

ОБНАРУЖЕНИЕ ЕДИНОГО ЯДЕРНОГО СПИН-СПИНОВОГО РЕЗЕРВУАРА В КРИСТАЛЛЕ С ДВУМЯ СОРТАМИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ

М.Е.Жаботинский, А.Е.Мефёд, М.И.Родак

В вопросе о существовании единого резервуара спин-спиновых взаимодействий (резервуара SS) в кристалле с несколькими сортами спинов до сих пор нет ясности. Были высказаны теоретические соображения [1–7], однако экспериментально существование такого резервуара доказано только в специальных условиях кросс-релаксации [3, 6] (когда резонансные частоты спинов почти равны или почти кратны). Для выяснения этого вопроса в ядерных спиновых системах и были предприняты наши опыты. Если единый SS -резервуар действительно существует, то насыщение одной из линий ЯМР на крыле должно привести к сильному сдвигу спин-спиновой температуры T_{SS} [8–10] всех спинов, а вследствие этого должен возникнуть новый эффект – характерное искажение других, непосредственно не насыщаемых линий ЯМР.

Опыты проводились на спинах F^{19} и Li^7 в монокристалле LiF в поле $H = 3500$ э при температуре $T_0 = 4,2^\circ K$ и ориентации $[111] \parallel H$. Линии ЯМР F и Li детектировались на частотах 14 и 5,8 мГц соответственно с помощью

двух Q-метров со скрещенными катушками. Поле H модулировалось гармонически с частотой 2ν и амплитудой 20 э . Обе линии поглощения ЯМР индифицировались ненасыщающим ВЧ полем и непрерывно наблюдались на экране двухлучевого осциллографа, с разверткой, синхронной с модуляцией поля H . Для сильного увеличения $T_0 / |T_{SS}|$ насыщалась линия с бóльшей частотой – линия спинов F; наиболее эффективно это достигается путем их адиабатического размагничивания во вращающейся системе координат (ADRF) – быстрого прохождения линии в условиях насыщения (изэнтропически) с крыла до ее центра [5]. Для этого на время прохождения на частоте индикации включался

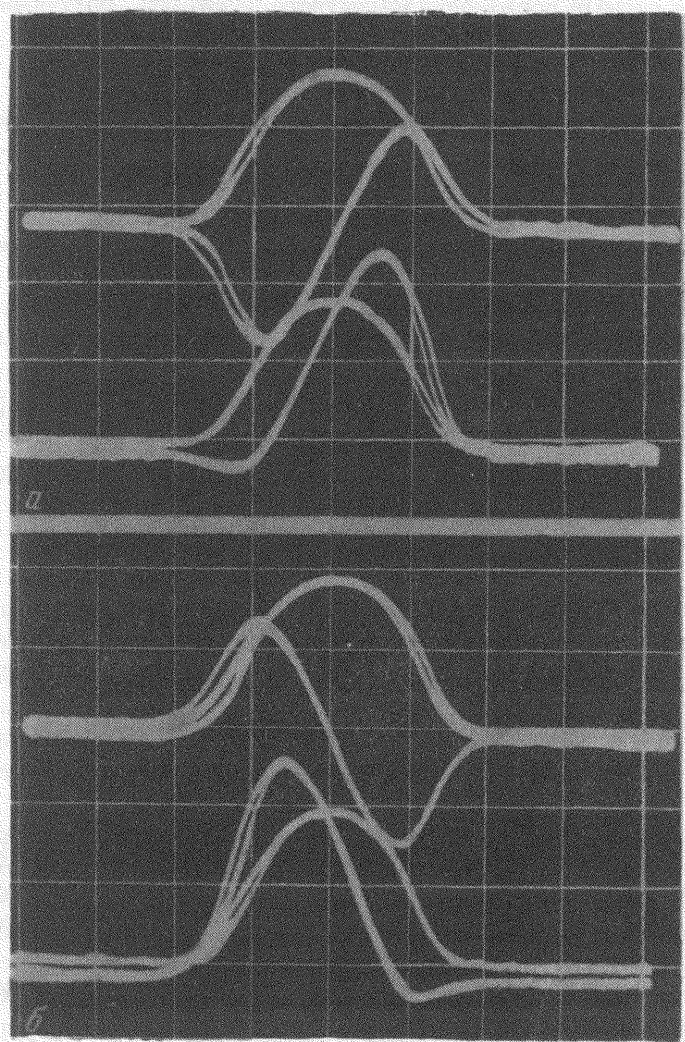


Рис. 1. Осциллограммы сигналов поглощения $P(\Delta)$ ЯМР F^{19} и Li^7 после ADRF спинов F^{19} . На a и b вверху – F, внизу – Li. Антисимметричные (F) и асимметричные (Li) сигналы – результат ADRF; симметричные сигналы – равновесные. Одно большое деление по горизонтали – $4,8 \text{ э}$

насыщающий импульс с амплитудой $H_1 = 0,3 \text{ э}$. На рис. 1, a и b показаны сигналы ЯМР F и Li после прохождения а) низкочастотного и б) высокочастотного крыльев линии ЯМР F, до проявления спин-решеточной релаксации. Как

и должно быть, линия ЯМР F в результате ADRF становится антисимметричной [5, 10]. Новым в нашем опыте является то, что линия ЯМР Li не остается равновесной, а приобретает сильно выраженную асимметрию, сохраняющуюся около 10 сек после ADRF. На одном ее крыле наблюдается участок индцированного излучения (на том же, что и у F), на другом – поглощение превосходит равновесное; ее максимум смещается в сторону, причем величина сигнала точно в центре остается без изменения.

Такой результат можно объяснить, если допустить существование единой для обоих сортов спинов температуры T_{SS} . Действительно, рассмотрим общее выражение для сигнала поглощения магнитного резонанса, полученное на основе концепции резервуара SS [8]:

$$P(\Delta) = P_Z(\Delta) + P_{SS}(\Delta) = P_0(\Delta) \left(\frac{T_0}{T_Z} + \frac{\Delta}{\nu_0} \frac{T_0}{T_{SS}} \right). \quad (1)$$

Здесь T_Z – зеемановская температура; $\Delta = \nu - \nu_0$ расстройка частоты ν ВЧ поля относительно резонансной частоты ν_0 спинов; $P_Z(\Delta)$ и $P_{SS}(\Delta)$ обозначают симметричную зеемановскую и антисимметричную спин-спиновую составляющие сигнала $P(\Delta)$ соответственно; $P_0(\Delta)$ – равновесный сигнал поглощения.

Учтем, что ADRF завершается предельным возрастанием $|T_{SS}^{-1}|$ для спинов F и уничтожением их зеемановской энергии ($T_Z^{-1} = 0$) [5]; для спинов Li при этом $T_Z = T_0$. Тогда после ADRF из (1) имеем: для сигнала индикации ЯМР F

$$P(\Delta) = P_{SS}(\Delta) = P_0(\Delta) \frac{\Delta}{\nu_0^F} \frac{T_0}{T_{SS}}, \quad (2)$$

а для сигнала индикации ЯМР Li

$$P(\Delta) = P_0(\Delta) \left(1 + \frac{\Delta}{\nu_0^{Li}} \frac{T_0}{T_{SS}} \right). \quad (3)$$

Поскольку $T_0 / |T_{SS}|$ сильно возрастает вследствие ADRF спинов F, то из (3) следуют все особенности полученных сигналов ЯМР Li, а также их соответствие с формой сигналов ЯМР F. Для количественной оценки результатов мы сравнили величины T_{SS} , независимо определенные для спинов F и Li по их сигналам ЯМР (рис. 1). Обработка их при разных Δ по формулам (2) и (3) дала:

$$\left(\frac{T_0}{T_{SS}} \right)^F = 810 \pm 70, \left(\frac{T_0}{T_{SS}} \right)^{Li} = 830 \pm 60 \text{ для рис. 1, а и } \left(\frac{T_0}{T_{SS}} \right)^F = -840 \pm 50, \\ \left(\frac{T_0}{T_{SS}} \right)^{Li} = -860 \pm 60 \text{ для рис. 1, б. Таким образом, в пределах точности изме-}$$

рений величины T_{SS} для спинов F и Li оказались одинаковыми.

Отметим, что когда увеличение $|T_{SS}^{-1}|$ обеспечивалось не ADRF, а насыщением линии ЯМР F на крыле, при изоляции спинов от решетки, то сигнал ЯМР Li также приобретал асимметричную форму, но слабее выраженную, в

соответствии с меньшей величиной $|T_{SS}^{-1}|$ [8-10]. Когда же равновесная линия ЯМР F насыщалась точно в центре или же изэнтропически проходила от центра до крыла, что в обоих случаях не увеличивало $|T_{SS}^{-1}|$, то сигнал ЯМР Li оставался равновесным, в полном соответствии с нашей интерпретацией. Этот факт подтверждает также отсутствие кросс-релаксации между F и Li.

Мы наблюдали также приближение сигналов $P(\Delta, t)$ F и Li к равновесным $P_0(\Delta)$ под действием спин-решеточной релаксации после ADRF. Их анализ показал, что распад составляющих $P_{SS}(\Delta, t)$, извлеченных из сигналов $P(\Delta, t)$

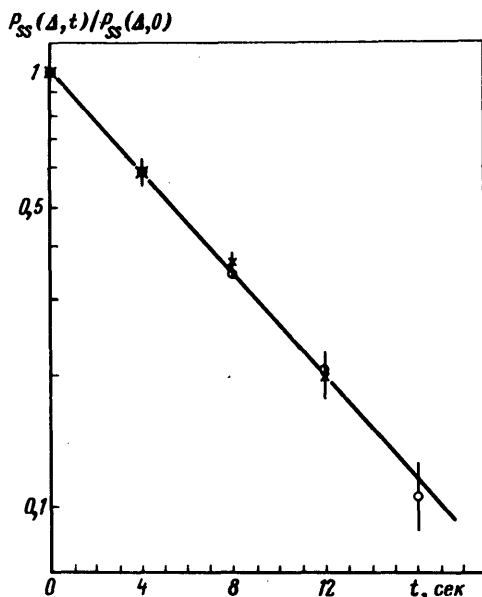


Рис. 2. Распад спин-спиновых составляющих $P_{SS}(\Delta, t)$ сигналов поглощения $P(\Delta, t)$ ЯМР F^{19} и Li^7 после ADRF спинов F^{19} . \circ — экспериментальные значения $P_{SS}(\Delta, t)/P_{SS}(\Delta, 0)$ для F; \times — то же для Li

с помощью формул (2) и (3), для всех Δ идет по экспоненте, с одинаковой в обоих случаях постоянной времени $T_1' = 7,5 \pm 0,9$ сек (рис. 2); это и есть время спин-решеточной релаксации единого резервуара SS. Восстановление составляющих $P_Z(\Delta, t)$ для обеих линий после их насыщения также шло по экспонентам, но с различными постоянными времени: $T_1 = 5,5$ и $14,5$ мин для F и Li соответственно; это времена спин-решеточной релаксации зеемановских резервуаров F и Li.

Таким образом, из опытов следует, что температура T_{SS} одинакова для спинов F и Li не только в первый момент после ADRF, но и в течение всего процесса установления равновесия с решеткой. Тем самым убедительно доказано, что единый для всех ядерных спинов SS-резервуар существует в кристалле и без кросс-релаксации.

Отметим, что при стационарном насыщении линии ЯМР F на крыле, ее сигнал индукции $P(\Delta)$ обращался в нуль при всех Δ , а сигнал ЯМР Li оставался равновесным. Это понятно, поскольку в этом случае, вследствие относительно сильной связи резервуара SS с решеткой ($T_1/T_1' \gg 1$), величина T_0/T_{SS} меняется слабо [8-10], и ее влияние на сигнал ЯМР Li незначительно.

Авторы благодарят Е.И.Базарова за постоянное внимание к работе и В.А.Ацаркина за многократные стимулирующие дискуссии.

Институт радиотехники
и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
2 апреля 1970г.

Литература

- [1] A.G.Redfield. Phys. Rev., 98, 1787, 1955.
 - [2] А.Абрагам. Ядерный магнетизм. М., ИИЛ, гл. 5 и 12, 1963.
 - [3] N.Bloembergen, S.Shapiro, P.S.Pershan, J.Artman. Phys. Rev., 114, 445, 1959.
 - [4] Б.Н.Провоторов. ЖЭТФ, 42, 882, 1962; ФТТ, 4, 2940, 1962.
 - [5] A.G.Anderson, S.R.Hartmann. Phys. Rev., 128, 2023, 1962.
 - [6] J.Jeener, H.Eisendrath, R.van Steenwinkel. Phys. Rev., 133, A478, 1964.
 - [7] Л.Л.Буишвили, М.Д. Звидадзе, Г.Р.Хуцишвили. ЖЭТФ, 56, 290, 1969.
 - [8] Б.Н.Провоторов. ЖЭТФ, 41, 1582, 1961; Phys. Rev., 128, 75, 1962.
 - [9] М.И.Родак. ФТТ, 6, 521, 1964; Конд. диссертация М., ИРЭ АН СССР, 1965.
 - [10] В.А.Ацаркин, С.К.Моршнев. Письма в ЖЭТФ, 6, 578, 1967; В.А.Ацаркин, А.Е.Мефёд, М.И.Родак. ЖЭТФ, 55, 1671, 1968; В.А.Ацаркин. ЖЭТФ, 58, вып. 6, 1970.
-