

НЕОБРАТИМОСТЬ ПЕРЕХОДА СИГНАЛОВ ЯМР ЧЕРЕЗ СЛАБОЕ ПОЛЕ И МЕХАНИЗМ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.А.Корсунский, Э.Н.Федин

В заметке [1] сообщалось, что эксперимент Паунда [2], проведенный с кристаллом нафталина, привел к отрицательному результату. Напомним, что экспериментом Паунда устанавливается адиабатическая инвариантность величины намагниченности системы ядерных спинов в кристаллической решетке при условии

$$T_2 \ll \tau \ll T_1, \quad (1)$$

где τ — характерное время (продолжительность) эксперимента.

Эксперимент Паунда и ряд других [3,4] были детально проанализированы теоретически в этих же работах; они послужили материалом для введения понятия спиновой температуры.

Поскольку для пересмотра результатов этих работ нет оснований, мы высказываем предположение, что отрицательный результат связан с нарушением условия (1), точнее с тем, что T_1 есть функция магнитного поля $T_1(H)$. При этом в сильных полях (~ 10 кэс) T_1 велико (~ 30 мин), в слабых (~ 1 эс) мало (~ 1 сек).

Оценочные измерения позволили качественно установить характер зависимости $T_1(H)$. Из поля $H_0 = 9400$ эс образец на определенное время выносился в слабое поле H , а затем возвращался обратно. По наблюдаемому падению сигнала ЯМР можно было судить о порядке величины T_1 в поле H . Результаты измерений приведены ниже:

H , эс	170	250	430	800
T_1 , сек	10	15	30	130

Возникает вопрос — каков механизм спин-решеточной релаксации, приводящий к столь сильной ее зависимости от величины магнитного поля?

Хорошо известно [5], что спин-решеточная релаксация в диэлектриках удовлетворительно объясняется лишь в предположении существования заметной концентрации парамагнитных примесей в образце. Однако при этом не возникает сильная зависимость $T_1(H)$. Естественно предположить, что в молекулярных кристаллах, типичным представителем которых является нафталин, спин-решеточная релаксация обязана своим су-

ществованием взаимодействии спиновой системы с какими-то возбуждениями твердого тела. В интервале температур от 0 до 300°K в молекулярном кристалле имеет смысл рассматривать только фононы; причем определяющую роль должны играть оптические фононы, поскольку акустические дают пренебрежимо малый вклад в спин-решеточную релаксацию [5]. При этом следует рассматривать лишь двухфононные процессы излучения одного и поглощения другого фонона.

Благодаря таким процессам фононной системе может быть передана энергия $\lesssim \Delta$ (Δ — ширина зоны). Следовательно, такой механизм должен эффективно работать в слабых полях ($\mu H \lesssim \Delta$, μ — магнитный момент ядра) и выключаться в сильных полях ($\mu H \gg \Delta$). Поэтому, чтобы объяснить поведение кривой $T_1(H)$, нужно предположить, что ширина соответствующей энергетической зоны $\sim 10^{-21}$ эрг.

Кроме того, при таком механизме спин-решеточной релаксации время T_1 в слабых полях должно экспоненциально зависеть от температуры.

Действительно, образец нафталина, охлажденный до температуры 77°K, можно извлекать из поля H_0 на время порядка минуты без заметного падения амплитуды сигнала. Эксперимент Паунда удается также при охлаждении образца до температуры твердой углекислоты. Удаление образца из рабочего зазора на время 2,5 сек не изменяло сколь-либо заметным образом величину сигнала. Сигнал заметно падал, если образец выносили в поле Земли на время порядка одной минуты.

Отсюда можно установить положение энергетической зоны, предполагая $1/T_1 \sim \exp(-E/kT)$. По нашим оценкам этот уровень соответствует частоте $\approx 10^3$ см⁻¹, попадающей в область колебательных частот изолированных молекул нафталина.

Оценим вероятность двухфононного процесса в случае оптических фононов. Это можно сделать так же, как в [5] сделана оценка в случае акустических фононов, только энергию спин-спинового взаимодействия следует раскладывать в ряд не по тензору деформаций, а по отклонениям ядер от положения равновесия. Имеем

$$P_2 \approx \frac{162 \pi \hbar^3 F_0^2}{m^2 \omega_0^2 r^4} \frac{n}{\Delta} \phi(\epsilon). \quad (2)$$

Здесь F_0 — энергия спин-спинового взаимодействия в сек⁻¹, m — масса протона в г, ω_0 — положение зоны над основным состоянием в сек⁻¹, r — расстояние между протонами в см, Δ — ширина зоны в эргах, $n = \exp(-\hbar\omega_0/kT)$, $\phi(\epsilon)$ — функция порядка единицы при $|\epsilon| \lesssim \Delta$ и быстро стремящаяся к нулю за пределами этого интервала, ϵ — энергия, переданная спиновой системе при единичном акте рассеяния.

Подставляя сюда $F_0 = 9,1 \cdot 10^4$ сек⁻¹, $\hbar = 10^{-27}$ эрг·сек, $m = 1,7 \cdot 10^{-24}$ г, $\omega_0 = 1,7 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹, $r = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $T = 300^\circ\text{K}$, получим

$$P_2 \approx \frac{2 \cdot 10^{-21}}{\Delta} \phi(\epsilon). \quad (3)$$

Выше говорилось, что экспериментальная зависимость $T_1(H)$ требует положить $\Delta \approx 10^{-21}$ эрг. Подставляя это значение в (3) и учитывая, что $\phi(\epsilon) \sim 1$, получим $T_1 = 0,5$ сек. Согласие с экспериментом следует признать вполне удовлетворительным, если учесть грубость проведенных оценок.

Таким образом, заметный вклад в вероятность перехода могут дать лишь очень узкие энергетические зоны.

Можно предполагать, что существование таких зон не является особенностью нафталина. Так, например, для замещенных нафталинов и бензолов, коронена и т.п. в поле H_0 время релаксации $T_1 \sim 1$ мин. Следует подчеркнуть, что среди исследованных веществ большинство заведомо не содержало заметных концентраций парамагнитных примесей. Таким образом, не исключено, что предлагаемый механизм играет определяющую роль в процессе спин-решеточной релаксации в молекулярных кристаллах.

Мы склонны считать, что соответствующие зоны порождаются деформационными внутримолекулярными колебаниями.

Благодарим Ю.В.Конобеева и А.И.Китайгородского за обсуждение результатов работы.

Институт элементо-органических
соединений
АН СССР

Поступило в редакцию
9 января 1967 г.

Литература

- [1] Э.И.Федин, Н.В.Горская. Письма ЖЭТФ, 5, 16, 1967.
- [2] R.V.Pound. Phys. Rev., 81, 156, 1951.
- [3] E.M.Purcell, R.V.Pound. Phys. Rev., 81, 279, 1951.
- [4] A.Abragam, W.G.Proctor. Phys. Rev., 109, 144, 1958.
- [5] А.Абрагам. Ядерный магнетизм. ИИЛ, 1963, гл.9.