

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВЕЩЕСТВАХ С ПОЛЯРИЗУЮЩИМИСЯ ЯДРАМИ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Н.А.Попенко, С.И.Тарапов

*Институт радиофизики и электроники НАН Украины
310085 Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 7 мая 1996 г.

После переработки 2 июля 1996 г.

Проведен анализ экспериментальных исследований специальных веществ с поляризуемыми ядрами в области $h\nu_S > kT$. Предложены физические модели, описывающие такие проявления нелинейной динамики электронной и ядерной спиновых систем вещества, как сдвиг резонансной частоты электронного парамагнитного резонанса и распад ядерной поляризации.

PACS: 76.30.Rn, 76.70.Nb

1. Спектроскопические исследования электронно-ядерной системы веществ с поляризуемыми ядрами, в частности веществ поляризованных ядерных мишеней (ПЯМ) [1], в условиях сверхвысоких частот (СВЧ) и спектроскопически сверхнизких температур $h\nu_S > kT$, $h\nu_S \gg kT$ (где h – постоянная Планка, ν_S – частота, k – постоянная Больцмана, T – температура) позволяют изучить многие важные особенности проявления нелинейной динамики спиновых процессов, в частности механизма динамической поляризации ядер (ДПЯ).

В данной работе изложены и проанализированы результаты экспериментальных исследований некоторых динамических процессов в спиновых системах твердых тел на примере таких специальных парамагнетиков. При $h\nu_S > kT$ экспериментально зарегистрированы два низкотемпературных эффекта: скачок в положении линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в зависимости от температуры и немоноэкспоненциальный характер изменения ядерной поляризации во времени.

2. В качестве объекта исследований нами выбраны раствор в 1,2-пропиленгликоле комплекса $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$ с парамагнитной примесью Cr^{V} , а также – дейтерированный аммиак ND_3 , позволяющие получить высокую степень поляризации ядер. Подробные описания комплексов типа $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$ и методика их получения приведены в [2]. Измерения проводились для концентраций парамагнитных центров $n_1 = 5 \cdot 10^{19}$ п.ц./см³ и $n_2 = 1.5 \cdot 10^{20}$ п.ц./см³. Образцы ND_3 получены в Харьковском физико-техническом институте НАН Украины [3]. В таком объекте за парамагнетизм отвечает свободный радикал ND_2 ($S = 1/2$). Концентрация парамагнитных центров в этих образцах составляла $n_3 \approx 10^{19}$ п.ц./см³.

Измерения проведены на сверхнизкотемпературном радиофизическом комплексе "БУРАН" [4] ($0.3 < T < 77$ К, $75 < \nu < 150$ ГГц) и двухчастотном спектрометре [5] (диапазон частот ЭПР – $75 < \nu_S < 150$ ГГц, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – $100 < \nu_N < 200$ МГц). Регистрируемыми параметрами являются: температурная зависимость параметров линии ЭПР и временная зависимость величины ядерной поляризации при выключении СВЧ поля.

При изучении поведения положения линии ЭПР при сверхнизких температурах запись линии ЭПР производилась в режиме медленного сканирования постоянного магнитного поля H . Таким образом в процессе эксперимента насыщение линии происходило в каждой ее точке. В данном случае можно считать, что условия эксперимента были приближены к теоретической модели [6]. При этом фактор насыщения s , определяемый в соответствии с [7], изменялся в интервале $0.5 < s < 0.15$.

Так как для исследуемых веществ линия поглощения несимметрична и имеет форму, характерную для веществ с аксиальной анизотропией g -фактора, то при определении параметров спектра: g_{\parallel} , g_{\perp} , положения центра линии H_0 были использованы методики, описанные в [8].

Поскольку для данных веществ механизмом ответственным за высокую степень поляризации ядер является "динамическое охлаждение", то в соответствии с условием получения максимальной поляризации [9] насыщался один из разрешенных электронных переходов вблизи центра линии ЭПР. Усиление ядерной поляризации определяли по отношению величины сигнала ЯМР в условиях ДПЯ к сигналу ЯМР при тепловом равновесии с решеткой. Процесс ядерной релаксации наблюдали по уменьшению амплитуды сигнала ЯМР, когда после достижения максимальной поляризации прекращалось воздействие СВЧ поля.

3. При анализе экспериментальных результатов необходимо выделить два основных момента, которые определяют подход к построению физических моделей, описывающих полученные данные.

Во-первых, при данных условиях эксперимента $h\nu_S/kT \geq 1$ нарушается высокотемпературное приближение [10], вследствие чего необходимо учитывать нелинейный характер связи средних энергий и обратных температур спиновых подсистем. В частности, величина основной собственной частоты ν_S колебаний системы электронных спинов (величина резонансного магнитного поля H) может быть описана [6] уравнением типа

$$dH/dt + AH + BH^3 + C = 0, \quad (1)$$

где величины A , B , C – определяются свойствами вещества и внешними условиями. При определенном соотношении между A , B и C уравнение (1) имеет более, чем одно решение. Так, авторы [6] показали, что в парамагнетике с электронным спином $S = 3/2$ (или $S = 1/2$ [11]), находящемся в условиях ЭПР, при насыщении одного из переходов, возможно образование двух устойчивых динамических состояний системы парамагнитных спинов. Это может привести к скачкообразному изменению положения линии ЭПР при изменении определенного параметра системы, в частности, – времени спин-решеточной релаксации t_1 . Области частот и температур, где возможны подобные явления, оценивались как $h\nu_S > kT$ при $T < 1\text{ K}$.

Во-вторых, при реализуемом в данном веществе механизме ДПЯ – "динамическом охлаждении" [9] высокая степень поляризации ядер обусловлена обменом энергией между ядерной зеемановской подсистемой и резервуаром электронных спин-спиновых взаимодействий, который охлаждается при СВЧ насыщении разрешенного перехода [12]. Как следует из результатов работы [9], при выбранных нами концентрациях парамагнитных центров имеет место спектральная диффузия в контуре неоднородной линии ЭПР, а рас-

пространение насыщения на остальную часть линии ЭПР происходит за счет электронной кросс-релаксации.

4. Проанализируем экспериментальную зависимость положения центра линии от температуры (рис.1). Видно, что с понижением температуры, в окрестности $T = 1$ К наблюдается скачок центра линии ЭПР достигающий величины $\delta H_0 = 0.35\Delta H$, для $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$ при концентрации n_1 и $\delta H_0 = \Delta H$ для ND_3 (ΔH - ширина линии ЭПР). При дальнейшем понижении температуры в область самых низких температур $T \approx 0.35$ К можно заметить тенденцию к возвращению центра линии ЭПР к его первоначальному положению при $T = 4.2$ К.

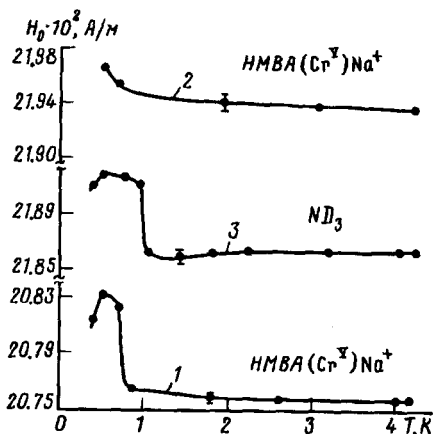


Рис.1. Зависимость основной резонансной частоты линии ЭПР от температуры: 1 - $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$, концентрация парамагнитных центров $n_1 = 1.5 \cdot 10^{19}$ п.ц./см³; 2 - $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$, $n_2 = 5 \cdot 10^{20}$ п.ц./см³; 3 - ND_3 , $n_3 \approx 10^{19}$ п.ц./см³

При данных условиях эксперимента с понижением температуры в электронной спиновой системе образуется двухъямный потенциал с локальным и глобальным минимумами [6]. Такой вид потенциальной энергии системы определяется уменьшением взаимодействия между диполь-дипольным электронным резервуаром и решеткой в парамагнетике. Роль параметра системы, который приводит к проявлению нелинейности в уравнении (1) играет время спин-решеточной релаксации t_1 , монотонно возрастающее с понижением температуры.

Величину времени диффузии электронных спинов из локального минимума в глобальный t_d можно легко определить зная, что характерные величины энергии высоты барьера двухъямного потенциала имеют порядок $\delta E \approx 5 \cdot 10^{-5}$ эВ [13]. Тогда, величина времени $t_d \approx 10^{-10}$ с, а в силу выполнения условия [6] $t_q < t_d < t_1$ (где t_q - время, за которое система из области притяжения локального минимума оказывается в локальном минимуме) можно оценить величину наименьшего времени релаксации в данной системе - $t_q \leq 10^{-10}$ с.

При постоянной интенсивности насыщающего СВЧ поля увеличение концентрации парамагнитных центров в образце ($n_2 > n_1$) приводит к нарушению условия насыщения для образца с большей концентрацией и к уменьшению величины скачка в положении линии ЭПР (кривые 1, 2 рис.1). В соответствии с полученной ранее зависимостью величины барьера двухъямного потенциала от концентрации [13], по-видимому, следует ожидать, что при одинаковой степени насыщения линии для больших концентраций проявление нелиней-

ных эффектов а, следовательно, и величина низкотемпературного сдвига будет большей.

Кроме того, с понижением температуры, в области $T \approx 1$ К для изучаемых в данной работе образцов возможен переход в магнитную фазу, характеризующуюся образованием системы замороженных электронных спинов [13]. Такой смене магнитных фазовых состояний должно сопутствовать также изменение основной частоты прецессии системы электронных спинов. Представленные экспериментальные результаты наглядно подтверждают это положение.

5. Процесс ядерной релаксации в образце комплекса типа $\text{HMVA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$ при выключении СВЧ мощности, как видно из экспериментальных данных (рис.2, точки), описывается немоноэкспоненциальной зависимостью, которую можно представить в виде двух экспонент: "быстрой" и "медленной" [12]

$$p(t) = p_s + p_b \cdot \exp(-t/\tau_b) + p_m(\exp(-t/\tau_m)); \quad (2)$$

где p_s , p_b , p_m - начальная поляризация и относительные амплитуды быстрой и медленной экспонент соответственно; τ_b , τ_m - характерные времена (декременты затухания) быстрой и медленной экспонент соответственно.

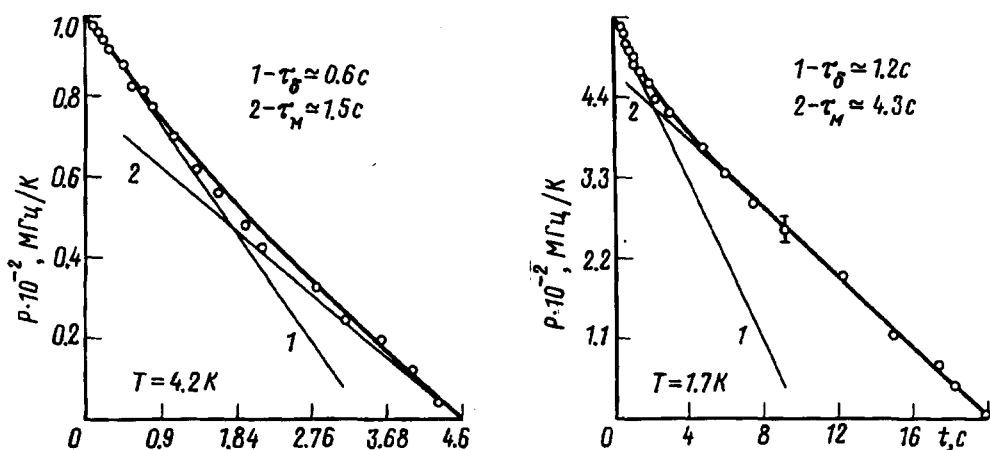


Рис.2. Зависимость величины ядерной поляризации от времени при выключении СВЧ сигнала накачки для двух значений температуры

Расчетные зависимости величины ядерной поляризации от времени приведены на рис.2 сплошными линиями. Видно, что уменьшение температуры от $T = 4.2$ К до $T = 1.7$ К приводит к существенному увеличению характерных времен как быстрой, так и медленной экспонент.

Описание временной зависимости двумя экспонентами: быстрой и медленной, отвечающими за взаимодействие между зеемановской ядерной подсистемой, электронным диполь-дипольным резервуаром и решеткой, приведено в работе [14]. При этом, время быстрой релаксации практически не зависит от температуры, а время медленной релаксации зависит от температуры как $T^{-(0.3-0.5)}$.

В отличие от [14], в данных экспериментах быстрое время также изменяется при уменьшении температуры, хотя и медленнее, чем медленное ($\tau_{b2}/\tau_{b1} = 2$;

$\tau_{M2}/\tau_{M1} = 3$). Эти различия обусловлены прежде всего тем, что в нашем случае в соответствии с [11], τ_6 – отвечает за установление равновесия между зеэмановской ядерной подсистемой и диполь-дипольным резервуаром, а τ_M – за установление равновесия между диполь-дипольным резервуаром и решеткой.

Заметим, что в представляемых в данной работе экспериментах, по-видимому, осуществляется ситуация, близкая к описанной в [11], где предполагается наличие фононного узкого горла в ядерной, а также в электронной релаксации. Наблюдение нами этого чисто низкотемпературного эффекта при температурах $1.7 < T < 4.2$ К обусловлено высокими СВЧ и РЧ частотами.

6. Таким образом, в данной работе экспериментально обнаружен скачок центра линии ЭПР для вещества ПЯМ – $\text{HMBA}(\text{Cr}^{\text{V}})\text{Na}^+$ и ND_3 и в рамках теоретической модели [6] предложена физическая модель данного эффекта. Подтверждена точка зрения о возникновении двухъямного потенциала в электронной спиновой системе изученных парамагнетиков. Показано, что процесс уменьшения ядерной поляризации после выключения СВЧ накачки происходит по двухэкспоненциальному закону и описывается быстрой и медленной экспонентами, определяющими время установления равновесия между ядерной зеэмановской подсистемой, диполь-дипольным резервуаром и решеткой.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность доктору физико-математических наук Вертий А.А и кандидату физико-математических наук Иванченко И.В. за полезные дискуссии и помощь в проведении экспериментов.

-
1. К.Д.Джеффрис, *Динамическая ориентация ядер*. М.: Мир, 1965. (G.D.Jeffries, *Dynamic Nuclear Orientation*, New York–London–Sydney, Division of John Wiley & Sons, 1963.)
 2. М.Крупполк, В.Г.Де Воер, and J.Роcek, *J. Amer. Chem. Soc.* **12**, 131 (1978).
 3. А.А.Вертий, И.М.Карнауков, В.П.Шестопапов, *Поляризация атомных ядер*. Киев: Наук.думка, 1990.
 4. А.А.Вертий, I.V.Ivanchenko, N.A.Popenko, and S.I.Tarapov, *Intern. J. of Infrared and Millimeter Waves* **10**, 395 (1989).
 5. А.А.Вертий, И.В.Иванченко, Н.А.Попенко, ПТЭ, 100 (1994).
 6. Н.П.Фокина, Л.Т.Челидзе, Изв. ВУЗов: Радиофизика **33**, 290 (1990).
 7. Ч.Пул. *Техника ЭПР – спектроскопии*. М.: Мир, 1970. (Ch.Poole. *Electron Spin Resonance*, New York–London–Sydney, Division of John Wiley & Sons, 1967.)
 8. Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов, *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*. Новосибирск: Изд. Сибирского отд. АН СССР, 1962.
 9. А.А.Вертий, Ю.П.Попков, В.П.Шестопапов, Докл. АН СССР **273**, 1348 (1983).
 10. Б.Н.Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961).
 11. Л.Л.Буишвили, Н.П.Фокина, ФТТ **25**, 1761 (1983).
 12. В.А.Ацаркин. *Динамическая поляризация ядер в твердом диэлектрике*. М.: Наука, 1980.
 13. С.И.Тарапов, ФНТ **19**, 743 (1994).
 14. М.А.Теллов, М.Штауде, Г.Феллер, ФТТ **22**, 2460 (1980).