

ЯДЕРНЫЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ И ГЕКСАДЕКАПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЮТЕЦИЯ

Г.К.Семин, А.М.Раевский

Впервые получено экспериментальное доказательство существования ядерных гексадекапольных взаимодействий (на примере кристаллов соединений лютеция).

Несмотря на то, что ядерные гексадекапольные взаимодействия (ЯГДВ) были предсказаны Казимиром еще в 1936 г. ¹, попытки их экспериментального обнаружения, впервые принятые в 1955 г. ², продолжают до настоящего времени. Однако однозначного экспериментального доказательства существования ЯГДВ до сих пор не получено.

Гамильтониан рассматриваемой проблемы имеет вид

$$H = H_Q + H_M \quad (1)$$

где H_Q – гамильтониан, описывающий ядерные квадрупольные взаимодействия (ЯКВ); H_M – гамильтониан, описывающий ЯГДВ.

Совместное решение секулярных уравнений в аксиальном приближении для ЯГДВ дает для спина ядра $I = 7/2$ значения частот:

$$\nu_{QM(1/2 - 3/2)} = \frac{\Delta E_{(1/2 - 3/2)}(\eta)}{28} e^2 Qq_{zz} - \frac{12}{448} e^2 Mm, \quad (2)$$

$$\nu_{QM(3/2 - 5/2)} = \frac{\Delta E_{(3/2 - 5/2)}(\eta)}{28} e^2 Qq_{zz} - \frac{10}{448} e^2 Mm,$$

$$\nu_{QM(5/2 - 7/2)} = \frac{\Delta E_{(5/2 - 7/2)}(\eta)}{28} e^2 Qq_{zz} + \frac{20}{448} e^2 Mm.$$

Спектральные параметры ЯКР и ЯГДВ ^{175}Lu при 77 К

Соединение	Позиция атома лютеция	Частоты переходов, МГц			e^2Qq_{zz} МГц	η	e^2Mm МГц	$\frac{e^2Mm}{e^2Qq_{zz}}, \%$
		1/2 - 3/2	3/2 - 5/2	5/2 - 7/2				
Lu_2O_3	I	156,57 ± 0,06	312,81 ± 0,03	469,29 ± 0,16	2190,0 ± 0,4	0,015 ± 0,003	0,3 ± 2,0	0,01 ± 0,09
	II	158,85 ± 0,07	159,07 ± 0,06	251,34 ± 0,06	1217,2 ± 0,2	0,5840 ± 0,0004	-3,8 ± 1,1	-0,3 ± 0,1
$\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	I	95,400 ± 0,025	77,856 ± 0,015	119,933 ± 0,025	598,5 ± 0,1	0,780 ± 0,001	0,4 ± 0,4	0,07 ± 0,07
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	I	37,0 ± 0,4	70,0 ± 0,8	111,0 ± 0,8	505,1 ± 3,1	0,14 ± 0,01	66,6 ± 13,2	13,2 ± 2,6
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	I	56,07 ± 0,05	84,35 ± 0,05	99,84 ± 0,05	546,5 ± 0,2	0,234 ± 0,001	-372,6 ± 0,8	-68,2 ± 0,2
	II	53,63 ± 0,05	83,99 ± 0,05	94,52 ± 0,05	531,0 ± 0,2	0,184 ± 0,001	-422,8 ± 0,8	-79,6 ± 0,2

Здесь $\nu_{QM(ij)} = \nu_{Q(ij)} + \nu_{M(ij)}$ — наблюдаемые частоты спектра ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР); $\Delta E_{(ij)}(\eta)$ — разности корней секулярного уравнения для чисто квадрупольных взаимодействий (², в ¹² содержится конкретный вид решения секулярного уравнения для спина $I = 7/2$ в радикалах); $\eta = |(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}|$ — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП); $eq_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$, $eq_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$, $eq_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ ($|q_{yy}| < |q_{xx}| < |q_{zz}|$) — главные компоненты тензора ГЭП; $e^2 Qq_{zz}$ — константа ЯКВ (eQ — ядерный квадрупольный момент); $e^2 Mm$ — константа ЯГДВ (eM — ядерный электрический гексадекапольный момент, $em = \frac{\partial^4 V}{\partial z^4}$ — максимальная главная компонента тензора четвертых производных потенциала V в месте расположения атомного ядра) ².

Из соображений симметрии следует, что наибольший вклад в ЯКВ должны вносить валентные p -электроны резонансного атома, в то время как наибольший вклад в ЯГДВ — валентные d - или f -электроны ^{3,4}.

Из общих представлений наибольшее значение гексадекапольного момента следует ожидать для атомных ядер с максимально искаженной фигурой зарядового распределения. Интуитивно такое гексадекапольное искажение ожидается для ядер с максимальным квадрупольным моментом.

Наилучшим образом перечисленным выше требованиям удовлетворяет атом лютеция. Так, для ¹⁷⁵Lu (спин ядра $I = 7/2$) ядерный квадрупольный момент является самым большим среди ядер с полуцелочисленным спином ($eQ = 5,68$ бн). Валентная оболочка атома лютеция представлена d -электронами. Кроме того, в случае возмущения электронов f -оболочки атома лютеция координационными взаимодействиями может проявиться дополнительный (и весьма существенный) вклад в ЯГДВ, так как изменения ЯГДВ обратно пропорциональны пятой степени расстояния.

Наши измерения, анализ и проверка литературных данных ^{5,6} показали, что для кристаллов соединений лютеция не все спектры ЯКР ¹⁷⁵Lu описываются секулярным уравнением без гексадекапольной поправки. Результаты исследований и расчетов по (2) представлены в таблице. Из нее следует, что ЯГДВ могут изменяться в широких пределах от статистически неотличимых от нуля значений до величин одного порядка с ЯКВ.

Таким образом, получено первое экспериментальное подтверждение существования ЯГДВ.

Спектры ЯКР ¹⁷⁵Lu были изучены при 77 К с помощью импульсного спектрометра ЯКР ИСШ-2-13 производства СКБ ИРЭ АН СССР ⁷. Для измерений частот и ширин линий ЯКР были использованы методы переноса спектра гетеродина ⁷, нулевых биений ⁸, частотных меток ⁹. Все использованные методы при многократных измерениях дали сходные результаты. При этом удалось установить воспроизводимость результатов измерений, которая оказалась близкой к $0,1 \Delta\nu_{1/2}$ (где $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина спектральной линии на полувысоте). Величина воспроизводимости указана в таблице и использовалась при решении системы уравнений (2) с помощью стандартной процедуры наименьших квадратов относительно $e^2 Qq_{zz}$, $e^2 Mm$ и η ¹⁰. Все расчеты выполнены на микро-ЭВМ "Искра-226" ¹¹.

Литература

1. Casimir H.B.G. Teyler's Tweede Genootschap (Haarlem), 1936, 11, 36.
2. Wang T.-C. Phys. Rev., 1955, 99, 566.
3. Segel S.L. J. Chem. Phys., 1978, 69, 2434.
4. Wang T.-J. J. Magn. Res., 1985, 64, 194.
5. Волков А.Ф. Журн. физ. химии, 1980, 54, 3058.
6. Le Dang Khoi, Rotter M. Phys. Lett., 1971, 34A, 382.
7. Павлов Б.Н. Кн.: Приборы и оборудование для научных исследований. М.: СКБ ИРЭ АН СССР, 1983, с. 4.
8. Гоноровский И.С. Радиотехнические цепи и сигналы. Ч. 2. М.: Советское радио, 1967, с. 143.

9. *Gotoi H. J. Magn. Res.*, 1983, **54**, 36.

10. *Бронштейн С.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1981, с. 289.

11. *Абрамович С.Н., Бойко В.В., Бутрин Б.П. и др.* Микропроц. средства и системы, 1985, № 2, с. 29.

12. *Амиантов И.Ю., Богуславский А.А., Семин Г.К.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, **49**, № 2, 401.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию

4 декабря 1985 г.

2 июля 1986 г.