналов. Период следования импульсных последовательностей составлял 0.1 с.



**Рис. 2.** Осциллограммы трехимпульсного отклика. Масштаб по горизонтали 20 мкс/дел.  $P_1, P_2, P_3$  — возбуждающие импульсы. Длительности импульсов: а)  $t_1 = 5$  мкс,  $t_2 = 3$  мкс,  $t_3 = 5$  мкс; б)  $t_1 = 1$  мкс,  $t_2 = 1$  мкс,  $t_3 = 1$  мкс. Временные интервалы между импульсами: а)  $\tau_{12} = 43$  мкс,  $\tau_{23} = 17$  мкс; б)  $\tau_{12} = 80$  мкс,  $\tau_{23} = 10$  мкс. Обычные сигналы трехимпульсного эха, формирующиеся в моменты времени: а)  $t_e = \tau_{23}(e_1), \tau_{12} - \tau_{23}(e_2), \tau_{12}(e_3), \tau_{12} + \tau_{23}(e_4)$ ; б)  $t_e = \tau_{13}(e_1), \tau_{12} - \tau_{23}(e_3), \tau_{12}(e_4), \tau_{12} + 3\tau_{23}(e_5)$ . Многоквантовые сигналы трехимпульсного эха, формирующиеся в моменты времени: а)  $t_e = \tau_{12} + 3\tau_{23}(e_5), 3\tau_{12} + \tau_{23}(e_7)$ ; б)  $t_e = \tau_{12} - 3\tau_{23}(e_2), \tau_{12} + 3\tau_{23}(e_6)$

Для неквадрупольных спиновых систем с неоднородно уширенной спектральной линией известна векторная модель, позволяющая наглядно описать процесс формирования сигналов эха [2, 3]. Для многоквантовых сигналов эха подобная модель отсутствует. На наш взгляд, формирование сигналов эха в неоднородно уширенной квадрупольной системе, так же как и в неквадрупольной, состоит в следующем. Подготовительный импульс (или импульсы) создает поперечную компоненту ядерной намагниченности. Неоднородное уширение приводит к затуханию поперечной компоненты намагниченности, вследствие того что намагниченности различных изохроматических групп спинов осциллируют с разными частотами. Последний возбуждающий импульс приводит к «обращению времени» в системе, так что в некоторый момент времени  $t_e$  формируется максимум поперечной компоненты намагниченности, наблюдаемый как сигнал эха.

Для квадрупольной спиновой системы с  $I = 3/2$  возбуждающий импульс, предшествующий интервалу многоквантовой когерентности, связывает состояния с  $\Delta m = 3$  и  $\Delta E/\hbar = 3\Delta\omega$  (таблица). В течение интервала многоквантовой когерентности происходит расфазировка намагниченностей изохроматических групп спинов с частотой, равной утроенной частоте расстройки  $\Delta\omega$ . Однако такие осцилляции не наблюдаются экспериментально, так как они соответствуют частоте «запрещенного» перехода. Последний возбуждающий импульс связывает состояния с  $\Delta E/\hbar = \Delta\omega$  и приводит к фазировке с частотой, втрое меньшей частоты расфазировки. Такие осцилляции соответствуют частоте «разрешенного» перехода ( $\Delta m = 1$ ) и наблюдаются экспериментально. Так как процесс фазировки идет втрое медленнее процесса расфазировки, момент появления многоквантового сигнала эха втрое больше длительности интервала многоквантовой когерентности (таблица).

Экспериментально наблюдаемая амплитуда многоквантовых сигналов эха была существенно меньше, чем амплитуда обычных сигналов. Для сигналов 1–5, 9–11 трехимпульсного многоквантового эха (таблица) экспериментально наблюдаемое отношение

сигнал/шум было небольшим и лежало в диапазоне  $1.5 \div 3$  (сигналы  $e_5 - e_7$  на рис. 2а). Максимум амплитуды этих сигналов эха наблюдался при длительности первого возбуждающего импульса и амплитуде импульсов  $U$ , обеспечивающих максимум амплитуды двухимпульсного многоквантового эха  $3\tau$  (таблица).

Оптимальное возбуждение многоквантовых сигналов эха 6–8 достигалось при большей амплитуде и меньшей длительности возбуждающих импульсов (таблица). Амплитуда этих сигналов эха была существенно больше амплитуды остальных сигналов трехимпульсного многоквантового эха (сигналы  $e_2$  и  $e_6$  на рис. 2б). Для двухимпульсного трехквантового эха в квадрупольной спиновой системе с  $I = 3/2$  известно [5, 8], что оптимальное возбуждение сигнала достигается при длительности первого импульса вдвое большей длительности второго. Для сигналов 6–8 многоквантового эха состояние многоквантовой когерентности приготавливается первым и вторым возбуждающими импульсами, суммарная длительность которых примерно вдвое больше длительности последнего импульса. Таким образом, сигналы 6–8 многоквантового эха можно рассматривать как аналоги двухимпульсного многоквантового эха. Однако из сравнения условий формирования этих сигналов эха с условиями формирования сигналов 5 (таблица) следует, что трехимпульсное многоквантовое эхо аналогично двухимпульсному при наличии интервала обычной одноквантовой когерентности ( $\Delta m = 1$  и  $\Delta E/\hbar = \Delta\omega$ ) на временном интервале между первым и вторым возбуждающими импульсами.

Зависимость амплитуды сигнала эха от частоты колебаний переменного поля в возбуждающих импульсах использовалась для регистрации спектров магнитного резонанса. Дополнительные исследования показали, что частотные спектры трехимпульсных многоквантовых сигналов эха совпадают с частотным спектром двухимпульсного многоквантового эха  $3\tau$ . По всей видимости, это обусловлено тем, что при формировании как двухимпульсных, так и трехимпульсных многоквантовых сигналов эха возбуждающие импульсы связывают состояния с  $\Delta E/\hbar = \Delta\omega$  и  $\Delta E/\hbar = 3\Delta\omega$  так, что электрические квадрупольные взаимодействия из процесса формирования сигнала эха эффективно исключаются и квадрупольные взаимодействия в спектрах сигналов многоквантового эха подавляются.

В результате исследования релаксационных свойств двухимпульсных сигналов эха обнаружено, что амплитуда двухимпульсного многоквантового сигнала эха  $3\tau$  уменьшалась в  $e$  раз при увеличении временного интервала  $\tau$  между возбуждающими импульсами на  $70 \pm 5$  мкс. Такая скорость затухания была в несколько раз выше, чем скорость затухания обычного эха при  $t'_e = \tau$ . Для разделения моментов формирования различных трехимпульсных сигналов эха длительности временных интервалов  $\tau_{12}$  и  $\tau_{23}$  приходилось делать достаточно большими (таблица), что является одной из возможных причин малой величины амплитуды многоквантовых сигналов эха.

Кроме того, амплитуда трехимпульсного отклика (4) зависит от достаточно большого числа параметров: длительностей каждого из возбуждающих импульсов  $t_j$ , амплитуды переменного магнитного поля  $\omega_1$ , среднего значения величины квадрупольного расщепления спектра ЯМР и т. д. При таком большом числе параметров нельзя исключить ситуацию неоптимального возбуждения сигнала, что является второй возможной причиной малости амплитуды многоквантовых сигналов эха.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен теоретический анализ моментов формирования многоквантовых сигналов ядерного спинового эха при использовании трех возбуждающих импульсов. Рассмотрена ситуация, когда одновременно имеют место как магнитное, так и квадрупольное неоднородные уширения спектральной линии. Полученные выражения могут быть использованы также и в предельных случаях чисто магнитного и чисто квадрупольного неоднородных уширений. Для этого в выражении (5) достаточно опустить слагаемые либо с  $\omega_q$ , либо с  $\Delta\omega$ .

Получено экспериментальное подтверждение теоретических результатов для квадрупольного ядра  $^{63}\text{Cu}$  (спин  $I = 3/2$ ) в ферромагнитном сульфохромите меди, легированном сурьмой. Экспериментально установлены длительности возбуждающих импульсов, обеспечивающих оптимальные условия формирования многоквантовой когерентности в квадрупольной спиновой системе.

Полученные результаты могут быть использованы при исследовании релаксационных характеристик неоднородно-уширенной спиновой системы с квадрупольными взаимодействиями. Однако для таких исследований требуется провести теоретический анализ влияния флуктуаций несекулярной части спинового гамильтониана, ответственных за процессы спин-решеточной релаксации, на скорость затухания сигналов эха. Для случая селективного возбуждения сигналов эха от квадрупольных ядер такой анализ в настоящее время отсутствует.

Работа была выполнена при частичной поддержке ISSEP (гранты № APU072083 и № SPU062005).

## Литература

1. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения*, Наука, Москва (1990).
2. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИИЛ, Москва (1963).
3. А. А. Вашман, И. С. Пронин, *Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия*, Энергоатомиздат, Москва (1986).
4. I. Solomon, *Phys. Rev.* **110**, 61 (1958).
5. Г. Н. Абеяшев, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях и др., *ЖЭТФ* **100**, 1981 (1991).
6. Г. Н. Абеяшев, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях и др., *ЖЭТФ* **100**, 1255 (1991).
7. В. И. Цифринович, *ЖЭТФ* **94**, 208 (1988).
8. P. P. Man, *Phys. Rev. B* **52**, 9418 (1995).