

# Ядерный псевдоквадрупольный резонанс $^{141}\text{Pr}$ в ван-флековском парамагнетике $\text{PrF}_3$

Е. М. Алакшин, А. С. Александров, А. В. Егоров, А. В. Клочков, С. Л. Кораблева, М. С. Тагиров

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 23 мая 2011 г.

После переработки 27 июня 2011 г.

Сообщается о наблюдении ядерного псевдоквадрупольного резонанса  $^{141}\text{Pr}$  в ван-флековском парамагнетике  $\text{PrF}_3$ . Измерения проведены в трех образцах: монокристалле, микро- и наноразмерном порошках, при температуре 4.2 К. Получены спектры ядерного псевдоквадрупольного резонанса  $^{141}\text{Pr}$  и параметры спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Определены параметры ядерного спинового гамильтониана. Обнаружено, что параметры кристаллического электрического поля (КЭП) в нанокристаллах и микрокристаллах существенно отличаются друг от друга.

Первые исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного акустического резонанса (ЯАР)  $^{141}\text{Pr}$  в ван-флековском парамагнетике  $\text{PrF}_3$  были проведены еще в 1979 г. [1, 2]. В дальнейшем проводились исследования магнитной связи ядер празеодима в мелкодисперсных порошках трифторида празеодима с ядрами жидкого гелия-3 [3, 4]. Спектры ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  в  $\text{PrF}_3$  при низких температурах характеризуются сильной анизотропией эффективного ядерного магнитного момента празеодима и наличием квадрупольного и псевдоквадрупольного взаимодействий. В работе [1] на основе исследований спектров ЯМР найдены параметры спинового гамильтониана  $^{141}\text{Pr}$  в  $\text{PrF}_3$ , которые определяются кристаллическим электрическим полем. Там же показано, что псевдоквадрупольные взаимодействия существенно превышают квадрупольные в этой системе. Наблюдать же псевдоквадрупольные расщепления непосредственно, т.е. в отсутствие приложенного постоянного магнитного поля, до сих пор не удавалось. Это объясняется, по-видимому, чрезвычайно быстрой спин-спиновой релаксацией (в другом кристалле, сульфате празеодима, удалось наблюдать одну из линий [5]). В системах неупорядоченных кристаллитов (порошков) спектры ЯМР празеодима можно наблюдать практически в любых магнитных полях, что является следствием анизотропии эффективного (“усиленного”) ядерного магнетизма празеодима и псевдоквадрупольного взаимодействия. Однако сравнение именно такого спектра с симулированным на основе известных параметров позволило нам усомниться в том, что кристаллические электрические поля нанокристаллов и “макрокристаллов” идентичны [6]. Исследование ядерного псевдоквадрупольного резонанса (ЯПКР, или NPQR)  $^{141}\text{Pr}$  в монокристалле и порошках различной дисперсности позволяет измерить не-

посредственно параметры псевдоквадрупольного гамильтониана и корректировать параметры зеемановского гамильтониана. Изучение спин-спиновой взаимодвижения дает возможность оценить время спиновой диффузии в пределах нанокристалла. Кроме того, в настоящей работе приводятся данные по ширине и форме линий ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  в  $\text{PrF}_3$ .

В общем случае гамильтониан радиоземельного иона можно записать следующим образом:

$$H = H_{CF} + gJ\beta\mathbf{HJ} + a_J\mathbf{JI} - \gamma_I\hbar\mathbf{HI} + H_Q, \quad (1)$$

где первый член описывает взаимодействие с кристаллическим электрическим полем, второй и четвертый – электронное и ядерное зеемановское взаимодействия, третий – сверхтонкое, а последний – ядерное квадрупольное взаимодействие. В случае, когда основным электронным состоянием является синглет (ван-флековский ион), при температурах, удовлетворяющих условию  $kT \ll \Delta$ , где  $\Delta$  – энергия ближайшего возбужденного состояния, заселен только основной уровень. Электронно-ядерные уровни в этом случае могут быть вычислены во втором порядке теории возмущений (см., например, [6]). В качестве возмущения выступают второй и третий члены гамильтониана (1). В результате эффективный гамильтониан, включающий в себя только ядерные спиновые операторы, может быть записан как

$$H_I = -\hbar \sum_{\alpha=x,y,z} \gamma_\alpha H_\alpha I_\alpha + D \left[ I_z^2 + \frac{1}{3} I(I+1) \right] + E(I_x^2 - I_y^2) + H_Q, \quad (2)$$

где  $\gamma_\alpha$  – компоненты эффективного гиромагнитного отношения. Второй и третий члены записываются подобно гамильтониану ядерного квадрупольного взаимодействия. Однако они полностью обусловлены сверхтонким взаимодействием и не зависят от квад-

рупольного момента ядра. Поэтому они получили название псевдоквадрупольного взаимодействия. Резонансные переходы в отсутствие магнитного поля естественно называть ядерным псевдоквадрупольным резонансом.

Симметрия локального окружения иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{PrF}_3$  по разным данным есть  $C_s$  или  $C_2$ . В кристаллическом поле низкой симметрии основной мультиплет  $^3\text{H}_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  расщепляется на девять синглетов. По данным неупругого рассеяния нейтронов синглет, ближайший к основному, отделен от него интервалом  $59.5 \text{ см}^{-1}$  [7]. По данным ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  установлено, что в кристалле имеется три типа магнитно-эквивалентных центров  $\text{Pr}^{3+}$ . Спектры ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  описываются гамильтонианом (2) с параметрами  $[1, 2]$   $D/h 4.31(1) \text{ МГц}$ ,  $E/h = 0.30(1) \text{ МГц}$ ,  $\gamma_x/2\pi = 3.32(2) \text{ кГц/Э}$ ,  $\gamma_y/2\pi = 3.24(2) \text{ кГц/Э}$ ,  $\gamma_z/2\pi = 10.03(5) \text{ кГц/Э}$ .

В тех же работах было установлено, что квадрупольным взаимодействием можно пренебречь и в отсутствие магнитного поля уровни энергии определяются только вторым и третьим членами гамильтониана (2). Изотоп  $^{141}\text{Pr}$  имеет 100-процентную естественную распространенность,  $I = 5/2$ ,  $\gamma_1/2\pi = 1.26 \text{ кГц/Э}$ . В случае симметричного гамильтониана ( $E = 0$ ) уровни энергии представляют собой три дублета с волновыми функциями  $|\pm 1/2\rangle$ ,  $|\pm 3/2\rangle$ ,  $|\pm 5/2\rangle$ . Частоты разрешенных переходов между ними соотносятся как 1:2. Если  $E \neq 0$ , то волновые функции смешиваются, а соотношение частот изменяется. Поэтому в дальнейшем линия ЯПКР, частота которой ниже, будет обозначена как LF, а высокочастотная – как HF.

Параметры ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  были измерены в трех образцах  $\text{PrF}_3$ . Образец А – монокристалл, выращенный методом Бриджмена–Стокбаргера. Образец В – порошок, полученный раскалыванием монокристалла в сапфировой ступке и последующим просеиванием через сита (размер частиц  $10^{45}$  мкм). Образец С – нанокристаллы общей массой 1 г, синтезированные методом осаждения из коллоидных растворов и подвергнутые гидротермальной обработке [8, 9]. Средний размер кристаллитов составлял 30 нм. Измерения проводились с помощью импульсного спектрометра ЯМР/ЯКР, изготовленного в НИЛ МРС Казанского госуниверситета, при температуре 4.2 К. Спектры представляют собой зависимость интенсивности спигового эха от частоты. При определении скорости поперечной и продольной релаксации использовались общеизвестные импульсные последовательности. Поскольку скорость поперечной релаксации чрезвычайно велика, датчик спектрометра искусственно шун-

тировался так, чтобы его добротность не превышала 5. Минимальный интервал времени между зондирующими импульсами, при котором удавалось регистрировать сигнал спигового эха, составлял 6 мкс.

На рис. 1 представлен спектр ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  в монокристалле  $\text{PrF}_3$  (образец А). Обе линии имеют форму,

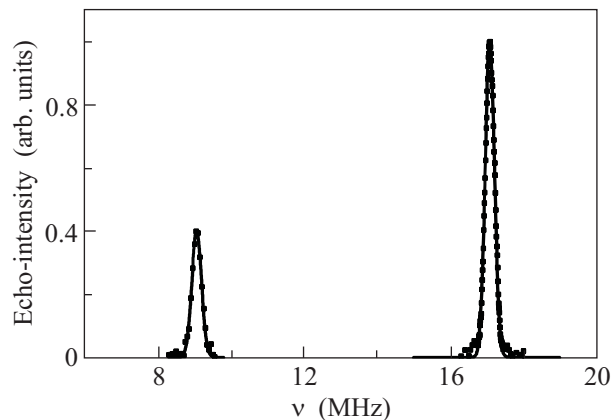


Рис. 1. Спектр ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  в монокристалле  $\text{PrF}_3$  (образец А). Сплошные линии – гауссовы кривые

близкую к гауссовой. Поэтому положение линий  $\nu_0$  и их ширина  $\Delta\nu$  определялись путем их аппроксимации гауссовой функцией. В качестве ширины мы используем квадратный корень из второго момента линии. Параметры  $D$  и  $E$ , которые можно вычислить, зная частоты переходов (табл.), совпадают с данными, полученными из спектров ЯМР [1]. Линии имеют одинаковую ширину, что указывает на дипольный характер уширения. Ближайшее окружение  $\text{Pr}^{3+}$  – 11 ионов фтора. Ядра  $^{19}\text{F}$  обладают большим магнитным моментом ( $^{19}\gamma/2\pi = 4.007 \text{ кГц/Э}$ ,  $I = 1/2$ ). Кроме дипольного взаимодействия между неодинаковыми спинами, вклад в ширину дает взаимодействие между одинаковыми спинами – ядрами празеодима. Этот вклад можно оценить отдельно по огибающей спигового эха. Наблюдавшиеся зависимости имели форму близкую к гауссовой. При обработке данных использовалась функция вида  $\exp[-(2\tau)^2/2T_2^2]$ , где  $\tau$  – интервал между зондирующими импульсами,  $T_2^{-1} = \sqrt{M_2}$ ,  $M_2$  – второй момент линии, уширенной благодаря диполь-дипольному взаимодействию между одинаковыми спинами. Положение линий, ширина  $T_2$  и параметры спигового гамильтониана в порошке микронного размера (образец В) в пределах точности совпадают с соответствующими параметрами монокристалла (табл.). Отметим, что высокочастотная линия (HF) в обоих образцах несколько уже, чем низкочастотная (LF), хотя эта разница и близка к погрешности измерений. Это можно объяснить разными временами поперечной релаксации (разными

Образец	Линия	$\nu_0$ , МГц	$\Delta\nu$ , МГц	$T_1$ , мс	$T_2$ , мс	$D/h$ , МГц	$E/h$ , МГц
А	LF	9.063(3)	0.134(3)	2.3(4)	7.3(2)	4.311(3)	0.314(6)
	HF	17.083(1)	0.128(1)	10.5(8)	10.5(2)		
В	LF	9.036(5)	0.135(5)	2.9(4)	6.9(2)	4.307(5)	0.31(1)
	HF	17.072(3)	0.132(3)	10.2(3)	9.2(2)		
С	LF	9.9(1)	2.2(2)	2.2(9)	10.5(2)	4.18(4)	0.60(4)
	HF	16.15(3)	1.60(3)	7.3(5)	12.7(3)		

Здесь  $\nu_0$  – положение линий ЯПКР,  $\Delta\nu$  – их ширина;  $T_1, T_2$  – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации;  $D$  и  $E$  – параметры спинового гамильтониана (2).

вкладами в ширину диполь-дипольного взаимодействия одинаковых спинов  $T_2^{-1}$ ). На рис.2 приведены

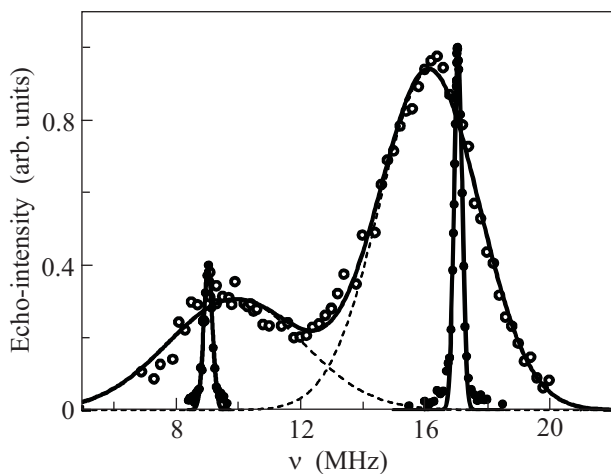


Рис. 2. Спектры ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  в микро- и наноразмерном порошках  $\text{PrF}_3$  (заполненные кружки – образец В, пустые кружки – образец С). Сплошные линии – аппроксимация гауссовыми кривыми

спектры образцов В и С (нанокристаллы). Спектры  $^{141}\text{Pr}$  последнего существенно уширены, а линии заметно смещены. Поскольку смещение линий велико, а мы не располагаем никакой моделью, описывающей форму линий, уширенных из-за неоднородности кристаллического электрического поля, спектры описывались гауссовыми кривыми. Все параметры приведены в табл. Механизм спин-решеточной релаксации пока не выяснен. Однако можно предположить, что она происходит через диполь-дипольный резервуар примесных парамагнитных ионов. На это указывают два факта. Во-первых, время спин-решеточной релаксации  $T_1$ , измеренное для высокочастотных линий, превышает в несколько раз время релаксации для низкочастотных линий. Во-вторых, восстановление намагниченности происходит как  $\exp[-(t/T_1)^{1/2}]$  (“растянутая”, *stretched*, экспонента), что характерно для релаксации через примесные парамагнитные центры.

Установлено, что основной причиной уширения линий ЯПКР в образцах А и В является диполь-дипольное взаимодействие с ядерными моментами  $^{19}\text{F}$ . В образце С линии уширяются более чем в 10 раз, что может объясняться только разбросом параметров КЭП. Параметры гамильтониана ядерного псевдодвадрупольного взаимодействия образца С заметно отличаются от соответствующих параметров образцов А и В. Это можно объяснить только изменением кристаллического поля. Поперечная релаксация  $^{141}\text{Pr}$  в нанокристаллах замедляется незначительно (табл.). Это указывает на то, что ближайшие спины празеодима остаются идентичными и кристаллическое электрическое поле изменяется монотонно в пределах нанокристаллита. Изменение последнего может происходить или при некотором критическом размере кристаллитов, или постепенно. Для выяснения этого требуются дополнительные эксперименты.

Работа выполнена при частичной поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы, ГК П900.

1. И. Г. Большаков, М. А. Теплов, Деп. в ВИНТИ, № 1274-79 (1979).
2. С. А. Альтшулер, А. В. Дуглав, А. Х. Хасанов, Письма в ЖЭТФ **29**, 680 (1979).
3. А. В. Егоров, Д. С. Ирисов, А. В. Клочков и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 475 (2007).
4. A. V. Egorov, D. S. Irisov, A. V. Klochkov et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150** 032019 (2009).
5. Ф. Л. Аухадеев, В. А. Гревцев, И. С. Конов и др., ФТТ **18**, 2107 (1976).
6. L. K. Aminov, B. Z. Malkin, M. A. Teplov, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner and L. Eyring, Amsterdam: Elsevier **22**, 150 (1996).
7. K. Feldmann, K. Honnig, L. P. Kaun et al., Phys. Stat. Sol. b **70**, 71 (1975).
8. L. Ma, W. Chen, Y. Zheng et al., Materials Letters **61**, 2765 (2007).
9. M. S. Tagirov, E. M. Alakshin, R. R. Gazizullin et al., J. Low Temp. Phys. **162**, 645 (2011).