

ПРОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ НАТРИЯ В АММИАКЕ

В.М.Березов, В.Д.Корепанов, В.С.Романов,
Б.М.Хабидуллин

В диэлектрической области (около 150К) электропроводящего раствора натрий-аммиак обнаружен глубокий минимум времени T_1 ЯМР протонов аммиака. Численные оценки величины T_1 и энергии активации подтверждают модель наличия металлического натрия (сетка паутиных нитей) в проводящей области и диссоциацию атомов натрия около 150К.

Обнаружение аномально высокой электропроводности раствора нескольких ат. % натрия в аммиаке, быстро замороженного ("закаленного") при 77К или ниже, вызвало столь большой интерес, что системе приписывали высокотемпературную сверхпроводимость (исчерпывающий список работ в [1]). Хотя, однако, тщательные измерения не выявили аномалии проводимости по сравнению с металлическим массивным натрием [1], структура раствора и его свойства остались дискуссионным вопросом.

На температурной кривой электропроводности обращает на себя внимание диэлектрическая область около 150К, по обе стороны которой проводимость существенно "металлическая".

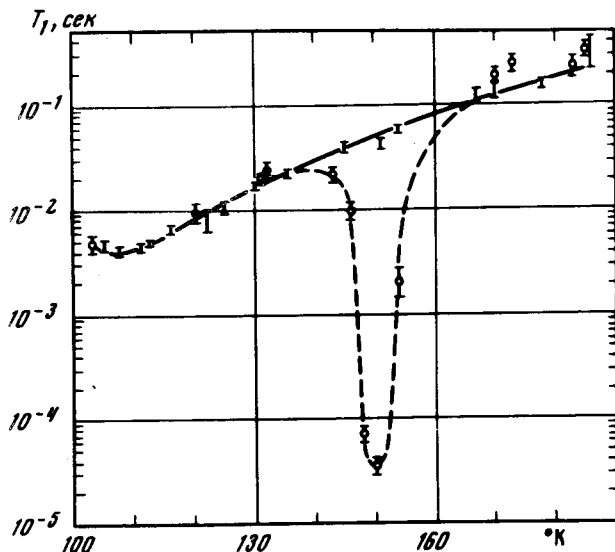


Рис. 1. Сплошная кривая — время T_1 чистого аммиака по данным работы [2]; пунктирная — наши измерения раствора 2,5 ат. % Na

Наши измерения импульсным методом ЯМР релаксации протонов аммиака проведены при повышении температуры от 100 до 180К. Образец, около 1 см^3 , приготавливался растворением металлического натрия (в количестве, равном для получения 2,5 ат. % раствора) в сконденсированном техническом, но осушенном через фильтр с КОН, аммиаке, с

последующим замораживанием при температуре жидкого азота. Измерения производились через 4 – 5 часов после приготовления образца, так что электросопротивление на 1,5 – 2 порядка превышало минимальное, но временное изменение его было застabilизировано [1]. Частота ЯМР равнялась $f_0 = 12,4 \text{ Мгц}$.

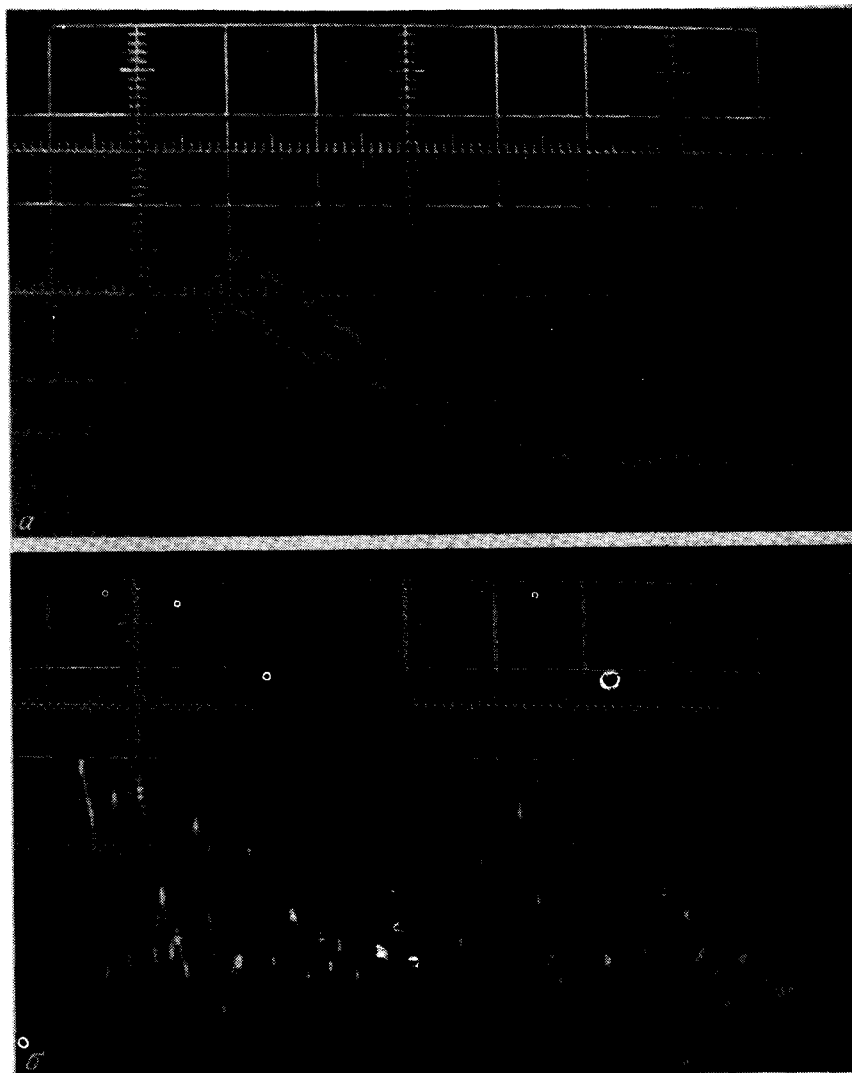


Рис. 2. Осциллограммы сигнала свободной индукции: *a* – $T = 170\text{K}$, двукратная экспозиция, интервал между импульсами $\tau = 0,5 \text{ сек}$, развертка 5 мксек/см ; *б* – $T = 150\text{K}$, $\tau = 80 \text{ мксек}$, развертка 20 мксек/см

Результаты измерений времени спин-решеточной релаксации T_1 протонов приведены на рис. 1. На этом же рисунке приведена кривая $T_1(T)$ протонов чистого (99,999%) аммиака при $f_0 = 10,8 \text{ Мгц}$ из работы [2]. Небольшой минимум при 106K объясняется молекулярным вращением аммиака. Вне области $140 - 160\text{K}$ чистый NH_3 и раствор 2,5 ат.% Na-NH имеют одинаковые времена T_1 . При 150K в растворе наблюдается глу-

бокий минимум. Характерны и формы кривых сигнала свободной индукции (рис. 2): вне минимума кривые близки к гауссовой форме, около 150К форма сигнала сильно изрезана, что может свидетельствовать о наличии неэквивалентных протонов в системе (двух или более спиновая система).

Известно, что времена ядерной релаксации сильно зависят от концентрации парамагнитной примеси. В данном случае для объяснения минимума T_1 мы предположили диссоциацию атома Na и наличие локализованного электрона в качестве парамагнитного центра. Количественная оценка минимального значения $T_1 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ сек по [3] $T_1 = \frac{3}{4} \frac{d^3}{\pi N_s C}$, где $d = (3\gamma_s / \gamma_1)^{1/4} a$, $C = \frac{3}{10} \frac{\gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2}{\omega_0^2 \tau_c}$, ($\omega_0 \tau_c > 1$), $N_s = 6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ – концентрация Na (2,5 ат.%), $a = 1,65 \cdot 10^{-8}$ см – межпротонное расстояние в NH₃ [2], $\omega_0 = 2\pi f_0 = 7,9 \cdot 10^7$ сек⁻¹, γ_s и γ_1 – гиромагнитные отношения соответственно электрона и протона, дает величину времени корреляции $\tau_c = 1,5 \cdot 10^{-7}$ сек. Обратная ширина линии ЭПР в такой системе [4] ($\Delta H = 3$ Гс) $\tau = 1,2 \cdot 10^{-7}$ сек близка к этому значению. Более того, вычисление энергии активации из наклона кривой $\ln T_1 / (10^3 / T)$ в области 146 – 148К дает величину $E_a = 4,2$ эв, что близко к значению потенциала ионизации натрия 5,14 эв.

Таким образом, модели как проводящей сетки паутинных нитей металлического натрия [1], так и коллоидных частичек металла [4] в твердом аммиаке не противоречат нашим результатам в проводящих температурных областях. Однако в диэлектрической области невозможно представить как частицы размером 0,2 – 0,5 мкм, содержащие 10⁸ атомов Na и во столько раз понижающие концентрацию возможных парамагнитных центров, могут создать более или менее равномерное распределение диссоциированных электронов в объеме. А сетка нитей металлического натрия в диэлектрической области рвется при диссоциации атомов натрия, обеспечивая тем самым ядерную систему протонов аммиака большой концентрацией парамагнитных центров с одной стороны, и разрушая электропроводность с другой стороны.

Авторы благодарны С.Г.Вульфсону за приготовление образца.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 июня 1976 г.

Литература

- [1] И.М.Дмитренко, И.С.Щеткин, Е.А.Осика, Т.В.Сильвестрова, Г.И.Тарасенко, Г.М.Цой. Физика низких температур, 1, 1341, 1975.
- [2] J. L. Carolan, T. A. Scott. J. of Magnetic resonance, 2, 243, 1970.
- [3] Г.Р.Хуцишвили. УФН, 87, 211, 1965; УФН, 96, 441, 1968.
- [4] О.Б.Виноградова, И.А.Гарифуллин, И.Г.Замалеев, Б.М.Козырев, Э.Г.Харахашьян. Ф.Г.Черкасов. Письма в ЖЭТФ, 20, 706, 1974.