

ЗАМЕДЛЕНИЕ ЯДЕРНОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В. А. Ацаркин, С. К. Моршнев

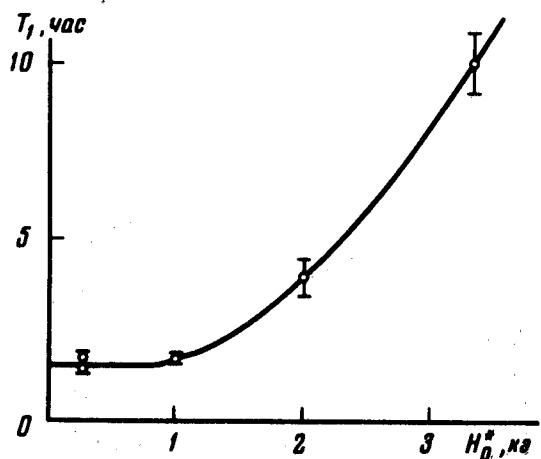
Обнаружено резкое замедление ядерной спин-решеточной релаксации в молекулярных кристаллах после их освещения в магнитных полях при 4,2 К. Эффект объясняется фотохимической реакцией с участием триплетных состояний.

Известно, что освещение некоторых молекулярных кристаллов неполяризованным светом приводит к оптической поляризации ядер (ОПЯ) [1]. Изучая этот эффект при температуре $T = 4,2$ К, мы обнаружили неожиданное и весьма интересное явление: после выключения оптической наакчики, вызывающей ОПЯ, время спин-решеточной релаксации протонов (T_1) оказалось во много раз длиннее, чем до освещения.

Так, освещение кристалла флуорена ($C_{13}H_{10}$) с примесью о-фенантролина ($C_{14}H_8N_2$), около 0,1% в диапазоне поглощения первого синглет-синглетного перехода примеси (300 — 350 нм) от источника ДРШ-500 в течение 1 часа приводило к возрастанию T_1 в магнитном поле $H_0 = 3300$ э от 70 мин до 8 часов, а после освещения того же кристалла в течение 2,3 часа время T_1 достигало 40 часов (!). Замедление спин-решеточной релаксации оказалось не связанным с эффектом ОПЯ; об этом говорит тот факт, что увеличенное значение T_1 сохранялось и после возвращения ядерной поляризации к равновесию с решеткой. Первоначальные свойства образец приобретал лишь в результате "отжига" в течение нескольких минут при температуре не ниже 40 К; после этой процедуры время T_1 при 4,2 К сокращалось до своего обычного значения. Сходные результаты были получены и на других кристаллах: флуорене с примесью антрацена и дифенила с примесью $\alpha\alpha$ -дипиридила.



Для выяснения природы эффекта важно знать механизм ядерной спин-решеточной релаксации. Оценки показывают [2], что внутренние движения во флуорене при 4,2 К приводят к значениям T_1 не ниже 80 часов (при $H_0^* = 3300 \text{ э}$). С другой стороны, полученная нами при 4,2 К экспериментальная зависимость T_1 от H_0^* в диапазоне от 100 до 5000 э как до, так и после освещения имела вид $T_1 \sim (H_0^*)^{1/4}$, характерный для релаксации через парамагнитную примесь [3]. Таким образом, причиной роста T_1 является, видимо, сокращение концентрации парамагнитных центров под действием света.



Зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов в кристалле флуорена от магнитного поля, в котором находился образец при освещении (время освещения 1 час, T_1 измерялось в поле 3300 э)

Наиболее вероятная неконтролируемая парамагнитная примесь в ароматических молекулярных кристаллах – молекулярный кислород. Роль кислорода подтверждается тем, что заполнение воздухом ампулы с расплавом при выращивании кристаллов приводило к сокращению начального значения T_1 (до освещения) в 1,5 – 2 раза, тогда как влияние облучения на T_1 оставалось прежним.

Механизм уничтожения парамагнитных центров при освещении может заключаться в возникновении химической связи между молекулой кислорода и ароматической молекулой матрицы, находящейся в возбужденном триплетном состоянии (заселение этих метастабильных состояний может происходить за счет передачи возбуждения с первого возбужденного синглета примеси [4]). Образующаяся при этом сложная молекула будет диамагнитной; энергия активации для ее распада, как следует из опытов с "отжигом", составляет около 30 см^{-1} . Роль триплетных состояний в описанном механизме реакции подтверждается тем, что величина эффекта сильно зависит от величины поля H_0^* , в котором находился образец во время освещения (см. рисунок). Из рисунка видно, что реакция становится эффективной при $H_0^* > 1000 \text{ э}$, что соответствует величине начального расщепления триплетного состояния молекулы флуорена [5], т. е. области, в которой резко меняется состав волновых функций этого состояния. Сходная фотохимическая реакция наблюдалась при комнатной температуре в пленках тетрацена [6].

В заключение отметим, что наблюдавшийся эффект можно рассматривать как весьма действенный способ очистки кристаллов от парамаг-

нитных примесей; достаточно сказать, что использованные нами кристаллы флюорена предварительно очищались стократной зонной плавкой в вакууме и содержали, по оценкам, не более 10^{12} см^{-3} молекул кислорода.

Институт радиотехники
и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30 января 1975 г.
14 июля 1975 г.

Литература

- [1] H. Schuch, D. Stehlík, K. H. Haussér. Z. Naturforsch, 26A, 1944, 1971.
 - [2] А. Абрагам. Магнитный резонанс, М., 1963.
 - [3] Г. Р. Хуцишвили. УФН, 87, 211, 1965; УФН, 96, 441, 1968.
 - [4] H. C. Brenner. J. Chem. Phys., 59, 6362, 1973.
 - [5] H. Sixl, H. C. Wolf. Z. Naturforsch, 27A, 198, 1972.
 - [6] Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик. Письма в ЖЭТФ, 14, 577, 1971.
-