

## ЯДЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС $\text{Pr}^{141}$ В ВАН-ФЛЕКОВСКОМ ПАРАМАГНЕТИКЕ $\text{PrF}_3$

С.А.Альтшулер, А.В.Дуглав, А.Х.Хасанов,  
И.Г.Большаков, М.А.Теплов

Впервые сообщается о наблюдении ядерного акустического резонанса ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в синглетном основном электронном состоянии в кристалле  $\text{PrF}_3$ . Опыт проводился при температуре 4,2 К с использованием ультразвука частоты  $\sim 21$  и  $\sim 36$  МГц

Исследованиями импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в ряде ван-флековских парамагнетиков ранее было установлено [1], что в спин-решеточной релаксации ядер парамагнитных ионов при температурах жидкого гелия и выше доминирующую роль играют процессы двухфононной релаксации через возбужденные штарковские уровни парамагнитных ионов. Причастность незаполненной электронной оболочки парамагнитного иона к ядерной релаксации не представляется неожиданной, поскольку ядерные релаксационные переходы могут быть индуцированы флуктуациями сверхтонкого магнитного поля, порожденными возмущающим действием решеточных колебаний на орбитальное движение электронов. Естественно было бы ожидать, что в релаксации ядер парамагнитных ионов с синглетным основным состоянием, как и в электронной спин-решеточной релаксации, при низких температурах проявит себя однофононный (прямой) процесс. Однако численные оценки [2] скорости однофононной релаксации  $T_{1d}^{-1}$  дают величину порядка  $10^{-11}$  сек $^{-1}$  при температурах жидкого гелия и не оставляют надежды на возможность наблюдения столь медленного релаксационного процесса в реальных кристаллах, всегда содержащих в качестве примеси быстрорелаксирующие парамагнитные ионы. В этих условиях подходящим методом изучения ядерных спин-фононных взаимодействий оказывается метод ядерного акустического резонанса [3]. Резонансное поглощение ультразвука представляет собой, по существу, обращенное явление магнитной релаксации, осуществляющейся при помощи однофононных процессов. Поэтому для грубой оценки величины поглощения звука  $\alpha$  можно воспользоваться соотношением [4]

$$\alpha = \frac{h^2 N v^2 g(\nu)}{16 \pi (kT)^2} T_{1d}^{-1},$$

в котором  $N$  – концентрация парамагнитных ионов,  $v$  – скорость звука,  $g(\nu)$  – функция формы резонансной линии,  $T_{1d}^{-1}$  – скорость однофононной релаксации. Подставив в это соотношение типичные для ван-флековских парамагнетиков значения параметров  $N \sim 10^{22}$  см $^{-3}$ ,  $v \sim 5 \cdot 10^5$  см/сек,  $g(\nu) \approx 1/\Delta\nu \sim 10^{-5}$  сек, мы получаем при  $T = 4,2$  К вполне измеримую величину  $\alpha \sim 10^{-6}$  см $^{-1}$ .

В настоящей работе сообщается об обнаружении ядерного акустического резонанса (ЯАР)  $\text{Pr}^{141}$  (ядерный спин  $I = 5/2$ ) в монокристалле

$\text{PrF}_3$  при температуре 4,2 К. Трифторид празеодима, как и трифторид лантана, кристаллизуется в гексагональной системе [5]. Кристаллическое электрическое поле низкой симметрии расщепляет основной мультиплетный уровень иона  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2, {}^3H_4$ ) на девять синглетов. Согласно данным нейтронной спектроскопии [6], ближайшие возбужденные штарковские уровни иона  $\text{Pr}^{3+}$  отделены от основного синглета энергетическими интервалами 59,5 и 69,1  $\text{см}^{-1}$ . Исследование спектров ЯМР  $\text{Pr}^{141}$  при температуре 4,2 К показало, что ионы  $\text{Pr}^{3+}$  занимают в кристалле три магнитно-неэквивалентные позиции, различающиеся лишь ориентацией локальных осей. Наблюдаемые спектры ЯМР описываются ядерным спиновым гамильтонианом ромбической симметрии

$$\mathcal{H} = -\hbar \sum_{i=x,y,z} \gamma_i H_i I_i + D [I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)] + E (I_x^2 - I_y^2)$$

с параметрами  $|\gamma_x/2\pi| = 3,32(2)$  кГц/Э,  $|\gamma_y/2\pi| = 3,24(2)$  кГц/Э,  $|\gamma_z/2\pi| = 10,03(5)$  кГц/Э,  $|D/h| = 4,31(1)$  МГц,  $|E/h| = 0,30(1)$  МГц. Локальные оси "x" направлены перпендикулярно плоскостям спайности кристалла *a*с, оси "z" совпадают с гексагональной осью *c*.

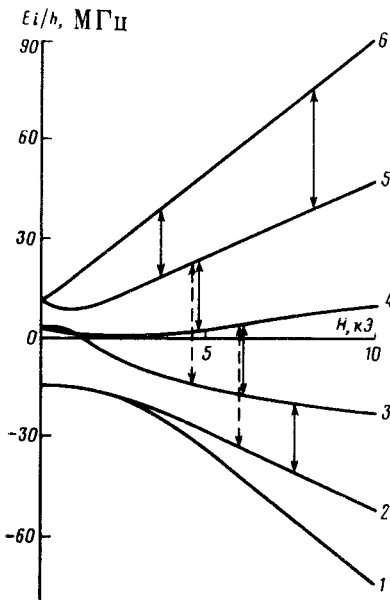


Рис. 1. Ядерные уровни энергии  $\text{Pr}^{141}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  в магнитном поле  $H \parallel c$

Акустический эксперимент проводился при ориентации магнитного поля  $H \parallel c$ ; соответствующие этому случаю ядерные уровни энергии  $\text{Pr}^{141}$  изображены на рис.1. ЯАР наблюдался при помощи автодинного спектрометра [7], связанного с измерительной акустической ячейкой.

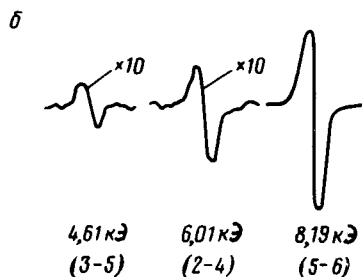
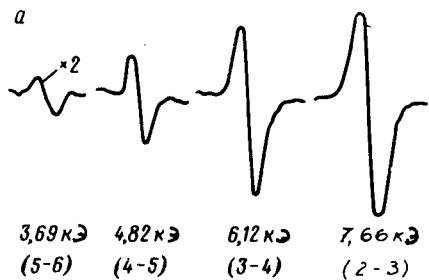


Рис. 2. Сигналы ядерного акустического резонанса ядер  $\text{Pr}^{141}$  на двух частотах: *a* —  $\nu_1 = 21049$  кГц, *б* —  $\nu_2 = 36427$  кГц. Сигналы для переходов 5 — 6 и 3 — 5, 2 — 4 изображены в масштабе, увеличенном по вертикали в два и десять раз, соответственно

Ячейка содержала образец в форме акустического резонатора с осью параллельной оси *c* кристалла, и приклеенный к нему кварцевый преобразователь *X*-среза, возбуждавший продольные звуковые волны на одной из собственных частот составного резонатора. Измерения проводились на частотах 21049 и 36427 кГц. На первой из них были обнаружены линии ЯАР  $\text{Pr}^{141}$  (рис.2, *a*), соответствующие переходам 2 — 3, 3 — 4, 4 — 5 и 5 — 6 с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m_l = \pm 1$ ; величина резонансного поля для перехода 1 — 2 оказалась за пределами возможностей нашего электромагнита. Результаты ЯМР- и ЯАР-экспериментов на частоте 21049 кГц могут быть представлены в виде следующей таблицы (приведена ширина линий на половине высоты):

Переход		5 — 6	4 — 5	$\text{F}^{19}$	3 — 4	2 — 3	1 — 2
Магн. поле, кЭ		3,69	4,82	5,25	6,12	7,66	9,84
Ширина линии, кГц	ЯАР	180	145	—	275	310	—
	ЯМР	211	294	285	417	504	808
Относит. интенсивн.	ЯАР	0,06	0,3	0	1,0	2,1	—
	ЯМР	0,71	1,05	0,43	1,00	0,47	0,45

Отсутствие линии ЯАР  $\text{F}^{19}$ , а также различия в ширине и в относительных интенсивностях линий ЯМР и ЯАР  $\text{Pr}^{141}$  определенно свидетель-

ствуют о том, что в акустических экспериментах регистрировалось поглощение именно ультразвуковых, а не электромагнитных волн. Оценка коэффициента поглощения  $\alpha$  с использованием измеренного значения скорости звука  $v_l \approx 6,2 \cdot 10^5$  см/сек дала величину порядка  $10^{-6}$  см $^{-1}$  для перехода 2 - 3.

На частоте 36427 кГц, помимо линии 5 - 6, нам удалось обнаружить значительно менее интенсивные линии ЯАР (рис. 2, б), соответствующие переходам 2 - 4, 3 - 5 с  $\Delta m_l = \pm 2$  (пунктирные стрелки на рис. 1). Сравнивая интенсивности линий 5 - 6 на двух частотах и учитывая квадратичную зависимость коэффициента поглощения от частоты, мы нашли, что  $\alpha$  зависит от магнитного поля приблизительно как  $H^2$ . Происхождение такой полевой зависимости нетрудно понять: в гамильтониане ядерного спин-фононного взаимодействия наиболее существенным является билинейный по полю и ядерному спину оператор, появляющийся в результате комбинирования сверхтонкого, электронного зеемановского и орбитально-решеточного взаимодействий в третьем приближении теории возмущений. Более слабое поглощение ультразвука на переходах с  $\Delta m_l = \pm 2$  обязано наличию в гамильтониане квадратичного по ядерному спину слагаемого, возникающего в третьем порядке как результат комбинации орбитально-решеточного и сверхтонкого взаимодействий.

Казанский  
государственный университет  
им. В.И.Ульянова (Ленина)

Поступила в редакцию  
3 апреля 1979 г.

### Литература

- [1] С.А.Альтшулер, М.А.Теплов. Проблемы магнитного резонанса. М., изд. Наука, 1978, стр. 14.
- [2] М.П. Вайсфельд. ФТТ, 14, 737, 1972.
- [3] С.А. Альтшулер, М.М.Зарипов, Л.Я.Шекун. Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 844, 1957.
- [4] С.А. Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., изд. Наука, 1972, стр.304.
- [5] C. de Rango, G.Tsoucaris, Ch.Zelwer. C.r.Acad.Sc., 263C, 64, 1966.
- [6] K.Feldmann, K.Hennig, L.P.Kaun, B.Lippold, S.Matthies, W.Matz, B.N.Savenko, D.Welsch. Phys. Stat. Sol. (b), 70, 71, 1975.
- [7] И.И.Садыков. ПТЭ, №1, 129, 1978; №6, 92, 1978.