

## АКУСТИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СОЛИ ФРЕМИ

Г.Л. Антокольский, В.С. Баранов, Е.М. Иolini

Впервые обнаружен акустический парамагнитный резонанс в диэлектрической жидкости (АПРЖ).

До настоящего времени не удавалось наблюдать АПРЖ и предполагалось, что это согласуется с оценками [1], согласно которым линии АПРЖ должны иметь ширину  $\delta_a \sim \tau^{-1} \sim 10^{10} \div 10^{12}$  *гц* — скорости вращательной релаксации молекул. В работах [2, 3] теоретически показано, что, несмотря на малость  $\tau$ , в жидкости должны существовать узкие, хотя и слабые линии АПРЖ примерно той же ширины, что и ширины  $\delta$  соответствующих линий ЯМР или ЭПР.

Допплеровские уширение и сдвиг, являющиеся препятствием при поисках очень узких линий ядерного АПРЖ [4], почти не сказываются на более широких линиях электронного АПРЖ. Мы исследовали его на низких частотах в слабых  $H \sim 10$  э магнитных полях, поскольку при обычных  $\sim 10^9$  *гц* частотах ЭПР трудно создать необходимую плотность акустической энергии в образце. АПРЖ фиксировался методом насыщения, т. е. спектрометром ЭПР [5] измерялось изменение звуком заселенностей уровней спин-системы. Исследуемая жидкость — водный раствор соли Фреми концентрации 0,01 мол.% — помещалась в цилиндрическую кювету, в которую вводился продольный звук с помощью кварцевой пластинки X-среза [6]. Кювета помещалась в катушку спектрометра ЭПР так, что ее ось была перпендикулярна  $H$ . Противоположный кварцевому излучателю торец кюветы закрывался скошенной пробкой. Поэтому акустическое поле в образце было практически изотропным. Спин-гамильтоnian иона свободного радикала соли Фреми [7]

$$\mathcal{H} = g\beta HS + aIS + g_1\beta \phi_{\gamma\delta}^{\xi} H_{\gamma} S_{\delta} + a_1 \phi_{\gamma\delta}^{\alpha} I_{\gamma} S_{\delta} \quad (1)$$

$g, a, g_1, a_1, \phi_{\gamma\delta}^{\xi}, \phi_{\gamma\delta}^{\alpha}$  — константы и тензора изотропных и анизотропных  $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия спина ядра азота ( $I = 1$ ) и электронного спина ( $S = 1/2$ ).  $\phi_{\gamma\delta}^{\xi}, \phi_{\gamma\delta}^{\alpha}$  связаны с тензором  $\phi_{\gamma\delta}$ , описывающим ориентацию свободного радикала, и релаксируют со скоростью  $\sim \tau^{-1}$ . Уровни ЭПР формируются изотропной частью  $\mathcal{H}$ .

Частота звука  $\nu$  выбиралась такой, чтобы могли возбуждаться переходы  $3 \leftrightarrow 4$ , а также  $1 \leftrightarrow 3$  (рис. 1). Вследствие спин-решеточной релаксации изменение звуком заселенностей  $n_{1,3,4}$  уровней 1, 3, 4 должно влиять на  $n_6 - n_1$ . Интенсивность  $I$  сигнала ЭПР, регистрировавшегося стационарным методом на частоте  $\nu_{16} \sim 77$  *Мгц*, пропорциональна  $n_6 - n_1$  (переход  $1 \leftrightarrow 6$ ). Из рис. 2 видно, что при резонансе звук мощностью  $\sim 1$  *вт/см<sup>2</sup>* уменьшает  $I$  на 10 — 15%. С ростом напряжения  $U_3$  на

пьезопреобразователе  $I$  уменьшается (рис. 3), выходя на плато при  $U_{\text{з}} \sim 150$  в. Это естественно, так как насыщается звуком не переход  $1 \leftrightarrow 6$ , а  $3 \leftrightarrow 4$  и, возможно,  $1 \leftrightarrow 3$ . Детальное измерение формы линии АПРЖ является сложной задачей, поскольку даже при сильном насыщении звуком переходов  $3 \leftrightarrow 4$ ,  $1 \leftrightarrow 3$   $I$  уменьшается только на 25 – 30%.

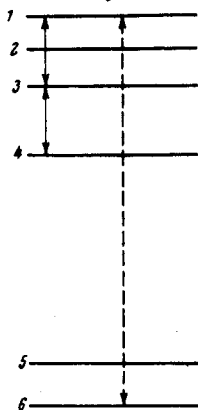


Рис. 1. Схема уровней свободного радикала соли Фреми ( $H \sim 10$  э)

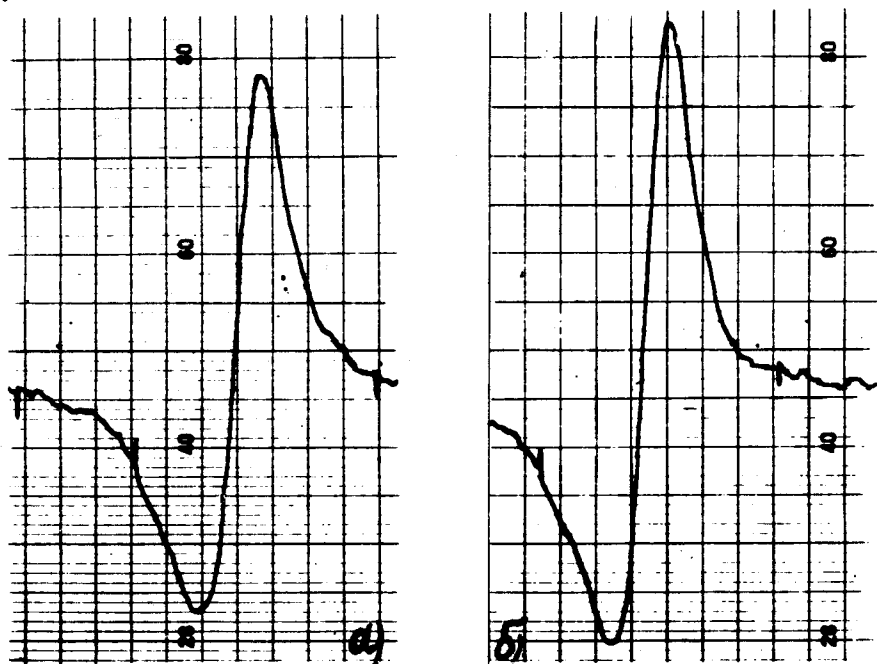


Рис. 2. Влияние резонансного поглощения звука на  $I$ : а – звук включен; б – звук выключен;  $\nu = 13,75$ ;  $\nu_{34} = 13,3$ ;  $\nu_{13} = 15,4$ ;  $\nu_{16} = 77$  (Мгц)

При расстройке (путем изменения  $H$ ) условия резонансного поглощения звука, влияние последнего на  $I$  уменьшается. Оцененная таким способом ширина линии АПРЖ  $\delta_a \ll 2$  Мгц. Эти результаты, заведомо выходящие за пределы погрешности ЭПР спектрометра, были повторены неоднократно, причем были исключены такие факторы, как электрические наводки, влияние ультразвукового генератора на спектрометр ЭПР, нагрев образца звуком. Учитывая, что  $\nu \ll \nu_{16}$ , в целом величину эффекта (рис. 2, 3) следует признать большой.

Волновые функции состояний  $\psi_1, \psi_4$  уровней 1,4 имеют вид:  $\psi_1 = |\frac{1}{2}, 1\rangle, \psi_4 = |-\frac{1}{2}, -1\rangle$  (индексы в  $|\gamma\delta\rangle$  есть проекции  $S, I$  на направление  $\mathbf{H}$ ). Поэтому модуляция звуком изотропных [2, 3] зеэмановского и сверхтонкого взаимодействий (1) не вызывает переходов  $3 \leftrightarrow 4, 1 \leftrightarrow 3$ . Эти переходы происходят из-за анизотропной (1) части зеэмановского и, особенно, сверхтонкого взаимодействий [2, 3]. Их вероятность велика в силу следующего. Энергия молекулы зависит (1) от ее ориентации  $\phi_{\gamma\delta}$  по отношению к спином. Поэтому быстрые флуктуации  $\phi_{\gamma\delta}$  происходят около *неизотропного* распределения, определяемого ориентацией спинов. Так как последние прецессируют с частотой  $\omega_s$ , то в итоге молекула участвует в двух движениях: быстром, релаксационном, с частотами  $\omega_m \lesssim \tau^{-1}$  и медленном  $\omega_m \approx \omega_s$ . Известно [8-10], что когда  $\omega = 2\pi\nu \sim \omega_m$ , то вследствие взаимодействия сдвиговых деформаций и  $\phi_{\gamma\delta}$  возникают дополнительные дисперсия и поглощение звука. Это происходит и в нашем случае, но не при  $\omega \sim \tau^{-1} \sim 10^{10} \div 10^{12}$   $\text{Гц}$ , что установлено давно, а на частоте  $\omega \approx \omega_s$  медленной переориентации молекул вслед за спинами.

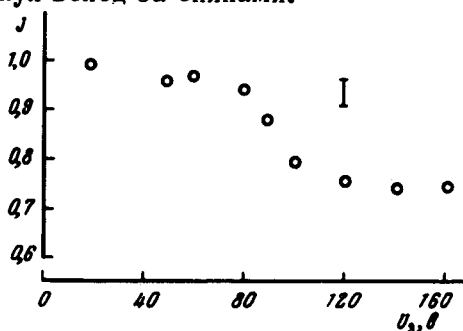


Рис. 3. Зависимость  $I$  от  $U_3, \theta$ .  $I = 1$  при  $U_3 = 0$ .  $\nu = 13,8; \nu_{16} = 77,3$  (МГц)

Для простейшей модели – жидкость состоит из одноосных молекул [8], содержащих по одному спину  $S = \frac{1}{2}$  с анизотропным  $g$ -фактором (1), – вычисление по методу [9] с использованием уравнения Блоха – Блумбергена приводит к дисперсионному соотношению (2) для продольного звука.

$$\omega^2 = \frac{K^\infty}{\rho_0} q^2 \left[ 1 - \frac{4}{3} \frac{\mu^\infty}{K^\infty} \frac{i\omega\tau}{1 - i\omega\tau} - \frac{\mu^\infty}{K^\infty} \frac{f^2 \sin^2 2\theta}{4T} \beta^3 g g_1^2 H^3 \frac{1}{\omega_s - \omega - i\delta} \right],$$

$$\omega \approx \omega_s = g\beta H. \quad (2)$$

$q$  – импульс;  $\rho_0$  – плотность;  $K^\infty, \mu^\infty$  – модули всестороннего сжатия и сдвига при  $\omega = \infty$ ;  $T$  – температура;  $\theta$  – угол между  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{H}$ ;  $f$  – некоторая константа,  $f^2 \sim T^{-1}$ . Линия АПРЖ (2) узкая [2, 3], но матричный элемент резонансного перехода не содержит параметра  $\omega\tau \ll 1$ , что увеличивает при  $\nu = 10^7$   $\text{Гц}$ ,  $\tau \sim 10^{-11}$  сек вероятность резонансного звука, грубо говоря, в  $(\omega\tau)^{-2} \sim 10^6$  раз по сравнению с [2, 3]. Более подробно результаты будут опубликованы отдельно.

Авторы глубоко признательны С.А.Альтшулеру и В.А.Шутилову за плодотворные обсуждения работы.

Институт физики  
Академии наук Латвийской ССР

Поступила в редакцию  
23 декабря 1975 г.  
После переработки  
21 апреля 1976 г.

## Литература

- [1] А.Р.Кессель. Ядерный акустический резонанс. М., изд. Наука, 1969.
  - [2] Е.М. Iolin. XVII Congress AMPERE. August 21 – 26, 1972, R8; Magnetic resonance and related phenomena, ed. by V. Hovi, 1973, p. 492.
  - [3] Е.М. Иолин. ДАН СССР, 211, '809, 1973; Е.М. Iolin. J. Phys. C.: Solid St. Phys., 6, '3469, 1973.
  - [4] Е.М. Иолин. VIII Всесоюзное совещание по квантовой акустике и акустоэлектронике, Казань, 1974, Тезисы докладов.
  - [5] В.С. Баранов, А.А. Морозов. Ядерный магнитный резонанс, Л., изд. ЛГУ, 4, 143, 1971.
  - [6] В.А. Шутилов, Г.Л. Антокольский. Ядерный магнитный резонанс, Л., изд. ЛГУ, 2, '134, 1968.
  - [7] S.A. Goldman, G.V. Bruno, J.H. Freed. J. Chem. Phys., 56, '716, 1972.
  - [8] M. Leontovich. Journ. of Phys. (USSR), 4, '499, 1941.
  - [9] С.М. Рытов. ЖЭТФ, 58, '2154, 1970; 59, '2130, 1970.
  - [10] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, Л., изд. Наука, 1975.
-