

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРОВ МАГНИТНОГО И КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ИЗ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ЯМР

А. П. Геращенко\*, З. Н. Волкова, А. Ф. Садыков, А. Г. Смольников, Ю. В. Пискунов,  
К. Н. Михалев

Институт физики металлов им. М. Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук  
620137, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 ноября 2024 г.,  
после переработки 26 декабря 2024 г.  
Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Рассмотрены методы определения компонент тензора магнитного и квадрупольного взаимодействий в ЯМР-экспериментах. Рассмотрена теоретическая база, необходимая для компьютерного моделирования спектров ЯМР. Описана процедура аналитического и численного решения уравнений Шредингера. Описаны основные функции программы моделирования спектров Simul. На примере конкретных экспериментальных спектров рассмотрены наиболее типичные примеры обработки данных ЯМР-эксперимента: поликристаллического, ориентированного соединения и монокристалла. Обсуждены подходы при обработке экспериментов в парамагнитном и упорядоченном состояниях, включая системы с несоизмеримой магнитной структурой.

DOI: 10.31857/S0044451025040091

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для ядер со спином  $I > 1/2$  гамильтониан системы ядерных спинов можно записать как сумму гамильтонианов магнитного и квадрупольного взаимодействий. В общем случае точное решение уравнения Шредингера для такого гамильтониана получить невозможно. Рассмотрим простейший случай, когда направление внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  совпадает с главной осью тензора градиента электрического поля (ГЭП), параметр асимметрии  $\eta$  равен нулю, а гамильтониан магнитного взаимодействия включает в себя только зеемановский вклад — взаимодействие с внешним магнитным полем. В этом случае гамильтониан имеет следующий вид [1, 2]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma\hbar\hat{I}_z\mathbf{H}_0 + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right]. \quad (1)$$

Для определения уровней энергий  $E_m$  ядерной системы необходимо рассчитать матричные элемен-

ты гамильтониана  $\langle m|\hat{\mathcal{H}}|m\rangle$ . Для данного простого случая гамильтониан имеет только секулярные члены и энергетические уровни определяются как

$$E_m = -\gamma\hbar mH_0 + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(3m^2 - I(I+1)), \quad (2)$$

а частота перехода как  $\hbar\omega_{m,m-1} = E_m - E_{m-1}$ , таким образом в спектре ЯМР при наличии квадрупольного взаимодействия будет наблюдаться  $2I$  линий. Линию, соответствующую переходу  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ , принято называть центральным переходом ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ), эта линия наблюдается и при отсутствии квадрупольного взаимодействия. Также в спектре ЯМР появляются  $2I - 1$  дополнительных, симметрично расположенных относительно центрального перехода линий, они называются сателлитными линиями. Выражение для частоты переходов выглядит следующим образом:

$$\omega_{m \leftrightarrow m-1} = -\gamma H_0 + \frac{3eQV_{zz}(2m-1)}{4I(2I-1)\hbar}. \quad (3)$$

Интенсивность линии ЯМР определяется вероятностью соответствующего перехода и вычисляется с помощью выражения

$$W_{m \leftrightarrow m-1} = |\langle m|\hat{I}_x|m-1\rangle|^2.$$

\* E-mail: Gerashenko@mail.ru

Интенсивность линий ЯМР с  $\Delta m \neq 1$  для данного гамильтониана равна нулю. Следует отметить, что нулевая вероятность для переходов  $\Delta m \neq 1$  наблюдается в данном простейшем случае, когда  $\eta = 0$ , и внешнее магнитное поле направлено вдоль главного направления тензора ГЭП. В общем случае, когда в гамильтониане присутствуют несекулярные члены, такие как  $\hat{I}_+ \hat{I}_z$ ,  $\hat{I}_- \hat{I}_z$ , вероятности переходов с  $\Delta m = \pm 2, \pm 3$  становятся отличными от нуля.

Наряду с перечисленными выше вкладами, в гамильтониан системы ядерных спинов входит член магнитного сверхтонкого взаимодействия, который записывается в виде [1]

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B\gamma_n\hbar\hat{\mathbf{I}} \left[ \left( 3\frac{\mathbf{r}(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{r})}{r^5} - \frac{\hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right) + \frac{8}{3}\pi\hat{\mathbf{S}}\delta(\mathbf{r}) + \frac{\hat{\mathbf{L}}}{r^3} \right], \quad (4)$$

где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона,  $\hat{\mathbf{S}}$  и  $\hat{\mathbf{L}}$  — операторы спинового и орбитального моментов электрона. Первое слагаемое в квадратных скобках в этом выражении представляет собой дипольное магнитное поле, создаваемое на ядре магнитными моментами электронов. Следующее слагаемое описывает контактное магнитное поле, обусловленное спиновыми моментами электронов в  $s$ -состоянии. Последний член определяет поле, создаваемое электронными орбитальными токами. Таким образом, гамильтониан сверхтонкого взаимодействия можно представить как энергию ядерного магнитного момента  $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma_n\hbar\hat{\mathbf{I}}$  в локальном магнитном поле  $\mathbf{H}_{loc}$ , создаваемым электронным окружением:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma_n\hbar\hat{\mathbf{I}}\mathbf{H}_{loc}. \quad (5)$$

Вводя понятие тензора магнитного сдвига частоты ЯМР как  $K_{\alpha,\beta} = \frac{H_{loc,\alpha}}{H_{0,\beta}}$  ( $\alpha, \beta \equiv x, y, z$ ), выражение (5) можно переписать в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma_n\hbar\hat{\mathbf{I}}\mathbf{K}_{\alpha,\beta}\mathbf{H}_0. \quad (6)$$

В системе главных осей тензор магнитных сдвигов имеет диагональный вид, в этом случае компоненту  $\{K_{\alpha\alpha}\}$  будем записывать как  $\{K_\alpha\}$ . Для задания тензора удобно использовать изотропную, аксиальную и анизотропную составляющие, связанные с декартовыми компонентами следующим образом:

$$\begin{aligned} K_{iso} &= \frac{K_x + K_y + K_z}{3}, \\ K_{ax} &= \frac{1}{3} \left( K_z - \frac{K_x + K_y}{2} \right), \\ K_{aniso} &= \frac{1}{2}(K_y - K_x). \end{aligned} \quad (7)$$

В этой статье будут обсуждаться особенности формы линии спектров ЯМР в зависимости от типа взаимодействия, упорядоченного или неупорядоченного состояния, поликристаллического, ориентированного соединения либо монокристалла, а также инструментарий и методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействий.

## 2. ПРОГРАММА SIMUL

Компьютерная программа исследовательского уровня Simul, разработанная авторами данной статьи, обеспечивает простую и удобную среду для моделирования и анализа спектров (рис. 1). Перечислим основные функциональные возможности, опции и режимы работы. Математическое ядро программного обеспечения построено на основе двух методов решения уравнения Шредингера: аналитического и численного.

При расчете функции формы линии спектра имеются следующие типы усреднения: поликристалл, ориентированное соединение, монокристалл. В режиме монокристалла возможны два способа задания относительной ориентации системы координат ГЭП. В первом способе система координат ГЭП задается тремя эйлеровыми углами относительно лабораторной системы координат, во втором случае вводится система координат кристалла, которая задается относительно лабораторной системы координат, в свою очередь, система координат ГЭП задается относительно системы координат кристалла. Дополнительно имеется опция выбора системы координат, в которой задается вектор локального магнитного поля: либо в системе координат ГЭП, либо в системе координат кристалла. Ниже приведены основные возможности данного программного обеспечения:

- возможность обработки сложных спектров, состоящих из нескольких линий, которые соответствуют разным неэквивалентным позициям ядер;
- учет распределения подгоночных параметров, таких как параметр асимметрии, квадрупольная частота, компоненты тензора магнитного сдвига. Распределение может быть гауссовой, лоренцевой функцией либо задаваться пользователем;
- возможность «синхронизации» подгоночных параметров при моделировании сложных спек-

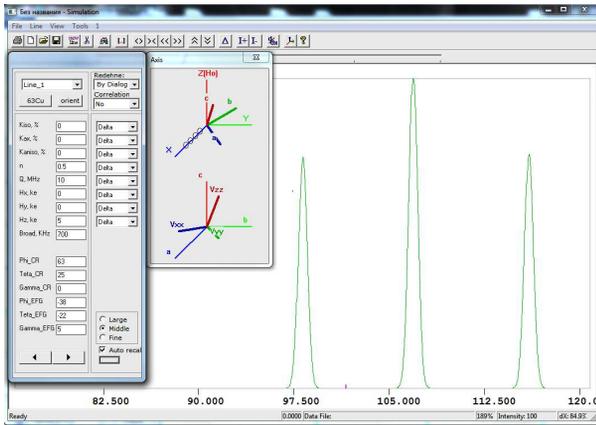


Рис. 1. Графический интерфейс программы Simul

тров, состоящих из нескольких линий. Например, если спектр включает в себя линии от разных изотопов, удобно связать однозначно компоненты магнитного сдвига, параметр асимметрии и квадрупольную частоту с учетом различных изотопов;

- переопределение подгоночных параметров посредством функции, задаваемой пользователем. Как правило, применяется для переопределения компонент локального магнитного поля при моделировании спектров от соединений с несоизмеримой магнитной структурой;
- моделирование спектров, записанных при развертке как поля, так и частоты;
- режим моделирования функций, являющихся производной от спектра, актуально для спектров, записанных методом непрерывного наблюдения ЯМР;
- интерфейсные функции, такие как ручное масштабирование по осям  $x$  и  $y$ , автомасштабирование, изменение интенсивности отдельных линий и подгоночных параметров с помощью мыши, импортирование экспериментального спектра, экспортирование спектра и субспектров.

## 2.1. Аналитическое решение уравнения Шредингера

В общем случае гамильтониан системы ядерных спинов можно представить в виде трех членов:  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_M + \hat{\mathcal{H}}_Q$ , зеемановского гамильтониана, магнитного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия. Соответственно, аналитическое

решение уравнения Шредингера можно получить в рамках теории возмущений, если предположить, что один из членов гамильтониана является основным и преобладает по энергиям, а остальные рассматриваются в качестве возмущения. Обычно ограничиваются вторым порядком теории возмущений. Впервые анализ второго порядка теории возмущений для асимметричного тензора квадрупольного взаимодействия был представлен в работах [3, 4], позднее расширен в работах [5–7].

В случае сильных магнитных полей, когда  $|\gamma_n \hbar H_0| \gg |eQV_{zz}|$ , в качестве возмущения рассматривается гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_Q$ . В первом и во втором порядке теории возмущений было получено следующее выражение для резонансных частот, соответствующих переходам  $\Delta m = 1$ :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{m \leftrightarrow m-1} = & \gamma H_0 + \gamma H_0 [K_{iso} + K_{ax}(3 \cos^2 \theta - 1) + \\ & + K_{anis}(1 - \cos^2 \theta) \cos 2\psi] + \gamma [(1 + K_z)H_{loc,z} \cos \theta + \\ & + (1 + K_y)H_{loc,y} \sin \theta \sin \psi + \\ & + (1 + K_x)H_{loc,x} \sin \theta \cos \psi] - \\ & - \frac{\hbar\nu_Q}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta(1 - \cos^2 \theta) \cos 2\psi] + \\ & + \frac{\hbar\nu_Q^2}{32\gamma H_0} [2I(I+1) - 6m(m-1) - 3] \times \\ & \times \left\{ (1 - \cos^2 \theta)^2 - \frac{2}{3}\eta(1 - \cos^4 \theta) \cos 2\psi + \right. \\ & \left. + \frac{4}{9}\eta^2 \cos^2 \theta (1 - \cos^2 2\psi) + \frac{1}{9}\eta^2 (1 + \cos^2 \theta)^2 \cos^2 2\psi \right\} - \\ & - \frac{\hbar\nu_Q^2}{8\gamma H_0} [(4I(I+1) - 24m(m-1) - 9)] \times \\ & \times (1 - \cos^2 \theta) \left\{ \cos^2 \theta + \frac{2}{3}\eta \cos^2 \theta \cos 2\psi + \right. \\ & \left. + \frac{1}{9}\eta^2 \cos^2 \theta \cos^2 2\psi + \frac{1}{9}\eta^2 (1 - \cos^2 2\psi) \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(I-1)\hbar}$$

— квадрупольная частота;  $\theta$  и  $\psi$  — полярный и азимутальный углы, определяющие направление магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  в главных осях тензора ГЭП.  $K_{iso}$ ,  $K_{ax}$ ,  $K_{anis}$  — соответственно изотропная, аксиальная и анизотропная компоненты тензора магнитного сдвига линии ЯМР,  $\mathbf{H}_{loc}$  — локальное поле, создаваемое спинами электронов в упорядоченном состоянии.

Данное выражение используется в программе Simul для расчета формы линии спектра, которая будет обсуждаться ниже. В данной программе ана-

литическое решение используется только для случая  $|\gamma_n \hbar H_0| \gg |eQV_{zz}|$ , для других случаев применяется численное решение уравнения Шредингера.

## 2.2. Численное решение уравнения Шредингера

Введем четыре системы координат.

- Лабораторная система координат (Lab), в которой внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z}$ , а ось ЯМР-катушки  $\mathbf{c} \parallel \mathbf{x}$ .
- Система координат кристалла (Cr) определяется кристаллографическими осями.
- Система координат магнитного сдвига (magnetic shift, MS), в которой тензор магнитного сдвига  $K$  диагонален.
- Система координат градиента электрического поля (EFG), в которой тензор градиента электрического поля диагонален.

Введем также следующие переменные:  $\psi_{CL}, \theta_{CL}, \gamma_{CL}$  — углы Эйлера для вращения си-

стемы координат кристалла в лабораторную систему координат;  $\psi_{CM}, \theta_{CM}, \gamma_{CM}$  — углы Эйлера для вращения системы координат кристалла в систему координат магнитного сдвига;  $\psi_{CE}, \theta_{CE}, \gamma_{CE}$  — углы Эйлера для вращения системы координат кристалла в систему координат ГЭП. Ниже в формулах верхние индексы (Lab, Cr, MS, EFG) обозначают соответствующую систему координат, для которой записано выражение.

Для всех матриц поворота используется правостороннее  $zyz$  определение углов Эйлера: последовательный поворот вокруг оси  $\mathbf{z}$  на угол  $\psi$ , поворот вокруг оси  $\mathbf{y}$  на угол  $\theta$ , поворот вокруг оси  $\mathbf{z}$  на угол  $\gamma$ . Матрица поворота является композицией трех элементарных матриц поворота вокруг осей декартовой системы координат. Выбор данной системы определения углов Эйлера удобен тем, что углы  $\theta, \psi$  определяют полярный и азимутальный углы в сферической системе координат,  $\theta$  — угол между осями  $\mathbf{z}$  и  $\mathbf{z}'$ ,  $\psi$  — угол между  $\mathbf{x}$  и проекцией  $\mathbf{z}'$  на плоскость  $xy$ ,  $\mathbf{z}'$  — ось в системе координат после поворота. Матрица поворота имеет вид

$$R(\psi, \theta, \gamma) = R_z(\gamma)R_y(\theta)R_x(\psi) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos \gamma \cos \theta \cos \psi - \sin \gamma \sin \psi & \cos \gamma \cos \theta \sin \psi + \sin \gamma \cos \psi & -\cos \gamma \sin \theta \\ -\sin \gamma \cos \theta \cos \psi - \cos \gamma \sin \psi & -\sin \gamma \cos \theta \sin \psi + \cos \gamma \cos \psi & \sin \gamma \sin \theta \\ \sin \theta \cos \psi & \sin \theta \sin \psi & \cos \theta \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Ядра со спином  $I > 1/2$  обладают квадрупольным моментом, который взаимодействует с градиентом электрического поля, создаваемым окружением в месте нахождения ядра. Гамильтониан, описывающий квадрупольное взаимодействие в системе координат ГЭП, можно записать в виде [1, 8]

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{EFG} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]. \quad (10)$$

Здесь  $\eta$  — параметр асимметрии градиента электрического поля,  $\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|}$ ,  $V_{\alpha,\beta}$  — тензор градиента электрического поля,  $\alpha, \beta \equiv x, y, z$ ,  $Q$  — квадрупольный момент ядра.

Полный гамильтониан системы ядерных спинов, помещенных во внешнее магнитное поле, является суммой гамильтонианов магнитного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q = -\gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} (K_{\alpha,\beta} + \hat{1}) (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{loc}) + H_Q. \quad (11)$$

Множитель  $(K_{\alpha,\beta} + \hat{1})$  в гамильтониане магнитного взаимодействия учитывает магнитный сдвиг  $K_{\alpha,\beta}$  и поле на ядре, множитель  $(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{loc})$  разделяет гамильтониан еще на две части: зависящую и не зависящую от внешнего магнитного поля.

Гамильтониан магнитного взаимодействия, учитывающий магнитный сдвиг и зависящий от внешнего магнитного поля в системе координат магнитного сдвига, записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_M^{MS} = -\gamma\hbar\hat{\mathbf{I}}K_{\alpha,\beta}\mathbf{H}_0 = -\gamma\hbar \begin{bmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{0,x}^{MS} \\ H_{0,y}^{MS} \\ H_{0,z}^{MS} \end{bmatrix}, \quad (12)$$

где  $K_{\alpha,\beta}$  — диагональный тензор,  $\alpha, \beta \equiv x, y, z$ . Нижний индекс у гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_M$  говорит о типе взаимодействия, верхний — о системе координат, в которой гамильтониан записан. Тензор магнитного сдвига также может быть записан в другом виде:

$$K_{\alpha,\beta} = \text{diag}[K_x; K_y; K_z], \quad (13)$$

$$K_x = K_{iso} - K_{ax} - K_{aniso},$$

$$K_y = K_{iso} - K_{ax} + K_{aniso},$$

$$K_z = K_{iso} + 2K_{ax}.$$

Пусть  $\mathbf{H}_{loc}$  — вектор локального поля на ядре, не зависящий от внешнего магнитного поля. Гамильтониан магнитного взаимодействия, не зависящий от внешнего магнитного поля, в системе координат кристалла записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_M^{Cr} = -\gamma\hbar\hat{\mathbf{I}}\mathbf{H}_{loc} = -\gamma\hbar \begin{bmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Для численного расчета уровней энергии и вероятности перехода необходимо записать гамильтониан в одной системе координат, для этого необходимо подействовать матрицей поворота на магнитное поле или оператором поворота на гамильтониан. Выбор системы координат, в которой проводятся расчеты, основан на получении менее громоздких формул. В нашем случае наиболее оптимально работать в системе координат ГЭП, поскольку гамильтониан квадрупольного взаимодействия является наиболее сложным с точки зрения записи формулы. Выразим внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0^{Lab}$  в системе координат кристалла и в системе координат ГЭП:

$$\mathbf{H}_0^{Cr} = (R_{CL})^{-1}(\psi_{CL}, \theta_{CL}, \gamma_{CL}) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix} = H_0 \begin{bmatrix} \cos\psi_{CL} \sin\theta_{CL} \\ \sin\psi_{CL} \sin\theta_{CL} \\ \cos\theta_{CL} \end{bmatrix}, \quad (15)$$

$$\mathbf{H}_0^{EFG} = R_{CE}(\psi_{CE}, \theta_{CE}, \gamma_{CE})\mathbf{H}_0^{Cr} = R_{CE}\mathbf{H}_0^{Cr} = R_{CE}(R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix}, \quad (16)$$

локальное магнитное поле в системе координат ГЭП:

$$\mathbf{H}_{loc}^{EFG} = R_{CE}(\psi_{CE}, \theta_{CE}, \gamma_{CE})\mathbf{H}_{loc}^{Cr} = R_{CE} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix}, \quad (17)$$

тензор магнитного сдвига в системе координат ГЭП:

$$K_{\alpha,\beta}^{EFG} = (R_{EM})^{-1}K_{\alpha,\beta}^{MS}R_{EM} = R_{CE}(R_{CM})^{-1} \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{bmatrix} R_{CM}(R_{CE})^{-1}. \quad (18)$$

В итоге суммарное поле, наведенное на ядре, включающее в себя внешнее магнитное поле, поле, наведенное за счет магнитного сдвига, и локальное поле, не зависящее от внешнего поля, а также гамильтониан в системе координат ГЭП можно записать следующим образом:

$$\mathbf{H}_{Sum}^{EFG} = (K_{\alpha,\beta}^{EFG} + \hat{1})(\mathbf{H}_0^{EFG} + \mathbf{H}_{loc}^{EFG}) = \left( R_{CE}(R_{CM})^{-1} \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{bmatrix} R_{CM}(R_{CE})^{-1} + 1 \right) \times \left( R_{CE}(R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix} + R_{CE} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix} \right), \quad (19)$$

$$\hat{\mathcal{H}}^{EFG} = -\gamma\hbar \begin{bmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{Sum,x}^{EFG} \\ H_{Sum,y}^{EFG} \\ H_{Sum,z}^{EFG} \end{bmatrix} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left( 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right). \quad (20)$$

Для расчета уровней  $E_i$  ядерной системы и частот перехода необходимо рассчитать матричные элементы гамильтониана  $\langle m_i | \hat{\mathcal{H}}^{EFG} | m_j \rangle$ , в общем случае матрица не диагональна. Далее проводится операция диагонализации матрицы и находят собственные значения и собственные векторы гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}^{EFG}$ .

На основании рассчитанных собственных значений  $E_i$  и собственных векторов  $|\psi_j\rangle$  рассчитываются частоты переходов и соответствующие вероятности переходов:

$$\hbar\omega_{i,j} = E_i - E_j, \quad (21)$$

$$W_{i,j} = |\langle\psi_i|\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle|^2 = |\langle\psi_i|[\hat{I}_x \hat{I}_y \hat{I}_z] R_{CE}(R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} |\psi_j\rangle|^2, \quad (22)$$

где  $\hat{\mathbf{x}}$  — единичный вектор, направленный вдоль оси детектирующей ЯМР-катушки в системе координат ГЭП.

### 2.3. Форма линии спектра

Пусть  $\nu(\lambda)$  — функция частоты резонанса от некоторой переменной  $\lambda$ , задающая ориентацию в пространстве,  $W(\lambda)$  — вероятность перехода. Спектр ЯМР есть суперпозиция линий при различных значениях переменной  $\lambda$ , другими словами, сумма спектров от монокристаллов при различных значениях  $\lambda$ . Таким образом, для расчета формы линии спектра необходимо провести суммирование по пространственной переменной  $\lambda$ . В частности, если спектр моделируется для поликристаллического образца  $\lambda \equiv \Omega$ , необходимо проводить суммирование по телесному углу  $\Omega$  ( $0 < \cos\theta \leq 1, 0 < \psi \leq 2\pi$ ). Для монокристалла  $\lambda$  принимает конкретное значение  $\lambda \equiv \theta_i, \psi_i$ , для ориентированного образца, например в плоскости  $xy$  ( $\theta = \pi/2$ ),  $\lambda \equiv \psi$  ( $0 < \psi \leq 2\pi$ ). Чтобы получить функции формы линии  $S(\nu)$ , для каждого дискретного значения  $\lambda_i$  рассчитываются функции  $\nu(\lambda_i)$  и  $W(\lambda_i)$  и строится гистограмма, где по оси  $x$  отложена  $\nu(\lambda_i)$ , а по оси  $y$  — сумма значений  $W(\lambda_i)$  в интервале значений от  $\lambda_i$  до  $\lambda_{i+1}$ :

$$S(\nu) = \sum_{\lambda_i} \delta(\nu - \nu(\lambda_i)) \nu(\lambda_i) W(\lambda_i) [1 - e^{-\hbar\nu/k_B T}], \quad (23)$$

величина в квадратных скобках учитывает ядерную намагниченность в зависимости от температуры. Для учета неидеальности кристалла, приводящей к уширению линии, функция  $S(\nu)$  подвергается свертке с гауссовой или лоренцевой функцией. В случае моделирования спектра, записанного методом развертки по полю при фиксированной частоте  $\nu_0$ , для каждого значения поля  $H_i$  рассчитывается  $S(\nu, H)$ , и функция формы линии  $\tilde{S}(H)$  выражается как

$$\tilde{S}(H) = S(\nu, H) \delta(\nu - \nu_0). \quad (24)$$

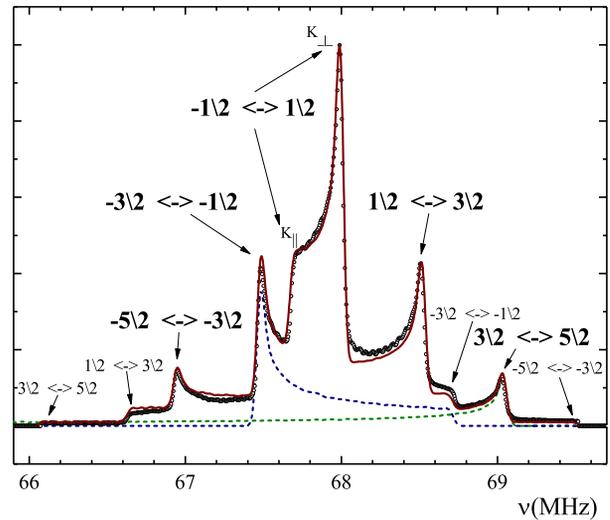


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{17}\text{O}$  поликристалла  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\circ$ ) и результат его компьютерного моделирования программой Simul (сплошная линия). Штриховыми линиями, в качестве примера, показаны рассчитанные формы линий сателлитов, соответствующих переходам  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  (синий цвет) и  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$  (зеленый цвет)

## 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

### 3.1. Спектры ЯМР поликристалла

При наличии квадрупольного момента и ядерного спина  $I$  в спектре ЯМР наблюдается  $2I$  линий. При моделировании спектра поликристалла проводится пространственное усреднение по телесному углу  $\Omega$  ( $0 < \cos\theta \leq 1, 0 < \psi \leq 2\pi$ ) и рассчитывается форма линии, как это было описано в разд. 2.3.

На рис. 2 приведен типичный спектр поликристаллического соединения  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  [9, 10] и результат моделирования с помощью программы Simul. Как видно на рисунке, моделирование спектра близко к идеальному. Это в первую очередь связано с высоким качеством образца, по составу очень близкого к стехиометрическому. Для сателлитных линий крупным шрифтом показаны особенности, соответствующие углу  $\theta = 90^\circ$  между направлением главной оси тензора ГЭП и внешнего поля, мелким шрифтом обозначены особенности, соответствующие углу  $\theta = 0^\circ$ . Для центрального перехода отмечены особенности, соответствующие углу  $\theta = 0^\circ (K_{\parallel})$  и  $\theta = 90^\circ (K_{\perp})$ . Для наглядности на рисунке приведены результаты моделирования отдельно для переходов  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$ . В данном соединении величина квадрупольной частоты  $\nu_Q = 1.06$  МГц, что на полтора порядка меньше ларморовской час-

тоты  $^{17}\nu = 67.789$  МГц, поэтому при моделировании достаточно использовать аналитическое решение уравнения Шредингера с учетом второго порядка теории возмущений (формула (8)).

### 3.2. Спектры ЯМР, записанные с разверткой по полю

При моделировании спектров, записанных с помощью развертки по полю, ситуация кардинальным образом отличается от случая спектров, полученных при развертке по частоте. Дело в том, что для каждого значения поля  $H_i$  система ядерных спинов, в соответствии с гамильтонианом (5), находится в неодинаковых условиях и строго в каждой точке необходимо решать уравнение Шредингера. Как было показано в разд. 2.3, если форма линии для случая развертки по частоте определяется выражением

$$S(\nu) = \sum_{\lambda_i} \delta(\nu - \nu(\lambda_i)) \nu(\lambda_i) W(\lambda_i) \left[ 1 - e^{h\nu/k_B T} \right],$$

то в случае моделирования спектра, записанного методом развертки по полю при фиксированной частоте  $\nu_0$ , для каждого значения поля  $H_i$  рассчитывается  $S(\nu, H)$ , и функция формы линии  $\tilde{S}(H)$  выражается как

$$\tilde{S}(H) = S(\nu, H) \delta(\nu - \nu_0).$$

Для получения функции формы линии  $S(\nu)$  поступают следующим образом: для каждого дискретного значения  $H_i$  рассчитываются функции  $\nu(H_i)$  и  $W(H_i)$  и строится гистограмма, где по оси  $x$  откладывают  $\nu(H_i)$ , а по оси  $y$  — сумму значений  $W(\lambda_i)$  в интервале значений от  $H_i$  до  $H_{i+1}$ .

Такой подход является математически верным, но влечет за собой достаточно большие вычислительные ресурсы. Поэтому для оптимизации расчетов решение уравнения Шредингера находится не в каждой точке спектра, а только в нескольких  $H_{0,calc}$ . На практике эта величина, в зависимости от ширины спектра, принимает значение от одной расчетной точки до десяти. В точках, в которых не проводился расчет, используется следующий алгоритм: пусть  $\nu_j, I_j$  — частота и интенсивность спектра, полученные при решении уравнения Шредингера при условии, что эксперимент проводился при внешнем магнитном поле  $H_{0,calc}$  при частоте  $\nu_0$ . Тогда поле, соответствующее частоте  $\nu_j$ , определяется выражением

$$H_j = \frac{H_0 \nu_0}{\nu_j}. \quad (25)$$

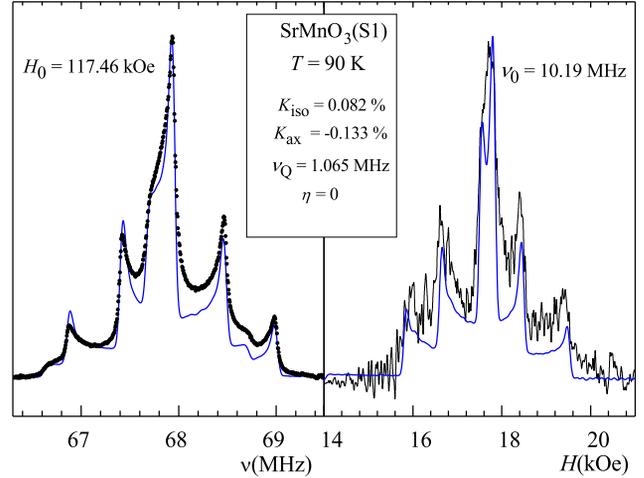
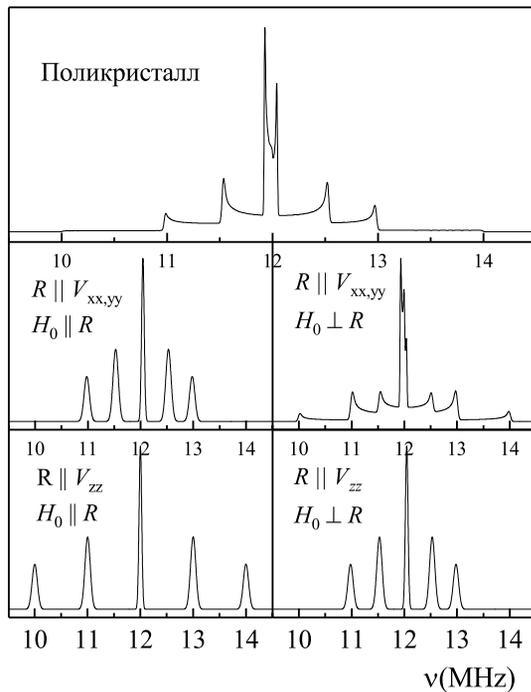


Рис. 3. Спектры ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$ , полученные в парамагнитной фазе в соединениях  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ . Слева — спектр, записанный разверткой по частоте, справа — разверткой по полю. Результаты моделирования спектров с помощью программы Simul показаны сплошными синими линиями

На рис. 3 справа приведен спектр ЯМР  $^{17}\text{O}$  в соединении  $\text{SrMnO}_3$ , полученный при температуре  $T = 90$  К и записанный методом развертки поля при частоте  $\nu_0 = 10.19$  МГц [10]. Данный спектр был обработан при использовании опции «спектр с разверткой по полю» методом, описанным выше. Для сравнения, на рис. 3 слева приведен спектр, записанный для этого же соединения в постоянном магнитном поле  $H_0 = 117.46$  кЭ с разверткой по частоте. Результаты компьютерного моделирования спектров приведены на рис. 3 кривыми синего цвета и хорошо воспроизводят все особенности экспериментальных спектров при одинаковых параметрах тензора ГЭП и параметрах компонент магнитного сдвига ( $K_{iso}, K_{ax}$ ) как в развертке по полю, так и при развертке по частоте.

### 3.3. Спектры ЯМР ориентированного образца

Основное отличие при моделировании спектра ориентированного образца от поликристаллического соединения заключается в том, что усреднение необходимо проводить не по всей сфере, а только по выделенной плоскости. В программе Simul имеются следующие опции для случая ориентированного соединения. Можно выбрать варианты ориентации образца:  $\mathbf{R} \parallel V_{zz}$ ,  $\mathbf{R} \parallel V_{yy}$ ,  $\mathbf{R} \parallel V_{xx}$ , а также направление внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{R}$  и  $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{R}$ , где  $\mathbf{R}$  — ось, вдоль которой происходит ориентиро-



**Рис. 4.** Компьютерное моделирование спектров поликристаллического и ориентированного соединений при различных типах ориентации и направлениях внешнего магнитного поля

вание кристаллитов образца,  $\mathbf{H}_0$  — внешнее магнитное поле в ЯМР-эксперименте.

Поскольку суммирование проводится не по всем возможным телесным углам, а только в определенной плоскости, форма линии спектра ориентированного соединения существенно отличается от поликристаллического спектра. На рис. 4 приведены результаты компьютерного моделирования спектров поликристаллического и ориентированного соединений. Моделирование проведено для спина  $I = 5/2$ , квадрупольной частоты  $\nu_Q = 1$  МГц, параметра асимметрии  $\eta = 0$ ,  $\nu_0 = 12$  МГц. На верхнем рисунке изображен спектр поликристалла, на среднем и нижнем — спектры ориентированного образца при различных типах ориентации  $\mathbf{R} \parallel V_{zz}$ ,  $\mathbf{R} \parallel V_{yy,xx}$  и направлениях внешнего магнитного поля. Для нулевого параметра асимметрии спектры для двух типов ориентации  $\mathbf{R} \parallel V_{yy}$  и  $\mathbf{R} \parallel V_{xx}$  эквивалентны, поэтому здесь они объединены в один рисунок.

Как уже отмечалось, формы линий спектра существенно различаются для каждого типа ориентации и направления внешнего магнитного поля. В случае, когда внешнее магнитное поле совпадает с осью ориентации ( $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{R}$ ), все кристаллиты соединения резонируют на одной частоте (формула (8)).

Таким образом, «с точки зрения ЯМР» соединение является монокристаллом. Следует обратить внимание на то, что этот эффект справедлив только при единственном направлении внешнего магнитного поля, а именно, при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{R}$ . При перпендикулярной ориентации  $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{R}$  вклад в спектр вносят кристаллиты, имеющие различные углы между главной осью тензора ГЭП ( $V_{zz}$ ) и внешним магнитным полем  $\mathbf{H}_0$  и тем самым резонирующие на разных частотах. В этом случае форма линии спектра ближе по форме к спектру поликристаллического образца. Более того, при моделировании спектров ориентированного соединения появляются дополнительные варьируемые параметры по сравнению с поликристаллическим соединением, а именно, направление главной оси тензора ГЭП относительно  $\mathbf{R}$ . С другой стороны, это является преимуществом, поскольку возникает возможность определить не только значения компонент тензора, но также и ориентацию. Таким образом, методика ориентирования является мощным инструментом в задачах расшифровки спектров и определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействий.

Рассмотрим пример компьютерного моделирования спектра ЯМР  $^{17}\text{O}$  ориентированного соединения  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  [11]. На рис. 5 представлены спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) ориентированного образца  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ , записанные в широком диапазоне частот, включающем линии ЯМР всех переходов. Спектры получены при температуре  $T = 120$  К для случаев, когда ось  $c$  кристаллитов параллельна и перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ . В этом соединении имеется три неэквивалентных позиции кислорода, относящихся к разным слоям элементарной ячейки:  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TlO}$ . Будем эти позиции обозначать  $\text{O1}$ ,  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}$  соответственно. Соответствие позиций кислорода и линий на спектре проведено следующим образом: линия с наибольшим сдвигом и наименьшей скоростью спин-решеточной релаксации отнесена к  $\text{CuO}_2$ , линия с отличным от нуля параметром асимметрии — к слою  $\text{TlO}$  и позиция с нулевым параметром асимметрии — к слою  $\text{BaO}$  [12].

При моделировании спектра ЯМР ориентированного образца для уменьшения варьируемых параметров полезно сделать предположение о направлении главной оси тензора ГЭП относительно оси кристалла. На основании симметрии  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  мы предположили, что в слое  $\text{CuO}_2$  главная ось тензора ГЭП направлена вдоль связи  $\text{Cu-O-Cu}$ , таким образом  $V_{zz} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$ , для других двух слоев главная ось тензора направ-

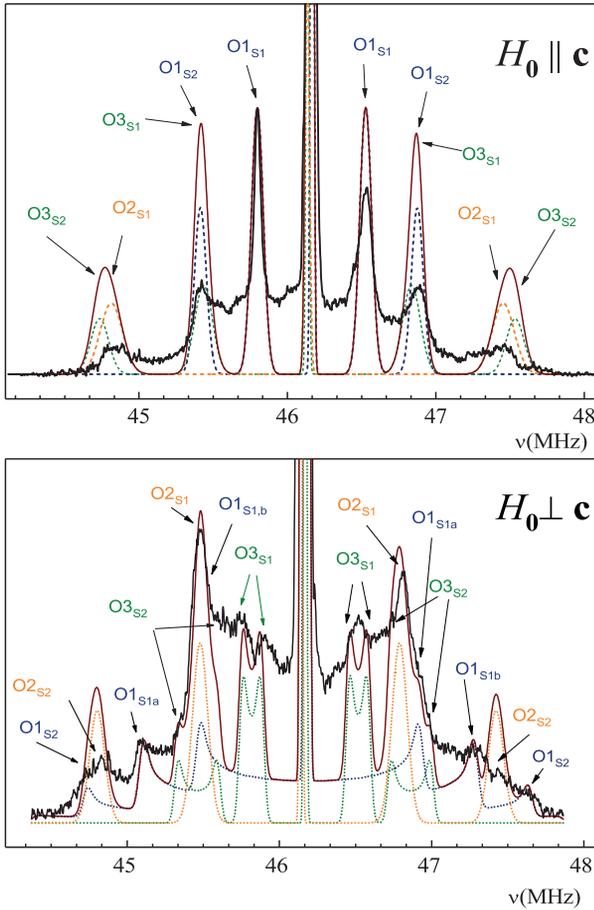


Рис. 5. Спектры  $^{17}\text{O}$  в соединении  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  [11],  $T = 120 \text{ K}$ ,  $H_0 = 79.9 \text{ кЭ}$ . Пунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров программой Simul

лена вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла ( $V_{ZZ}||\mathbf{c}$ ). Для слоя  $\text{CuO}_2$  ось  $\mathbf{R}$  кристаллитов параллельна  $V_{XX}$  (угол  $\theta = 90^\circ$ ), а для слоев  $\text{BaO}$  и  $\text{TlO}$  ось  $\mathbf{R}$  кристаллитов параллельна  $V_{ZZ}$  (угол  $\theta = 0^\circ$ ). Также будем предполагать, что тензор магнитного сдвига имеет аксиальную симметрию. Как уже отмечалось выше, при ориентации образца, когда ось кристаллитов параллельна внешнему магнитному полю, экспериментальный спектр идентичен спектру монокристалла. Поэтому при подгонке удобнее переходить в режим варьирования параметров  $K_X$ ,  $K_Y$ ,  $K_Z$ , в этом случае при параллельной ориентации подгоняется параметр  $K_X$ , а при перпендикулярной —  $K_Y$ ,  $K_Z$ . На рис. 5 представлены экспериментальные спектры и результат компьютерного моделирования спектров с помощью программы Simul. Стрелками обозначены особенности на спектре для каждой позиции кислорода, нижние индексы S1, S2 обозначают сателлитные линии. Параметры тензоров

магнитного и квадрупольного взаимодействий на ядрах кислорода в соединении  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  для каждой из трех неэквивалентных позиций в слоях  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TlO}$  приведены в табл. 1.

Таблица 1. Компоненты тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействий на ядрах кислорода в соединении  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$

		$\nu_Q$	$\eta$	$^{17}K$ , ppm	$^{17}K_{iso}$
O1	$\mathbf{R}    V_{XX}$	1.09	0.337	$K_Z = 2000$	1800
				$K_X = 1400$	
				$K_Y = 2000$	
O2	$\mathbf{R}    V_{ZZ}$	1.32	0	$K_{X,Y} = 510$	670
				$K_Z = 1000$	
O3	$\mathbf{R}    V_{ZZ}$	0.7	0.2	$K_{X,Y} = 1410$	1280
				$K_Z = 1030$	

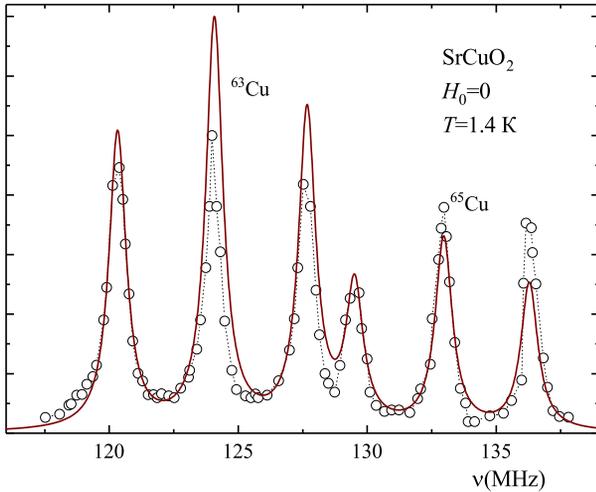
### 3.4. Спектр ЯМР в поликристаллах с магнитным упорядочением в нулевом поле

Рассмотрим особенности спектра ЯМР поликристалла, находящегося в нулевом магнитном поле в упорядоченном состоянии. В формуле для суммарного магнитного поля (19) остается только член, не являющийся функцией от внешнего магнитного поля:

$$\mathbf{H}_{S,loc}^{EFG} = (K_{\alpha,\beta}^{EFG} + \hat{1})\mathbf{H}_{loc}^{EFG}. \quad (26)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля, в поликристаллическом образце все кристаллиты с точки зрения магнитного и зарядового окружения эквивалентны. Поэтому с точностью до интенсивности линий данный случай можно рассматривать как ЯМР в монокристалле. В соответствии с формулой (2.2) вероятность перехода зависит от относительной ориентации системы координат кристалла и систем координат ГЭП и магнитного сдвига. Таким образом, для монокристалла интенсивность линии рассчитывается по формуле (2.2), а для порошкового образца вероятность перехода рассчитывается как среднее по телесному углу.

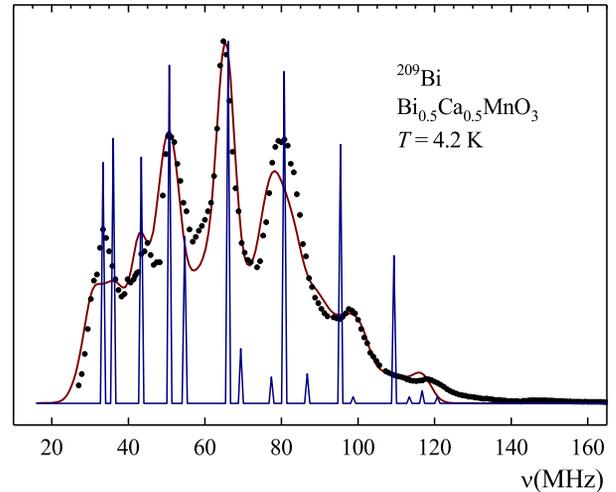
На рис. 6 представлен спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе антиферромагнетика  $\text{SrCuO}_2$  при температуре  $T = 1.4 \text{ K}$  [13, 14]. На нем имеется характерное расщепление, обусловленное квадрупольным взаимодействием, левые три пика относятся к  $^{63}\text{Cu}$ , правые три пика — к  $^{65}\text{Cu}$ . Ширина линий на половине



**Рис. 6.** Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном магнитном поле в антиферромагнетике  $\text{SrCuO}_2$  при температуре  $T = 1.4$  К (○). Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

высоты одинакова для центрального перехода и сателлитов. Это свидетельствует о том, что уширение линий связано с распределением магнитных сверхтонких полей, и вклад в ширину линии, обусловленный распределением ГЭП, незначителен.

Хотелось бы обратить внимание на одну особенность. Из формулы (8) при учете только первого порядка теории возмущений следует, что расстояние между центральным переходом и сателлитом пропорционально  $\frac{h\nu_Q}{2} (m - \frac{1}{2}) [3 \cos^2 \theta - 1]$ . Таким образом, учитывая только первый порядок теории возмущений, из анализа спектра ЯМР в локальном поле невозможно одновременно определить квадрупольную частоту и угол между главной осью тензора ГЭП и локальным полем, наведенным на ядре. В рамках этого приближения сателлитные линии располагаются строго симметрично относительно центрального перехода, в связи с этим возникает неоднозначность, для любого угла  $\theta$  возможно подобрать соответствующее значение  $\nu_Q$ , при котором описываются экспериментальные данные. При учете более высоких порядков сателлитные линии не симметричны относительно центрального перехода и неоднозначность между выбором квадрупольной частоты и ориентацией локального поля относительно главной оси тензора ГЭП снимается. Используя этот тонкий эффект, удается определить по спектрам как направление локального поля, так и параметры квадрупольного взаимодействия. Из анализа спектра мы получили, что локальное наведенное на ядре поле составляет  $H_{loc} = 110.1$  кЭ, угол между на-



**Рис. 7.** Спектр ЯМР  $^{209}\text{Bi}$  в локальном магнитном поле антиферромагнетика  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при температуре  $T = 4.2$  К (●) [15]. Сплошная коричневая линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul. Узкие пики — результат моделирования без учета распределения локального поля  $\delta H_{loc}$  и квадрупольной частоты  $\delta\nu_Q$

правлением главной оси тензора ГЭП и локальным полем, наведенным на ядре, составляет  $90(5)^\circ$ , это означает, что магнитные моменты лежат в плоскости  $\text{CuO}_2$ , квадрупольная частота  $^{63}\nu_Q = 7.4(2)$  МГц и параметр асимметрии  $\eta = 0$ .

Рассмотрим еще один пример спектра поликристаллического соединения в состоянии магнитного упорядочения. На рис. 7 представлен спектр  $^{209}\text{Bi}$  поликристаллического  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  в нулевом магнитном поле при  $T = 4.2$  К [15].

По сравнению с предыдущим примером, данный спектр более сложный с точки зрения расшифровки. Ядро  $^{209}\text{Bi}$  имеет спин  $I = 9/2$  и следует ожидать как минимум 9 линий, а также ядро имеет достаточно большой квадрупольный момент и, как следствие, сигнал ЯМР наблюдается в очень широком диапазоне от 25 до 140 МГц. Более того, на низких частотах квадрупольное взаимодействие сравнимо с зеемановским, тем самым происходит смешивание волновых функций, и мы наблюдаем в эксперименте суперпозицию состояний. Таким образом, при компьютерном моделировании необходимо использовать опцию диагонализации матрицы гамильтониана квадрупольного и магнитного взаимодействий. При моделировании спектра мы использовали опцию Simul — распределение подгоночного параметра. Эта опция подразумевает, что данный подгоночный параметр имеет не единственное значение,

а распределение, например гауссово. Введение такого распределения является более физичным, чем стандартное уширение набора дельта-функций, возникающее при моделировании от одной определенной частоты переходов. Из анализа спектра, приведенного на рис. 7, определены следующие параметры:  $^{209}\text{H}_{loc} = 85(5)$  кЭ,  $H_x^{EFG} = 0$ ,  $H_y^{EFG} = 33$  кЭ,  $H_z^{EFG} = 78$  кЭ,  $\delta H_{loc} = 6$  кЭ,  $\nu_Q = 14(1)$  МГц,  $\delta\nu_Q = 3$  МГц,  $\eta = 0.75$ .

### 3.5. Спектры ЯМР в поликристаллах с магнитным упорядочением во внешнем магнитном поле

Выше были рассмотрены особенности спектра ЯМР поликристалла, находящегося в нулевом магнитном поле в упорядоченном состоянии. Было отмечено, что в отсутствие внешнего магнитного поля в поликристаллическом образце все кристаллиты с точки зрения магнитного и зарядового окружения эквивалентны. Поэтому спектры подобны спектрам в монокристалле. При включении внешнего магнитного поля вырождение по направлению снимается, и спектр значительно усложняется. Так, например, если система ядерных спинов в нулевом поле резонировала на частоте  $\gamma H_{loc}$ , то при включении поля спектр является суммой субспектров с резонансными частотами от  $\nu_0 - \gamma H_{loc}$  до  $\nu_0 + \gamma H_{loc}$ , где  $H_{loc}$  — наведенное локальное поле на ядре,  $\nu_0 = \gamma H_0$  — резонансная частота во внешнем магнитном поле  $H_0$  в немагнитном состоянии. На рис. 8 приведен спектр в соединении  $\text{CaMnO}_3$  [16], записанный с разверткой по частоте в поле  $H_0 = 94$  кЭ в парамагнитной и антиферромагнитной фазах. Ниже температуры  $T_N = 123$  К линия уширяется и имеет трапециевидную форму с шириной на половине высоты  $\delta\nu = \gamma\delta H$ , где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение  $^{17}\text{O}$ .

Ширина спектра в парамагнитном состоянии равна приблизительно 1.8 МГц, ширина спектра в упорядоченном состоянии — приблизительно 9 МГц; таким образом, основной вклад в форму линии дает эффект магнитного упорядочения спинов. Для простоты рассмотрим моделирование спектра, пренебрегая квадрупольным взаимодействием. В этом случае задача становится очень простой, поскольку отпадает необходимость понимать взаимную ориентацию систем координат ГЭП, кристалла и направления наведенного магнитного поля. В отсутствие квадрупольного взаимодействия спектр системы эквивалентных спинов представляет собой дельта-функцию, при наличии магнитного упорядочения в магнитном поле ядра резонируют в диапа-

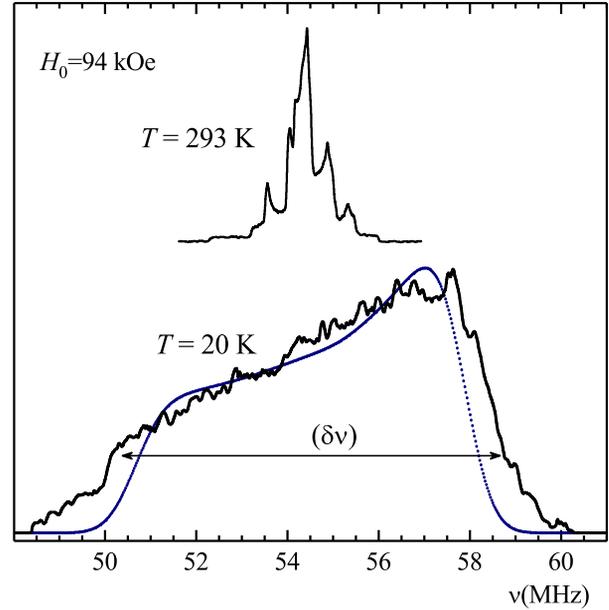


Рис. 8. Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  в парамагнитной ( $T = 293$  К) и магнитоупорядоченной ( $T = 20$  К) фазах  $\text{CaMnO}_3$ . Синяя пунктирная линия — результат компьютерного моделирования спектра программой Simul

зоне от  $\nu_0 - \gamma H_{loc}$  до  $\nu_0 + \gamma H_{loc}$ . В этом случае, с точностью до учета энергии кванта, спектр, записанный с разверткой по частоте, представляет собой линию прямоугольной формы. Следует отметить, что это утверждение верно, только в случае если спектр записан разверткой по частоте в постоянном магнитном поле. Так, например, в работах [17, 18] спектры изотропного поликристаллического антиферромагнетика на немагнитных ядрах, записанные с разверткой по полю, имеют форму трапеции. Несмотря на то, что спектр на рис. 8 записан с разверткой по частоте, в эксперименте мы получили трапециевидную форму линии. Этот эффект мы связываем с подкосом антиферромагнитной решетки в сильном магнитном поле (кантинг). В достаточно грубом приближении кантинг в антиферромагнитной решетке может быть описан тензором магнитного сдвига следующего вида:

$$K_{\alpha,\beta} = \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

говорящим о том, что подкос решетки возникает только в направлении, когда магнитное поле перпендикулярно направлению магнитных моментов. Данный тензор записан в системе координат, где ось  $\mathbf{z}$  параллельна направлению магнитного момента в антиферромагнитной решетке.

В этом случае дополнительное магнитное поле, которое возникает вдоль внешнего магнитного поля за счет подкоса антиферромагнитной решетки, будет пропорционально  $\mu \sin \theta$ , где  $\mu$  — магнитный момент электрона,  $\theta$  — угол между направлением внешнего магнитного поля и магнитным моментом электрона. Удовлетворительную симуляцию можно получить при следующих параметрах:  $K_y = -1.5\%$ ,  $K_x = 0$  и  $H_{loc,z} = 6.3$  кЭ. Таким образом, наведенное поле, возникающее за счет кантинга (1.5% от  $H_0 = 94$  кЭ), составляет оценочно  $H_{loc,cant} \approx 1.4$  кЭ, что соответствует  $12^\circ$ . На нижнем рис. 8 приведены результаты данной симуляции.

Расчет классического дипольного поля, проведенный для двух неэквивалентных позиций кислорода, в кластере 10 на 10 параметров решетки дает следующие величины: при ориентации магнитного момента  $\mu = 2.8\mu_B$  [19] вдоль оси  $\mathbf{c}$  для позиции O1  $\mathbf{H}_{loc} = [0 \ -5.26 \ 0]$  кЭ и для позиции O2  $\mathbf{H}_{loc} = [0 \ 1.5 \pm 3.64]$  кЭ ( $|\mathbf{H}_{loc}| = 3.95$  кЭ). Хорошее согласие наведенных локальных полей, полученных из расчета и моделирования спектров ( $K_y = -1.5\%$  и  $H_{loc,z} = 6.3$  кЭ), а также отрицательное значение  $K_y$  указывают на то, что в гамильтониан сверхтонкого взаимодействия основной вклад вносит диполь-дипольное взаимодействие.

### 3.6. Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в нулевом магнитном поле

В этом и следующем разделах на примере соединений  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  рассмотрим методы моделирования спектров ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой. В монокристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  были проведены ЯМР-измерения  $^{63,65}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) при температурах  $T = 4.2$  К в отсутствие магнитного поля при ориентации оси  $\mathbf{c}$  кристалла перпендикулярно оси ЯМР-катушки (рис. 9) [20]. В данном соединении имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции меди: ионы в магнитном состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  и в немагнитном  $\text{Cu}^+$ . В то же время элементарная ячейка  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в плоскостях I, II, III, IV [21].

В наших экспериментах сигнал ЯМР наблюдался только от одной позиции меди. Причина невозможности детектирования сигнала ЯМР на магнитной меди — крайне малая величина времени спиновой релаксации ядерного спина,  $T_2 < 10^{-6}$  с.

При данных условиях, когда проводится эксперимент в отсутствие внешнего магнитного поля, величина квадрупольного взаимодействия сравнима с величиной магнитного взаимодействия, поэтому для моделирования спектров использовался метод численного решения уравнения Шредингера, когда

$$\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{MS} + \mathcal{H}_{loc} \simeq \mathcal{H}_Q.$$

В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при температуре выше точки Нееля в нулевом магнитном поле спектр представляет из себя две узкие одиночные линии, каждая из которых соответствует разным изотопам меди:  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . При наличии слабого произвольно направленного магнитного поля  $\gamma H_0 \ll \nu_Q$  одиночная линия ЯКР трансформируется в пять резонансных пиков (для спина  $I = 3/2$ ) [1]. Такое усложнение спектра происходит вследствие снятия вырождения состояния  $|\pm \frac{3}{2}\rangle$  и смешивания состояний  $|\pm \frac{1}{2}\rangle$  и  $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ . Положение, количество пиков и их интенсивность зависят от направления внешнего магнитного поля. При анализе экспериментальных данных предполагалось, что в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  реализуется несоизмеримая спиральная магнитная структура [22, 23], в которой изменение магнитного момента иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  вдоль цепочки определяется следующим образом:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_i) = |\boldsymbol{\mu}| \mathbf{l}_1 \cos(q_y y + \psi_0) + |\boldsymbol{\mu}| \mathbf{l}_2 \sin(q_y y + \psi_0), \quad (27)$$

где  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2$  — пара единичных ортогональных векторов,  $q_y = 0.1742 \frac{2\pi}{b}$  [22] — компонента волнового вектора несоизмеримости магнитной структуры,  $|\boldsymbol{\mu}|$  — амплитуда магнитного момента ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в магнитоупорядоченной фазе,  $\mathbf{n} = \mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2$  — нормаль к плоскости магнитных моментов. Другими словами, магнитные моменты на ядрах вдоль цепочки находятся в одной плоскости и каждый следующий повернут на  $62.7^\circ$ . Значение локального магнитного поля  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  в точке  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{R}$  — позиция меди  $\text{Cu}^+$ ), расположенной на расстоянии  $\mathbf{r}_i - \mathbf{R}$  от ближайшего соседнего иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , можно записать в виде следующего выражения:

$$\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^4 A_{\alpha,\alpha} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_i), \quad (28)$$

где  $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_i)$  — спиновая поляризация на позициях ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а  $A_{\alpha,\alpha}$  — изотропный тензор наведенного сверхтонкого поля,  $\alpha \equiv x, y, z$ , суммирование проводится по четырем ближайшим соседям магнитных ионов меди. Расчет дипольных магнитных полей на позициях  $\text{Cu}^+$ ,  $\mathbf{H}_{dip} = \sum_i (3\mathbf{r}_i(\boldsymbol{\mu}\mathbf{r}_i) - \boldsymbol{\mu}|\mathbf{r}_i|^2)/|\mathbf{r}_i|^5$

показал, что  $\mathbf{H}_{dip} \approx 2$  кЭ много меньше экспериментально определенного локального поля  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$ . Поэтому при дальнейшем анализе спектров мы пренебрегали вкладом  $\mathbf{H}_{dip}$  и считали, что  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  определяется главным образом изотропным наведенным полем  $\mathbf{H}_{hf}$ . Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  при определенном направлении  $\mathbf{H}_0$  характеризует распределение по кристаллу проекции локального магнитного поля  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  в месте расположения ядра-зонда на направление внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ . В модели планарной спирали [24] пространственная ориентация магнитных моментов задается набором углов Эйлера  $\gamma, \theta, \psi$  (см. разд. 2.2). Здесь и ниже будет употребляться термин «геликс», описывающий пространственное распределение магнитных моментов в цепочке.

В реальном кристалле, в цепочке вдоль оси  $\mathbf{b}$ , каждый следующий магнитный момент на  $\text{Cu}^{2+}$  повернут на  $62.7^\circ$  (формула (27)) относительно предыдущего. Если все магнитные моменты мысленно транслировать в одну точку, то получим веер магнитных моментов, лежащих в одной плоскости. С точки зрения ЯМР данное представление распределения магнитных моментов является удобным. ЯМР является локальным методом, что означает чувствительность только к соседям, но это не означает, что он способен определить зарядовое и магнитное окружение на конкретном ядре. Сигнал ЯМР — это сумма сигналов от всех ядер системы. Поэтому при расчете формы линии спектра математически задача может быть поставлена так: определить резонансные частоты на ядре, если магнитный момент может принимать одно из любых направлений геликса. Следует отметить, что ЯМР на меди не способен определить, на какой конкретно угол (по данным нейтронографии  $62.7^\circ$ ) повернут магнитный момент относительно соседа. Но принципиально важно, что в среднем по кристаллу направление магнитного момента может быть любым с точностью до плоскости. Таким образом, выражение для суммарного магнитного поля (19), входящее в гамильтониан, переписывается в следующем виде:

$$\mathbf{H}_{Sum}^{EFG}(\mathbf{R}) = \mathbf{H}_{loc}^{EFG}(\mathbf{R}), \quad (29)$$

где  $\mathbf{R}$  — позиция меди  $\text{Cu}^+$ .

Выразим проекцию магнитного момента на ядре  $\text{Cu}^+$  в зависимости от  $\theta$  и  $\psi$  геликса. Пусть  $\alpha$  — угол между магнитным моментом и осью  $y$  в плоскости геликса. В системе координат, где нормаль геликса  $\mathbf{n}$  параллельна  $z$ , магнитное поле

$$\mathbf{H}_{loc}^g = |\mathbf{H}_{loc}| \begin{bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (30)$$

Тогда в системе координат кристалла проекции локального магнитного поля  $\mathbf{H}_{loc}$  на оси  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  кристалла задаются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{loc}^{Cr} &= R_z(\psi)^{-1} R_y(\theta)^{-1} \mathbf{H}_{loc}^g = \\ &= |\mathbf{H}_{loc}| \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \theta \sin \alpha - \sin \psi \cos \alpha \\ \sin \psi \cos \theta \sin \alpha + \cos \psi \cos \alpha \\ -\sin \theta \sin \alpha \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (31)$$

При несоизмеримой модуляции локального поля в кристалле компоненты вектора  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  непрерывно принимают все значения между минимальной и максимальной величинами, когда  $\mathbf{R}$  пробегает по всем позициям  $\text{Cu}^{2+}$  в цепочке. Поэтому для расчета спектра необходимо проводить усреднение по углу  $\alpha$ ,

$$f(\omega) \propto \gamma_n \frac{1}{|\partial H_{loc} / \partial \alpha|}, \quad 0 \leq \alpha \leq 2\pi.$$

Для моделирования спектров ЯМР с зависящим от координаты локальным полем  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  имеется опция, позволяющая задавать пространственное распределение. В рассматриваемом случае локальное поле задано формулой (31). Необходимо создать текстовый файл, в котором будет определена функция переопределения локального поля и описаны дополнительные переменные и их параметры. Разберем конкретный пример файла, с помощью которого проводилось компьютерное моделирование спектра  $^{63,65}\text{Cu}$  в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Ниже приведен листинг файла:

```
[REDEFINE]
Hx=(cos(p1)*cos(p2)*sin(p0)-sin(p1)*cos(p0))*p3
Hy=(sin(p1)*cos(p2)*sin(p0)+cos(p1)*cos(p0))*p3
Hz=-sin(p2)*sin(p0)*p3
[P1] NAME="Psi" POINT=1 MIN=-180 MAX=180
[P2] NAME="Theta" POINT=1 MIN=-180 MAX=180
[P3] NAME="Hloc" POINT=1 MIN=0 MAX=30
[P0] NAME="Alpha" POINT=256 FROM=0 TO=6.28
```

В нем в секции [REDEFINE] определена функция локального поля, в соответствии с формулой (31), в зависимости от следующих параметров:  $\theta, \psi$  — углы, задающие нормаль геликса,  $|\mathbf{H}_{loc}|$  — величина магнитного момента на ядре,  $\alpha$  — угол между магнитным моментом и осью  $y$  в плоскости геликса. В секциях [P1], [P2], [P3], [P0] определяются параметры этих переменных, в частности, такие как имя переменной, пределы, в которых данная переменная может изменяться. В секции [P0] задано, что

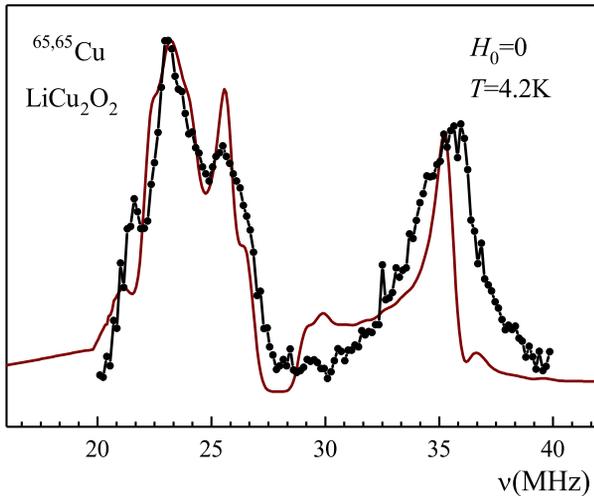


Рис. 9. Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  (●) [20]. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul

переменная  $\alpha$  изменяется от 0 до  $2\pi$  и принимает 256 различных значений. С учетом заданных в диалоговом окне переменных  $\theta, \psi, |\mathbf{H}_{loc}|$  решается 256 (POINT=256) уравнений Шредингера, рассчитываются энергии переходов и их вероятности. На основании этих данных строится гистограмма, показывающая сколько ядер резонируют на определенной частоте, далее проводится свертка с функцией Гаусса.

На рис. 9 приведен спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$ . Сплошная линия на рисунке демонстрирует результат моделирования спектров с помощью программы Simul. При симуляции использовались квадрупольные частоты и параметр асимметрии, определенные в парамагнитном состоянии при температуре  $T = 290 \text{ K}$  в этом же образце:  $^{63}\nu_Q = 27.1 \text{ МГц}$ ,  $^{65}\nu_Q = 25.1 \text{ МГц}$ ,  $\eta = 0$  [20]. В качестве варьируемых параметров использовалась амплитуда локального поля на позициях  $\text{Cu}^+$   $|\mathbf{H}_{loc}|$ , а также углы  $\psi$  и  $\theta$ , задающие пространственную ориентацию спирали. Наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными спектрами было достигнуто при следующих параметрах:  $\theta = 40(2)^\circ$  и  $|\mathbf{H}_{loc}| = 12.0(1) \text{ кЭ}$ . Суммируя полученные результаты, отметим, что спектры ЯМР немагнитных ионов меди  $\text{Cu}^+$  в магнитоупорядоченном состоянии кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры.

При этом выяснено, что в оксиде  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  спиновая спираль при  $H_0 = 0$  не лежит в плоскости  $ab$ .

### 3.7. Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в магнитном поле

Элементарная ячейка  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в плоскостях I, II, III, IV. С другой стороны, во внешнем магнитном поле позиции  $\text{Cu}^{2+}$  становятся магнитно неэквивалентными, поскольку для каждой плоскости направление магнитных моментов различно. Таким образом, в отличие от ЯМР в нулевом магнитном поле, для компьютерного моделирования спектров в магнитном поле необходимо учитывать пространственное распределение магнитного момента для всех четырех магнитно неэквивалентных позиций  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для описания экспериментальных данных использовалась модель планарной спиральной структуры. В данной модели поворот магнитных моментов относительно друг друга при переходе с одного магнитного иона на другой, находящихся в пределах одного слоя  $m$  ( $m = \text{I, II, III, IV}$ ), происходит в одной плоскости — плоскости геликса. Пространственная ориентация магнитного момента иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k}$ , расположенного на позиции  $m, i, j, k$ , выражается по аналогии с формулой (27) следующим образом:

$$\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \theta \sin \alpha_{m,i,j,k} - \sin \psi \cos \alpha_{m,i,j,k} \\ \sin \psi \cos \theta \sin \alpha_{m,i,j,k} + \cos \psi \cos \alpha_{m,i,j,k} \\ - \sin \theta \sin \alpha_{m,i,j,k} \end{bmatrix}. \quad (32)$$

Здесь  $\theta_m$  ( $m = \text{I, II, III, IV}$ ) — угол между осью кристалла  $\mathbf{c}$  и нормалью  $\mathbf{n}_m$  к плоскости геликса;  $\psi_m$  — угол между проекцией  $\mathbf{n}$  на плоскость  $ab$  и осью  $\mathbf{a}$ ;  $\alpha_{m,i,j,k}$  — угол между направлением магнитного момента в спиновой спирали и линией пересечения плоскости геликса с плоскостью  $ab$ . Углы  $\alpha_{m,i,j,k}$  для четырех плоскостей I–IV могут быть выражены через начальную фазу  $\alpha_{m0}$  и волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, 0.228\frac{\pi}{b}, 0)$  [25] для  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ :

$$\alpha_{m,i,j,k} = \mathbf{k} \begin{bmatrix} i_a \\ j_b \\ k_c \end{bmatrix} + \alpha_{m0}. \quad (33)$$

Поскольку во внешнем магнитном поле возникают четыре магнитно неэквивалентные позиции меди, формулы для распределения локального поля  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  становятся более громоздкими. Более того, для описания спектров, где присутствует прямое дипольное взаимодействие, элементарным переопределением обойтись невозможно, как это было сделано в предыдущем разделе. Поэтому для решения данной задачи было разработано более мощное средство для переопределения параметров, входящих в гамильтониан взаимодействия, в частности, наведенное локальное поле. Это средство основано на написании плагина на стандартном языке C++, создании динамически подключаемой библиотеки (DLL) и вызове плагина из программы Simul.

В процессе анализа спектров, записанных во внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии, было выяснено, что спектры могут быть описаны в предположении расщепления каждой из представленных на рис. 10 узких линий (парамагнитная фаза) на характерную двугорбую спектральную линию. При этом центр симметрии получившегося дублета соответствует резонансной частоте нерасщепленной линии. Такой характер расщепления спектров при переходе в упорядоченное магнитное состояние может являться признаком того, что эффективное локальное поле  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$  в месте расположения ионов  $\text{Cu}^+$  индуцируется магнитной структурой с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [26]. На рис. 10 для случая  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$  в соединении  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу ( $^{63}\text{C}$ ,  $^{65}\text{C}$ ) и спутникам ( $^{63}\text{S}$ ,  $^{65}\text{S}$ ); также показаны величины расщепления ( $\Delta^{63\nu}$ ,  $\Delta^{65\nu}$ ) центрального перехода  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  и спутников  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$  каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное.

Поскольку элементарная ячейка содержит четыре магнитно неэквивалентные позиции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в слоях  $m = \text{I-IV}$ , моделирование спектров ЯМР требует использования довольно большого количества варьируемых параметров. Это препятствие удается частично обойти. При произвольных значениях углов  $\theta_m$ ,  $\psi_m$  и фаз  $\alpha_m$  можно ожидать расщепления каждой линии ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в сложный спектр с четырьмя парами максимумов. Реальные же, экспериментально полученные, спектры на меди в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b, c}$  (рис. 10) [27] представляют собой набор симметрично расщеплен-

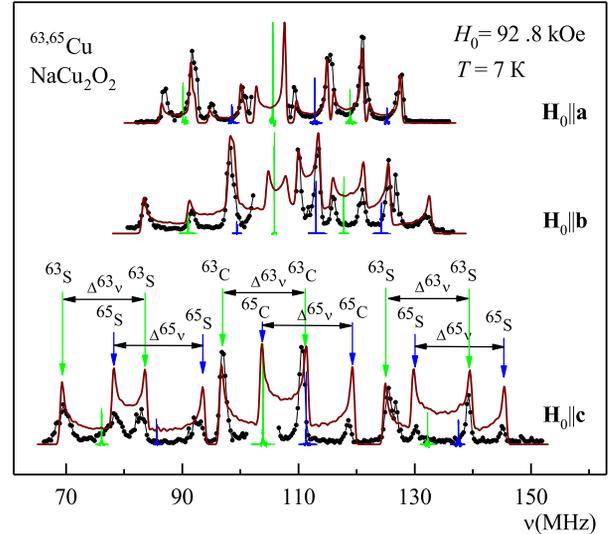
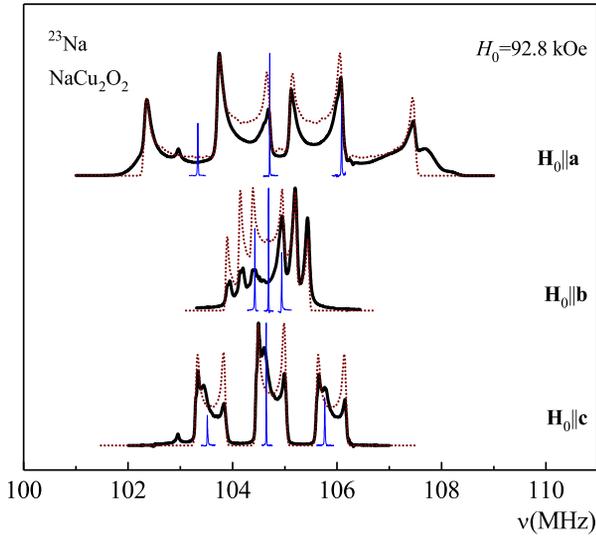


Рис. 10. Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 7 \text{ K}$  и ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b, c}$  (•) [27]. Узкие спектральные пики соответствуют спектрам ЯМР в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Сплошные коричневые линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul

ных двугорбых линий, которые могут быть описаны только вполне ограниченным набором взаимных пространственных ориентаций плоскостей геликсов в цепочках I, II, III, IV. Так, нами было выяснено, что двухпиковое расщепление линий ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  возможно лишь в случае, если для углов  $\psi_m$  выполняется условие  $\psi_i - \psi_j = 0$  или  $\psi_i - \psi_j = 180^\circ$  ( $i, j = \text{I, II, III, IV}$ ), а нормали геликсов  $\mathbf{n}_m$  попарно коллинеарны. Это согласуется с результатом работы [28], в которой авторы, минимизируя спиновый гамильтониан относительно параметров  $\mathbf{k}$ ,  $\theta_m$ ,  $\psi_m$ ,  $\alpha_m$  и учитывая симметричные свойства пространственной группы  $Pnma$ , получили единое значение  $\psi_m$  для всех  $m$ . С учетом названных выше ограничений на углы  $\theta_m$ ,  $\psi_m$  становятся возможными только шесть различных моделей пространственной ориентации спиновых спиралей в слоях I, II, III, IV. Это три модели, в которых нормали геликсов  $\mathbf{n}_m$  попарно параллельны:  $\mathbf{n}_I \parallel \mathbf{n}_{IV}$  и  $\mathbf{n}_{II} \parallel \mathbf{n}_{III}$ ,  $\mathbf{n}_I \parallel \mathbf{n}_{II}$  и  $\mathbf{n}_{III} \parallel \mathbf{n}_{IV}$ ,  $\mathbf{n}_I \parallel \mathbf{n}_{III}$  и  $\mathbf{n}_{II} \parallel \mathbf{n}_{IV}$ , и три модели, в которых нормали  $\mathbf{n}_m$  попарно антипараллельны. Полный набор спектров ЯМР  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b, c}$  удалось полностью смоделировать в рамках только одной из шести моделей. При анализе спектров ЯМР в качестве варьируемых параметров использовалась амплитуда локального сверхтонкого поля



**Рис. 11.** Спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 7$  К и ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  (сплошные черные линии) [27]. Узкие спектральные пики соответствуют спектрам ЯМР в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Пунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul

$|\mathbf{H}_{loc,hf}| = A_{\alpha,\alpha}\mu$ , наведенного на позиции  $\text{Cu}^+$  одним соседним магнитным моментом иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Также варьировались углы  $\theta_m, \psi_m$  с учетом ограничений, накладываемых на них каждой из шести описанных выше моделей, и разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях I, II, III, IV. Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчетными и экспериментальными спектрами, представлены в табл. 2,  $|\mathbf{H}_{loc}| = 5.3(1)$  кЭ.

### 3.8. Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в магнитном поле при наличии дальнедействующего дипольного поля

При моделировании спектров на ядрах меди в предыдущих двух разделах, при несоизмеримой модуляции локального поля в кристалле  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$ , не было необходимости понимать, где именно в пространстве находится ядро с магнитным моментом, достаточно было знать, что наведенное магнитное поле непрерывно принимает все значения между минимальной и максимальной величинами, и для расчета спектра проводилось усреднение по углу  $\alpha$ ,

**Таблица 2.** Параметры моделирования спектров ЯМР в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$

	$\theta_m(\text{I,II,III,IV})$	$\psi_m(\text{I,II,III,IV})$
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	$145^\circ, -145^\circ, 35^\circ, -35^\circ$	$-45^\circ$
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	$102^\circ, -102^\circ, 78^\circ, -78^\circ$	$180^\circ$
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	$128^\circ, -128^\circ, 52^\circ, -52^\circ$	$-90^\circ$

$$f(\omega) \propto \gamma_n \frac{1}{|\partial H_{loc} / \partial \alpha|}, \quad 0 \leq \alpha \leq 2\pi.$$

Дело в том, что при контактном взаимодействии магнитный момент «передается» коллинеарно. Для случая дипольного взаимодействия необходимо закладывать пространственное распределение магнитного момента, привязываясь конкретно к координате  $(x, y, z)$  магнитного момента.

В случае, когда дипольный вклад является основным, значение локального магнитного поля  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R})$ , создаваемого в точке  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{R}$  — позиция  $\text{Na}^+$ ) магнитными моментами ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с радиус-вектором  $\mathbf{r}_{m,i,j,k}$ , определяется дальнедействующим дипольным полем  $\mathbf{H}_{dip}$ :

$$\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{R}) = \sum_{m,i,j,k} \frac{(3\mathbf{r}'_{m,i,j,k}(\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} \mathbf{r}'_{m,i,j,k}) - \boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} |\mathbf{r}'_{m,i,j,k}|^2)}{|\mathbf{r}'_{m,i,j,k}|^5}. \quad (34)$$

Здесь  $\boldsymbol{\mu}$  — магнитный момент, измеряемый в магнетонах Бора  $\mu_B$  иона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\mathbf{r}'_{m,i,j,k} = \mathbf{r}_{m,i,j,k} - \mathbf{R}$ .

При расчете наведенных локальных полей при написании плагина учитывалось реальное расположение атомов в кристалле (данные взяты из работ [24, 29]), а также значение вектора магнитной структуры  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, 0.228\frac{\pi}{b}, 0)$ , что соответствует углу  $41^\circ$  между соседними магнитными моментами в цепочке [25]. Пространственная ориентация магнитного момента иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  рассчитывалась, как было описано в предыдущем разделе. Расчет проводился для кластера размером порядка десяти параметров решетки.

Отметим некоторое несоответствие интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров  $^{63,65}\text{Cu}$ . Дело в том, что некоторые параметры ЯМР, влияющие на интенсивность спектров, например, такие как времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества, являются зависимыми от резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удается

записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это и приводит к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в результате анализа, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не об их интенсивностях.

При анализе спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  использовались значения квадрупольной частоты и параметра асимметрии, полученные для этого образца в парамагнитном состоянии:  $^{23}\nu_Q = 1.377$  МГц,  $\eta = 0.62$  [27].

При анализе спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (рис. 11) [27] в качестве варьируемого параметра использовалась величина эффективного магнитного момента на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  в магнитоупорядоченной фазе. Также варьировались углы  $\theta_m$ ,  $\psi_m$ . Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчетными и экспериментальными спектрами, записанными при ориентациях  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , представлены в табл. 2,  $\mu = 0.59\mu_B$ .

Картина магнитной структуры в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляется следующей. В слоях I, IV и в слоях II, III плоскости геликсов параллельны. Нормаль  $\mathbf{n}$  к плоскости геликса в слое отклонена от оси  $\mathbf{c}$ . Таким образом, спиновые спирали внутри бислоя (II–III) и (I–IV) имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов. Отметим, что такая же последовательность направлений закручивания спиновых спиралей в слоях  $m = \text{I, II, III, IV}$  была предложена для объяснения результатов исследований методом нейтронной дифракции магнитной структуры  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [30].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье описаны методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействий с помощью программы Simul. Программа эффективно используется в настоящее время как в крупных Российских научных центрах (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; ФИАН, Москва; ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург; ИФМ УРО РАН), так и в ряде зарубежных центров ЯМР-спектроскопии (Высшая школа промышленной физики и химии, Париж, Франция; Университет Хоккайдо, Саппоро, Япония; Университет штата Айова, Эймс, США). Появление этой статьи обусловлено большим количеством вопросов от наших коллег об особенностях функционирования этой програм-

мы. Мы надеемся, что после публикации статьи вопросов будет меньше, а количество пользователей возрастет.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (тема «Функция», № 122021000035-6).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
2. К. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
3. G. H. Stauss, *J. Chem. Phys.* **40**, 1988 (1964).
4. W. H. Jones, T. P. Graham, and R. G. Barnes, *Phys. Rev.* **135**, AB2.4 (1964).
5. K. Narita, J. Umeda J, and H. Kusumoto, *J. Chem. Phys.* **44**, 2719 (1966).
6. J. F. Baugher, P. C. Taylor, T. Oja et al., *J. Chem. Phys.* **50**, 4914 (1969).
7. R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger et al., *J. Chem. Phys.* **60**, 2310 (1974).
8. В. И. Чижик, *Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения*, Изд-во СПбГУ (2009).
9. A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova et al., *Phys. Rev. B* **96**, 104409 (2017).
10. A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova et al., *Phys. Rev. B* **93**, 174413 (2016).
11. Y. Piskunov, K. Mikhalev, Y. Zhdanov et al., *Physica C: Superconductivity* **300**, 225 (1998).
12. S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi et al., *Phys. Rev. B* **47**, 2825 (1993).
13. K. Mikhalev, S. Verkhovskii, A. Gerashenko et al., *Phys. Rev. B* **69**, 132415 (2004).
14. K. Mikhalev, K. Kumagai, Y. Furukawa et al., *Physica C* **304**, 165 (1998).
15. A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii et al., *Phys. Rev. B* **72**, 054442 (2005).
16. A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii et al., *Phys. Rev. B* **79**, 214414 (2009).
17. Jun Kikuchi, Kazuhiro Ishiguchi, Kiyochiro Motoya et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2660 (2000).
18. A. A. Gippius, A. V. Tkachev, S. V. Zhurenko et al., *Phys. Rev. B* **102**, 214416 (2020).

19. C. R. Wiebe, J. E. Greedan, J. S. Gardner et al., Phys. Rev. B **64**, 064421 (2001).
20. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 527 (2010).
21. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., ЖЭТФ **135**, 1151 (2009).
22. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
23. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., Phys. Rev. B **70**, 020406 (2004).
24. R. Berger, P. Onnerud, and R. Tellgren, J. Alloys Comp. **184**, 315 (1992).
25. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., Phys. Rev. B **71**, 140402 (2005).
26. R. Blinc, Phys. Rep. **79**, 331 (1981).
27. А. Садыков, А. Геращенко, Ю. Пискунов и др., ЖЭТФ **146**, 990 (2014).
28. S. Furukawa, M. Sato, and S. Onoda, Phys. Rev. Lett. **105**, 257205 (2010).
29. A. Maljuk, A. Kulakov, M. Sofin et al., J. Crystal Growth **263**, 338 (2004).
30. L. Capogna, M. Reehuis, A. Maljuk et al., Phys. Rev. B **82**, 014407 (2010).