

Письма в ЖЭТФ, том 12, стр. 464 – 467

20 ноября 1970 г.

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КРОССРЕЛАКСАЦИИ НА $\gamma$ -РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ $\text{Fe}^{3+}$

В.И.Гольданский, Г.В.Новиков, А.И.Михайлов,

В.А.Трухманов, Э.Ф.Абдракимов

Ниже сообщается об изучении влияния процессов кроссрелаксации на  $\gamma$ -резонансные спектры  $\text{Fe}^{3+}$  в двух модельных системах, которые представляли собой растворы комплексов, образующихся в н-бутиловом спирте при растворении в нем хлорного железа. В случае комплексов первого типа ( $K_1$ ) расщепление спиновых подуровней ионов  $\text{Fe}^{3+}$  кристаллическим полем не превышает  $10^{-2} \text{ см}^{-1}$ , в комплексах  $K_2$  расщепление значительно больше и равно  $2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Расстояния между спиновыми подуровнями оценивались из спектров ЭПР. Концентрации комплексов  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 1 а, б, в и 2 а, б;  $T = 88^\circ\text{K}$ ) составляли  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. В качестве быстро релаксирующего парамагнитного иона в растворы комплексов вводился  $\text{Co}^{2+}$ .

Известно, что в системе, содержащей два или более типов парамагнитных ионов при выполнении определенных условий становится возможными процессы перекрестной релаксации (кроссрелаксация), включающие одновременное изменение проекции электронного спина у двух или более соседних ионов [1]. Такие процессы имеют наибольшую вероятность при точном сохранении энергии в спин-системе, т. е. выполнении условия  $n \Delta E_{a'b} = m \Delta E_{a'b'}$ , где  $n$  – число частиц, переходящих с уровня  $a$  на уровень  $b$ ,  $m$  – с уровня  $b'$  на уровень  $a'$ ;  $\Delta E_{a'b}$  и  $\Delta E_{b'a'}$  – энергетический интервал между соответствующими уровнями.

Наибольшую вероятность имеют процессы двухспиновой (резонансной) кроссрелаксации ( $n = m = 1$ ). Вероятность таких процессов определяется близостью энергетических интервалов между спиновыми подуровнями взаимодействующей пары парамагнитных ионов. Поэтому можно было ожидать различное влияние ионов  $\text{Co}^{2+}$  на комплексы  $K_1$  и  $K_2$ , имеющие различные штарковские расщепления. Для улучшения разрешения сверхтонкой структуры  $\gamma$ -резонансных спектров образцы помещались во внешние магнитные поля [2].

Из спектров, приведенных на рис. 1, очевидно, что введение в раствор комплекса  $K_1$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  влияет на релаксационные процессы ионов железа. В центральной части спектров (рис. 1 а, б, в  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) появляется дополнительное поглощение, что, очевидно, свидетельствует об ускорении релаксации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Отметим, что в этом случае концентрация

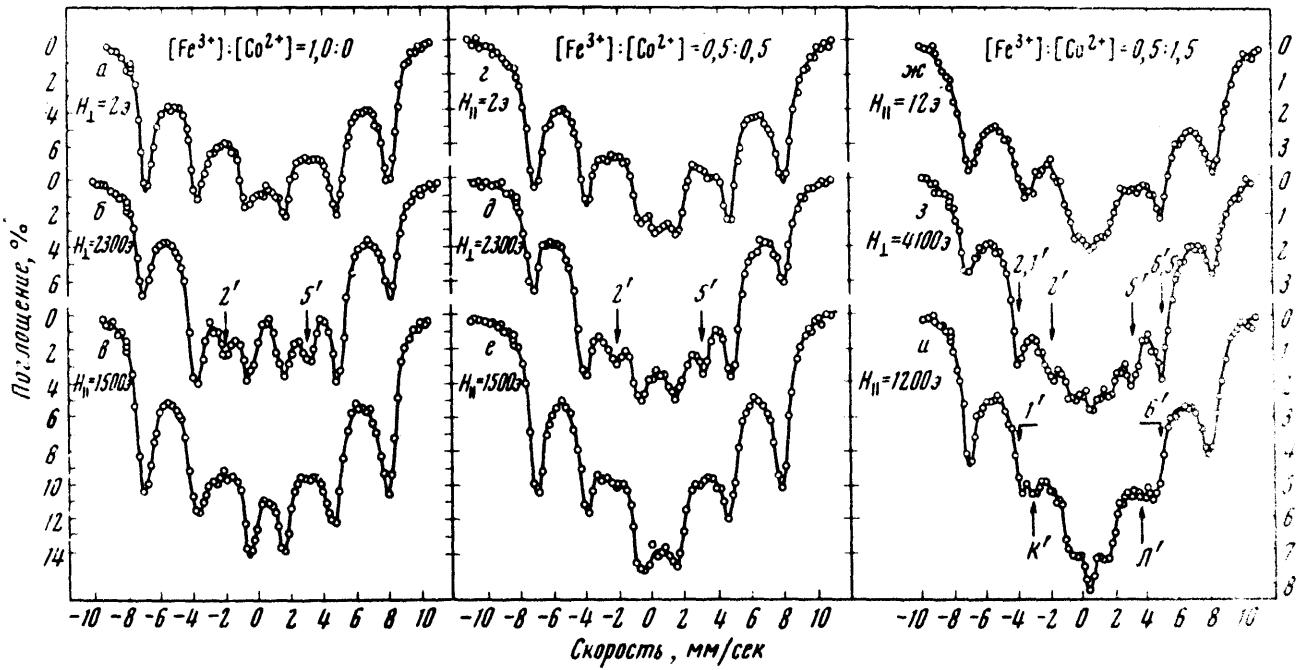


Рис. 1.  $\gamma$ -резонансные спектры замороженных растворов комплекса  $K_1$  в н-бутиловом спирте при различных внешних магнитных полях и концентрациях ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ :  $a, b, c - [\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $d, e - [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $z, s, u - [\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, [\text{Co}^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .  $T = 88\text{ K}$

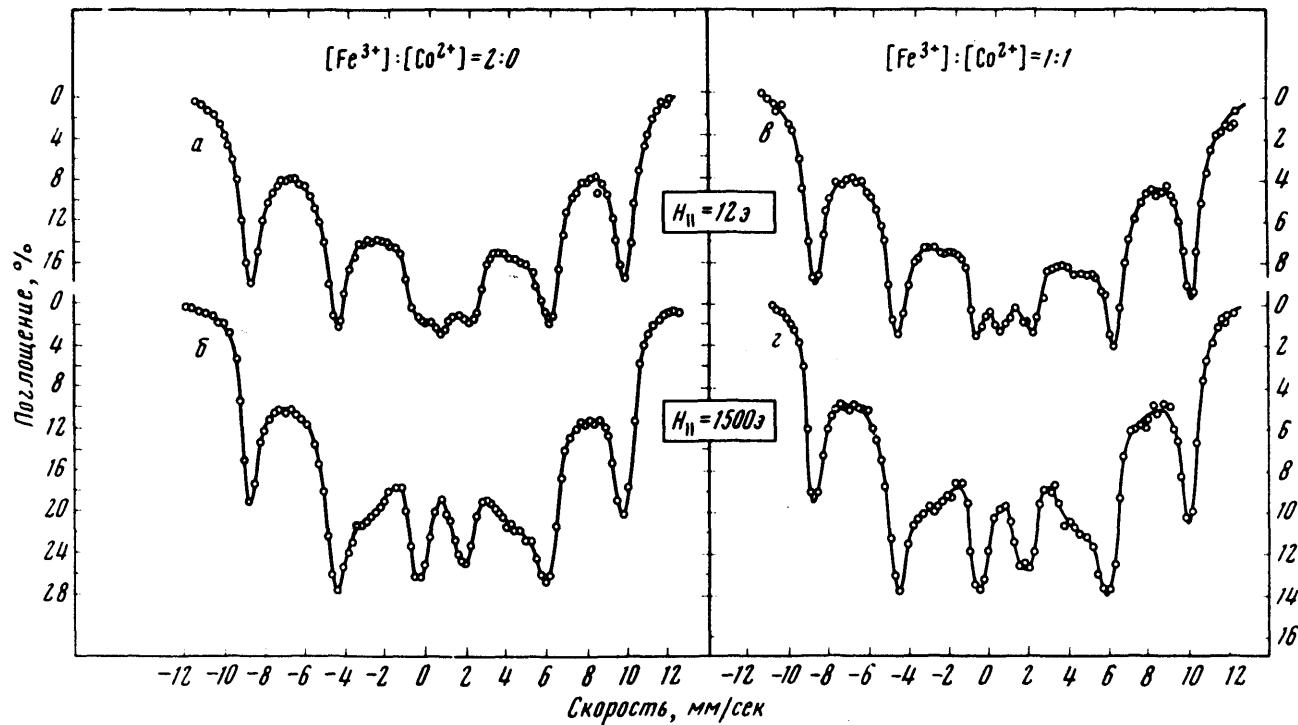


Рис. 2.  $\gamma$ -резонансные спектры замороженных растворов комплексов  $K_2$  в н-бутиловом спирте при различных внешних магнитных полях, содержащих и не содержащих ионов  $[\text{Co}^{2+}]$ : а, б –  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; в, г –  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}] = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .  $T = 88^\circ\text{K}$

ионов Fe уменьшена вдвое по сравнению с образцом  $\text{Co}^{2+}$ , спектры которого приведены на рис. 1a, б, в. Следовательно, наблюдаемое ускорение релаксации спина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  можно объяснить лишь влиянием ионов  $\text{Co}^{2+}$  на релаксационные процессы ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

На рис. 1ж, з, и приведены спектры раствора комплекса  $K_1$ , в котором (при той же концентрации ионов Fe, как в случае рис. 1г, д, е) концентрация ионов Co увеличена в 3 раза:  $[\text{Co}^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При такой концентрации ионов Co наблюдается еще более заметное ускорение релаксации спинов  $\text{Fe}^{3+}$ , что проявляется в значительно большем уширении компонент магнитной сверхтонкой структуры спектров. Причем очевидно, что уширяются как компоненты дублета  $\pm 3/2$ , (например, 2' и 5', рис. 1б, д, з), так и дублета  $\pm 5/2$  (1 и 6, рис. 1е, е, и).

Увеличение вероятности процессов кроссрелаксации при повышении концентрации одного из парамагнитных ионов  $[\text{Co}^{2+}]$  вызвано уширением спиновых уровней ионов в результате диполь-дипольного взаимодействия между ними и увеличением "перекрывания" между резонансами ионов железа и кобальта [3].

Хотя определить абсолютное значение времени релаксации по  $\gamma$ -резонансным спектрам довольно затруднительно, однако из сравнения спектров рис. 1д и з можно заключить, что при увеличении концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в 3 раза, скорость релаксационных процессов увеличивается не более, чем в 2–3 раза. Преобладающими в данном случае являются, очевидно, резонансные двухспиновые переходы, интенсивность которых зависит линейно от концентрации парамагнитной примеси [1].

$\gamma$ -резонансные спектры раствора другого комплекса ( $K_2$ ), в который введены ионы  $\text{Co}^{2+}$  ( $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), приведены на рис. 2е, г. Быдно, что эти спектры не отличаются от спектров (рис. 2а, б) раствора, не содержащего Co. Отметим, что концентрации парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в данном случае в два раза выше, чем те, при которых в комплексах  $K_1$  (рис. 1г, д, е) влияние процессов кроссрелаксации уже заметно на  $\gamma$ -резонансных спектрах. Очевидно, ни в "нулевом" магнитном поле, ни при  $H_{\text{внеш}} = 1500$  э ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в комплексах  $K_2$  не имеют эквидистантных с ионом  $\text{Co}^{2+}$  уровней и процессы кроссрелаксации не имеют места.

В работе [4] сообщалось, что ее авторам не удалось наблюсти с помощью ядерной  $\gamma$ -резонансной спектроскопии процессов кроссрелаксации в системе, содержащей ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . На наш взгляд отсутствие процессов перекрестной релаксации в данной системе объясняется тем, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в ней не имеют близких резонансных переходов, как и в рассмотренном выше частном случае комплексов  $K_2$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
7 октября 1970 г.

### Литература

- [1] N.Bloembergen, S.Shapiro, P.S.Pershan, J.O.Artman. Phys. Rev., 114, 445, 1959.
- [2] А.М.Афанасьев, Ю.М.Каган. Письма в ЖЭТФ, 8, 620, 1968.
- [3] Л.Д.Богомолова, Б.Н.Лазукин, Н.Е.Петровых. ДАН СССР, 185, 548, 1969.
- [4] T.Ohya, K.Opo. J.Phys. Soc. Japan, 28, 1092, 1970.