

ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭТИЛСУЛЬФАТЕ ТУЛИЯ

С.А.Альшутлер, Ф.Л.Луцадзе, М.А.Теплов

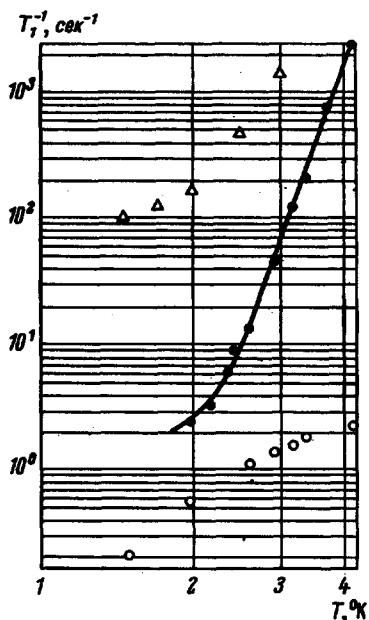
Как известно [1], в твердых телах непосредственная связь ядерного спина с колебаниями решетки очень слаба. Поэтому спин-решеточная релаксация ядер, не обладающих квадрупольным моментом, определяется, как правило, диполь-дипольным взаимодействием ядерных моментов с электронными моментами быстро релаксирующих парамагнитных ионов, всегда присутствующих в кристаллах в качестве незначительной примеси.

Сказанное относится к ядрам диамагнитных атомов; вопрос же о механизмах релаксации ядер, принадлежащих парамагнитным ионам в кристаллах, оставался до сих пор неясным из-за отсутствия экспериментальных данных. Напомним, что за последние годы было выполнено несколько экспериментальных работ [2 – 5] по магнитному резонансу на ядрах редкоземельных ионов (Pr^{3+} , Tm^{3+}), основное состояние которых в кристаллическом поле — электронный спиновый синглет. Необычность этой разновидности ЯМР состоит, по существу, в том, что, благодаря сверхтонкому взаимодействию $s\bar{J}\bar{J}$ и электронной зеемановской энергии $g\beta\bar{H}\bar{J}$, спиновый гамильтониан, описывающий поведение ядерных подуровней основного синглета в кристаллическом и магнитном полях, содержит члены, зависящие от возбужденных состояний иона. Эти члены, появляющиеся во втором приближении теории возмущений, приводят к расщеплениям, которые могут в десятки раз превосходить расщепления, обусловленные собственно ядерными моментами.

Спин-решеточная релаксация ядер парамагнитных ионов, находящихся в синглетном состоянии, также должна обнаруживать специфические особенности. Действительно, сверхтонкое и спин-орбитальное взаимодействия связывают ядерный спин с орбитальным движением электронов; вследствие этого переориентация ядерных спинов может происходить под действием модуляции колебаниями решетки электростатических взаимодействий парамагнитного иона с окружением. Очевидно,

что этот канал для ядерной релаксации должен играть заметную роль только тогда, когда время электронной спин-решеточной релаксации парамагнитного иона мало.

В настоящей работе сообщается об измерениях при температурах жидкого гелия времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер Tu^{169} и протонов в монокристалле этилсульфата тудия ($TuEs$) [5]. Сравнительный анализ релаксационных кривых позволяет установить различия в характере связи ядер Tu^{169} и H^1 с решеткой. Несомненным удобством является то, что спины ядер обоих сортов равны $1/2$, так что картина не усложняется процессами квадрупольной релаксации. Измерения проводились при ориентации постоянного и радиочастотного магнитных полей перпендикулярно гексагональной оси кристалла; в этом случае эффективное гиромангнитное отношение для ядер Tu^{169} равно $\gamma_1 = 26,05 \text{ кГц/э}$ [5], т.е. примерно в 6 раз больше протонного.



Измеренные величины скорости релаксации ядер H^1 , Tu^{169} и ионов Er^{3+} в монокристалле $Tu(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в зависимости от температуры: о — протоны, ● — ядра Tu^{169} , Δ — ионы Er^{3+} . Каждая экспериментальная точка соответствует среднему из нескольких измерений

Была использована аппаратура "спинового эхо" на фиксированной частоте 13400 кГц с когерентными радиочастотными импульсами и полосой пропускания приемника около 300 кГц . Время спин-решеточной релаксации измерялось по соотношению амплитуд сигналов "солид-эхо", полученных при различных периодах повторения пары импульсов. Длинные времена релаксации измерялись также насыщением серией импульсов с последующим восстановлением сигнала. Время поперечной релаксации T_2 ядер Tu^{169} оказалось очень коротким ($\sim 3 \text{ мксек}$) и сигналы свободной индукции в этом случае не наблюдались, поскольку время

восстановления аппаратуры составляло примерно 8 мксек. Для ядер тулия 90-градусные импульсы имели длительность около 2 мксек, причем из-за большой величины γ_1 (Tu^{169}) радиочастотное поле в катушке с образцом пришлось сильно уменьшить.

На рисунке приведены измеренные величины скорости ядерной релаксации в зависимости от температуры. Для сравнения даются также результаты релаксационных измерений на примесных ионах Er^{3+} в наших образцах $TuEs$. Характерно слабая температурная зависимость скорости релаксации протонных спинов указывает на то, что протонная релаксация идет через парамагнитную примесь. С другой стороны, для ядер тулия скорость релаксации очень сильно меняется с температурой в диапазоне $2 + 4,2^\circ K$ и описывается зависимостью вида (сплошная кривая на рисунке):

$$T_1^{-1} (\text{сек}^{-1}) = 0,7 T + 2 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,76 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 32}{T}\right).$$

Третий член в этом выражении соответствует релаксационному процессу через промежуточный уровень с энергетическим интервалом $\Delta = 32 \text{ см}^{-1}$, хорошо известны для иона Tu^{3+} в $TuEs$ из других измерений [6]; для ионов Er^{3+} в решетке этилсульфата $\Delta \approx 45 \text{ см}^{-1}$.

Очевидно, что релаксация ядер Tu^{169} в этилсульфате тулия идет в основном не через примесные ионы Er^{3+} , а через собственную 4f-оболочку иона Tu^{3+} . Такая температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в ЯМР наблюдается, по-видимому, впервые.

Авторы благодарны И.Н. Куркину за измерения времен релаксации ионов Er^{3+} в этилсульфате тулия.

Казанский
государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина

Поступило в редакцию
19 ноября 1968 г.

Литература

- [1] А.Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, 1963.
- [2] С.А.Альтшулер, М.А.Теплов. Письма в ЖЭТФ, 5, 209, 1967.
- [3] М.А.Теплов. ЖЭТФ, 53, 1510, 1967.
- [4] E. D. Jones. Phys. Rev. Lett., 19, 432, 1967.
- [5] М.А.Теплов. ФТТ, 10, 2548, 1968.
- [6] R. G. Barnes, R. L. Mössbauer, E. Kankleit, J. M. Poindexter. Phys. Rev., 136, A175, 1964.