

Министерство образования Российской Федерации  
Академия Наук Татарстана  
Казанский государственный университет  
Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН  
Научно-образовательный Центр КГУ REC-007

# АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЙ

VII Российская молодежная научная школа

«Новые аспекты применения магнитного  
резонанса»  
Казань, 11 – 13 ноября 2003

ТРУДЫ

ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАМЕТКИ

**М-12**

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.**

Труды VII Молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений» 11 – 13 ноября 2003 г., Казань. Под ред. проф. Тагирова М.С. (Казанский государственный университет).

В настоящий сборник включены доклады молодых ученых, представленные на VII Всероссийскую молодежную научную школу «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений», проводимую Казанским государственным университетом и Казанским физико-техническим институтом им. Е.К. Завойского в рамках Научно-образовательного Центра КГУ REC-007

Составители: Мотыгуллин И.Г., Тагиров М.С.

ISBN 5-94605-015-X

## **Ректорат Школы**

проф. Тагиров М.С. (КГУ, Казань) — ректор  
проф. Жихарев В.А. (КФТИ РАН, Казань) — проректор  
Воронкова В.К. (КФТИ РАН, Казань) — ученый секретарь  
Володина И.П. (КГУ, Казань) — секретарь

## **Программный комитет**

Председатель —  
проф. Ацаркин В.А. (ИРЭ, Москва)

### **Члены комитета**

проф. Аганов А.В. (КГУ, Казань)  
проф. Кочелаев Б.И. (КГУ, Казань)  
проф. Овчинников И.В. (КФТИ, Казань)  
проф. Салихов К.М. (КФТИ, Казань)

## **Организационный комитет Школы-2003**

Тагиров М.С. Жихарев В.А.  
Володина И.П. Изотов В.А.  
Мотыгуллин И.Г. Юдин А.Н.

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ В МАГНИТОРАЗБАВЛЕННЫХ  
МАНГАНИТАХ (ЭПР, ЯМР)

В.А.Ацаркин, Д.Г.Готовцев, В.В.Демидов, Н.Е.Ногинова

Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, 125009б Моховая, 11

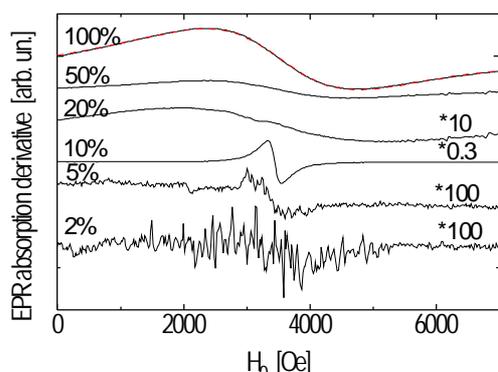
e-mail: [atsarkin@mail.cplire.ru](mailto:atsarkin@mail.cplire.ru)

В последние годы широкий интерес привлекли редкоземельные манганиты - вещества с общей формулой  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ , где Me - двухвалентный металл (Ca, Sr и т.д.) Эти материалы, обладающие структурой перовскита, демонстрируют исключительно богатую фазовую диаграмму и обладают рядом уникальных магнитных и транспортных свойств, из которых наибольший интерес вызывает эффект так называемого колоссального магнитосопротивления (CMR), см. обзоры [1-3]. Одно из наиболее интересных и не до конца понятых явлений в манганитах - орбитальное упорядочение (ОУ), которое наиболее ярко проявляется в "материнском" соединении  $\text{LaMnO}_3$ . Благодаря эффекту Яна-Теллера (JT) на ионах  $\text{Mn}^{3+}$ , направления внешних орбиталей для соседних ионов  $\text{Mn}^{3+}$  оказываются взаимно перпендикулярными, причем такое статическое упорядочение сохраняется в парамагнитной фазе вплоть до температуры фазового перехода к более высокой симметрии, который происходит при  $T_{JT}=700\text{K}$  и соответствует реализации динамического режима JT [4,5]. Спектр ЭПР в этом материале представляет собой одиночную лоренцеву линию, характерную для обменного сужения. Выше  $T_{JT}$  происходит дальнейшее сужение этой линии, обусловленное дополнительным усреднением тонкой структуры  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ) динамическим эффектом JT [6-8]. Изучение магнитноразбавленных манганитов методами ЭПР и ЯМР, предпринятое в данной работе, имело целью проследить за элементарными процессами возникновения спинового обмена и замораживания орбитальных Ян-Теллеровских реориентаций.

Опыты проводились на серии монокристаллических образцов состава  $\text{LaMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  в диапазоне концентраций марганца  $0 \leq x \leq 1$ . Кристаллы выращены Е. Лутсом по методу Чохральского в Университете Норфолка (Вирджиния, США). Спектры ЭПР (диапазон длин волн 3.2 см) изучались в ИРЭ РАН (Москва), эксперименты по ЯМР и спин-решеточной релаксации ядер  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  выполнены в Университете Норфолка на импульсном ЯМР спектрометре с магнитным полем  $H_0=7\text{Тл}$ .

На рис. 1 показан ряд спектров ЭПР, полученных при комнатной температуре на образцах с различными концентрациями Mn (показаны у кривых).

Рис.1.



Видно, что при  $x = 2\%$  спектр состоит из огромного числа относительно узких линий; они сильно перекрываются и к резко анизотропны. Расшифровка этого спектра представляется нереальной, но его природа ясна: он обусловлен тонкой и сверхтонкой структурой ионов  $Mn^{3+}$  ( $S=2$ ),  $Mn^{4+}$  ( $S=3/2$ ),

$Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ) и, возможно,  $Mn^{5+}$  ( $S=1$ ), каждый из которых в структуре перовскита дает 4 магнитно-неэквивалентных комплекса. С ростом концентрации Mn спектр постепенно упрощается, причем в центре спектра (при  $g \sim 2$ ) появляется и растет характерная линия лоренцевой формы. При  $x=20\%$  она становится доминирующей, а ее площадь примерно соответствует полной концентрации парамагнитных ионов в образце. Безусловно, это результат обменного сужения. Как известно [9], для концентрированных парамагнетиков ширина линии в условиях обменного сужения описывается формулой

$$D \sim M_2^0 / J \quad (1)$$

где  $J$  - величина изотропного обменного взаимодействия, а  $M_2^0$  - второй спектральный момент спектра ЭПР, возникающий за счет анизотропных спин-спиновых взаимодействий и тонкой структуры от одночастичного спинового гамильтониана иона  $Mn^{3+}$

$$H = \gamma H_0 S_z + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

Параметры  $D$  и  $E$  для концентрированного манганита  $LaMnO_3$  сравнимы по величине и при  $T < T_{JT}$  имеют порядок 20 ГГц [7], так что полный размах тонкой структуры (с учетом  $S=2$ ) должен был бы составлять 30 - 40 кЭ. Ширина показанной на рисунке линии ЭПР значительно меньше, что как раз и обусловлено обменным сужением, т.е. знаменателем формулы (1).

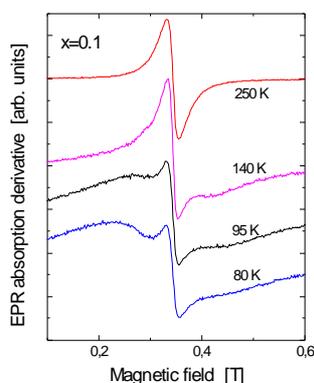
В магнитно-разбавленных кристаллах количественное описание обменного сужения оказывается гораздо сложнее. Здесь вместо единого для всех ионов Mn значения  $J$  имеет место широкое распределение, обусловленное хаотическим распределением парамагнитных центров. Те из них, которые оказались в составе

кластеров, подвержены действию обмена, одиночные же ионы должны демонстрировать одночастичный спектр.

Вопрос о том, сколько ионов Mn должен содержать обменный кластер, чтобы его спектр приблизился к единичной линии лоренцевой формы, остается открытым. Можно предположить, что настоящее обменное сужение имеет место лишь в бесконечном (перколяционном) кластере, возникающем (для простой кубической решетки) при  $x_c = 31\%$  [10]. Вместе с тем, показано [11], что уже спектры 5- и 6-членных кластеров в своей центральной части (т.е. вблизи  $g=2$ ) могут напоминать лоренцевскую линию. Как видно из рис. 1, в наших образцах переход к обменно-суженной линии наблюдается при  $x=20\%$ , что несколько ниже  $x_c$ .

Наиболее интересен спектр ЭПР в образце с концентрацией  $x=0.1$ . Как видно из рис. 1, здесь также наблюдается линия вблизи  $g=2$ , но ее ширина значительно меньше, чем при более высоких концентрациях. Заметим, что площадь этой линии соответствует лишь одной десятой от содержания Mn в образце, т.е. концентрации около 1%. Температурная зависимость этого спектра показана на рис. 2.

Рис. 2



Видно, что при охлаждении форма линии начинает отличаться от лоренцевой. Оказалось, что она хорошо описывается наложением двух разных лоренцевых линий, А и В, центры которых примерно совпадают, но ширины разнятся. При этом ширина линии В растет с понижением температуры, а ниже 80 К происходит ее расщепление в многокомпонентный спектр.

Уширение резонансной линий при охлаждении (т.е. ее сужение с повышением температуры) можно объяснить влиянием термоактивированных внутренних движений, приводящих к усреднению тонкой структуры за счет эффективного уменьшения одной или обеих констант спин-гамильтониана,  $D$  и  $E$ . Если характерные скорости этих движений превышают  $J/\hbar$ , их усредняющее действие должно проявиться раньше, чем влияние обмена. В таком случае в формуле (1) вместо  $M_2^0$  надо подставить редуцированное движением значение  $M_2^* < M_2^0$ , которое уменьшается с ростом температуры, что и приводит к термоактивированному сужению линии ЭПР.

Можно предположить, что природа обсуждаемого внутреннего движения связана с реориентацией ян-теллеровских орбиталей ионов  $Mn^{3+}$ , входящих в состав обменных кластеров. В концентрированном  $LaMnO_3$  такая реориентация возможна

лишь при достижении критической температуры  $T_{JT}$  и носит характер кооперативного фазового перехода, который сопровождается резким сужением линии ЭПР за счет редукции параметров  $D$  и  $E$  в условиях динамического эффекта JT [6-8]. Предлагаемый нами механизм состоит в перенесении этой идеи на магниторазбавленную систему, где в ограниченных кластерах при любой температуре возможны термоактивированные перескоки (реориентации) орбиталей через барьер  $E_a$ , разделяющей возможные конфигурации. Таким образом, вместо фазового перехода здесь ожидается закон Аррениуса с энергией активации  $E_a$ . Обработка температурной зависимости спектра ЭПР, показанного на рис. 2, подтверждает такую возможность, причем энергия активации составляет около 600 К (50 мэВ).

Другим методом исследования внутренних движений является измерение времени  $T_{1n}$  спин-решеточной релаксации ядер основной решетки кристалла. Как известно [12], скорость этой релаксации определяется формулой

$$T_{1n}^{-1} \sim (\gamma_n H_L)^2 \tau_c / [1 + (\omega_n \tau_c)^2], \quad (3)$$

где  $H_L$  - амплитуда флуктуаций,  $\tau_c$  - их время корреляции,  $\omega_n = \gamma_n H_0$  - частота ЯМР.

Проведенное в диапазоне температур 190-380К исследование и сравнительный анализ ядерной спин-решеточной релаксации на изотопах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  на образцах с концентрациями марганца от 2% до 20% показало, что времена релаксации одинаковы для обоих изотопов, несмотря на различие их гиромагнитных отношений ( $^{69}g_n/2p = 1023$  Гц/Гс,  $^{69}g_n/2p = 1299$  Гц/Гс). Таким же оказалось значение  $T_{1n}$  и для ядер  $^{139}\text{La}$  ( $^{139}g_n/2p = 605$  Гц/Гс). Отсутствие частотной зависимости  $T_{1n}$  однозначно указывает на то, что в формуле (3) реализуется предел  $\omega_n \tau_c \gg 1$ . Мы предположили, что в качестве  $\tau_c$  выступает время  $T_{1e}$  электронной спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , участвующих в термоактивированном движении. Для оценки  $T_{1e}$  использовалась формула, аналогичная (3), с заменой  $\omega_n$  на частоту ЭПР и  $\tau_c$  - на характерное время ян-теллеровских реориентаций, которое, согласно нашей модели, описывалось термоактивационным законом Аррениуса. Согласие этой модели с экспериментом, достигнутое при значении  $E_a/k = (550 \pm 50)\text{К}$  иллюстрируется на рис. 3. Совпадение величин  $E_a$ , полученных из независимых ЭПР и ЯМР данных, говорит в пользу нашей гипотезы о роли термоактивированных реориентаций ян-теллеровских орбиталей в магниторазбавленных манганитах.

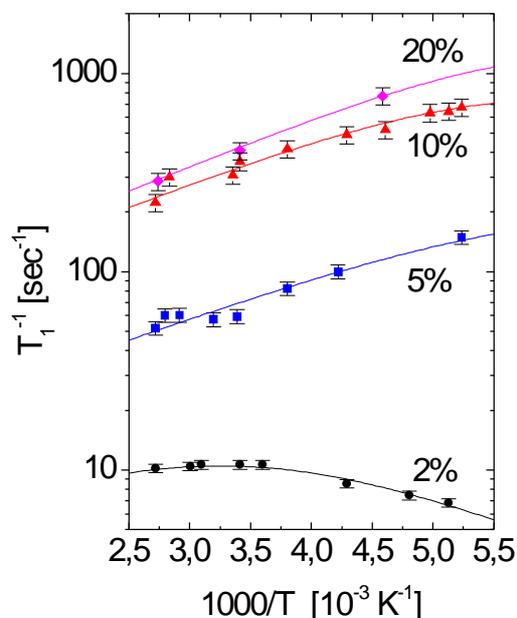


Рис. 3. Температурные зависимости  $T_{1n}^{-1}$  для  $^{71}\text{Ga}$  при различных концентрациях Mn (указаны у кривых). Точки - эксперимент, кривые - подгонка по модели, описанной в тексте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, Adv. Phys. 48, 167 (1999)
2. E. L. Nagaev, Phys. Rep. 346, 387 (2001)
3. E. Dagotto, J. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001)
4. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, et al., Phys. Rev. B **55**, 14 987 (1997)
5. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal, et al., Phys. Rev. B **66**, 054403 (2002)
6. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, et al., Phys. Rev. B **60**, 12155 (1999)
7. J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov, et al., Phys. Rev. B **65**, 104440 (2002)
8. B. I. Kochelaev, E. Shilova, J. Deisenhofer, et al., Mod. Phys. Lett. B **17**, 459 (2003)
9. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953)
10. N. Jan, D. Stauffer, Int. J. Mod. Phys. C **9**, 341 (1998)
11. G. A. Korteweg, L. L. Van Reijen, J. Magn. Reson. **44**, 159 (1981)
12. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, "Мир", М., 1981

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ  
ФИРМЫ ВАРИАН

Гуревич А.З.

фирма Вариан БВ

e-mail: [Alexander.gourevitch@varianinc.ru](mailto:Alexander.gourevitch@varianinc.ru)

Приведены примеры датчиков на различные рабочие частоты спектрометров, а также их виды и параметры.

Применение высокотемпературных сверхпроводящих материалов позволило изготовить целое семейство новых датчиков, использующих явление сверхпроводимости, при котором увеличение чувствительности приборов достигает 4 раз по сравнению с приборами с обычными датчиками. Это означает, что время эксперимента уменьшается в 16 раз, или количество исследуемого вещества, необходимого для проведения эксперимента, может быть уменьшено в такое же количество раз при том же времени эксперимента.

Другим направлением повышения чувствительности приборов является повышение рабочей частоты спектрометра (чувствительность пропорциональна степени  $3/2$  значения напряженности поля). В настоящее время ЯМР – спектрометры с рабочей частотой 900 МГц поставляются в различные исследовательские центры.

VARIAN NMR SYSTEMS — THE MERCURY-PLUS AND ITS NEW TECHNOLOGY

Thomas Zellhofer

Varian Deutschland GmbH

SOLID-STATE NMR AT HIGH MAGNETIC FIELDS:  
TECHNICAL CHALLENGES, SOLUTIONS AND APPLICATIONS

Siegfried Hafner

Varian Deutschland GmbH, 64 289 Darmstadt / Germany, Alsfelder Straße 6,

e-mail: [siegfried.hafner@varianinc.com](mailto:siegfried.hafner@varianinc.com)

Like for solution-state NMR, High Magnetic Fields are advantageous also for solids: chemical shift resolution and sensitivity increase with magnetic field strength, while the (often undesired) second-order quadrupolar interaction is reduced. The pre-requisite for exploiting these advantages is, that the NMR instrument and the solid-state NMR probes perform equally well as in lower fields. This poses a considerable technical challenge to the producers of NMR instruments!

It is thus the topic of this talk to give an overview on the problems at high magnetic fields and on our technical solutions, with particular emphasis on the most important and sensible part: the probe design. Unlike the classical approach using variable capacitors, the Varian-Chemagnetics *tuning tube technology* (**T3**) provides high-end performance (i.e. high  $B_1$ , high power decoupling) for magnetic field strength up to 900 MHz while the *Balun design* assures a  $B_1$  homogeneity that is comparable to that of liquids probes. Both aspects will be demonstrated on the example of selected applications at field strength up to 900 MHz.

## СПИНОВАЯ ДИНАМИКА ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ОБРАЗЦАХ

Ф.С. Джепаров

ИТЭФ, Москва 117218, Б. Черемушкинская 25

e-mail: [dzheparov@itep.ru](mailto:dzheparov@itep.ru)

*Вращение образца приводит к релаксации (насыщению) дипольного резервуара и к сужению линии резонанса. В лекции излагаются основные положения теории, описывающей эти явления как при малой, так и при большой скорости вращения.*

В неподвижных образцах, помещенных в сильное внешнее поле  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{n}_f$ , спиновый гамильтониан складывается из двух коммутирующих частей

$$H = H_z + H_d, \quad (1)$$

представляющих зеемановское и диполь-дипольное взаимодействия, причем для гомоядерной системы [1]

$$H_z = -w_0 I_f, \quad H_d = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b_{ij} T_{ij}, \quad (2)$$

где  $w_0 = gB_0$ ,  $I_f = \mathbf{I} \mathbf{n}_f$ ,  $\mathbf{I} = \sum_{j=1}^N \mathbf{I}_j$ , спин  $\mathbf{I}_j$  расположен в точке  $\mathbf{r}_j$ ,  $b_{ij} = b_0 P_2(\mathbf{n}_i \mathbf{n}_j) / r_{ij}^3$ ,  $T_{ij} = 3(\mathbf{I}_i \mathbf{n}_j)(\mathbf{I}_j \mathbf{n}_i) - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j$ ,  $b_0 = g^2 \mathbf{h}$ ,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$ , а  $P_2(s) = (3s^2 - 1)/2$ .

Соответственно, в высокотемпературных квазистационарных условиях реализуется двухтемпературное квазиравновесие [2,1]

$$r_q = (1 - aH_z - bH_d) / \text{Tr}\{1\}. \quad (3)$$

Согласно современным представлениям, в рассматриваемом круге задач спиновая система приходит к состоянию (3) из любого экспериментально реализуемого неравновесного пространственно однородного состояния за время порядка  $T_2 = 1/w_l$ , где т.н. локальная частота  $w_l = \sqrt{M_2}$ , а  $M_2$  - второй момент линии поглощения [1].

Во вращающемся образце  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j(t)$ , поэтому  $b_{ij}$  и  $H_d$  также зависят от времени  $t$ . При этом  $[H_z, H_d(t)] = 0$ , но если  $t \neq t_1$ , то  $[H_d(t), H_d(t_1)] \neq 0$ , и возникает естественная задача о том, как этот факт влияет на спиновую динамику при реалистичных частотах вращения  $w_r \ll w_0$ .

Естественно ожидать, что при медленном вращении, когда  $w_r < w_l$ , система будет описываться распределением (3), но с зависящей от времени (обратной) температурой  $b(t)$ . Для вывода соответствующего кинетического уравнения введем проекционный супероператор (проектор)

$$p(t) = \frac{|1\rangle\langle 1|}{\langle 1|1\rangle} + \frac{|I_f\rangle\langle I_f|}{\langle I_f|I_f\rangle} + \frac{|H_d(t)\rangle\langle H_d(t)|}{\langle H_d(t)|H_d(t)\rangle}, \quad (4)$$

где  $|A\rangle$  - вектор в пространстве Лиувилля, соответствующий оператору  $A$  в обычном гильбертовом пространстве квантовой механики, причем  $|1\rangle$  соответствует единичному оператору,  $\langle X|Y\rangle = Tr\{X^+Y\}/Tr\{1\}$ , а  $\langle X\rangle = Tr\{X\}/Tr\{1\} = \langle X|1\rangle/\langle 1|1\rangle$ . Теперь

$$|r_q\rangle = p|r_q\rangle = (|1\rangle - a|H_z\rangle - b(t)|H_d(t)\rangle)/\langle 1|1\rangle. \quad (5)$$

Пусть  $\bar{p} = 1 - p$ . Умножим уравнение Лиувилля

$$\frac{d}{dt}|r(t)\rangle = -i|[H(t), r(t)]\rangle = -iL^\times(t)|r(t)\rangle \quad (6)$$

слева на  $p(t)$ , и учтем, что  $p(t)L^\times(t) = 0$ , а  $\bar{p}(t)L^\times(t) = L^\times(t)$ . Поэтому

$$p(t)\frac{d}{dt}|r\rangle = 0, \quad \bar{p}(t)\frac{d}{dt}|r(t)\rangle = -i\bar{p}(t)L^\times(t)(p(t) + \bar{p}(t))|r(t)\rangle = -iL^\times(t)\bar{p}(t)|r(t)\rangle. \quad (7)$$

С другой стороны

$$\frac{d}{dt}(p(t)|r(t)\rangle) = p\dot{|r(t)\rangle} + \dot{p}|r(t)\rangle, \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt}(\bar{p}(t)|r(t)\rangle) = \bar{p}\dot{|r\rangle} + \dot{\bar{p}}|r\rangle = \bar{p}(\dot{p} + \dot{\bar{p}})|r\rangle - iL^\times|r\rangle = -\dot{p}|r\rangle - i(L^\times - i\dot{\bar{p}})\bar{p}|r\rangle. \quad (9)$$

Решение последнего уравнения при  $\bar{p}(0)|r(0)\rangle = 0$  можно записать как

$$\bar{p}(t)|r(t)\rangle = -\int_0^t dt S^\times(t,t)\dot{p}(t)|r(t)\rangle, \quad S^\times(t,t) = T \exp\left(-i\int_t^t du(L^\times(u) - i\dot{\bar{p}}(u))\right), \quad (10)$$

что, после подстановки в (8), приводит к "замкнутому уравнению" на  $p|r\rangle$ :

$$\frac{d}{dt}p|r\rangle = \dot{p}|r\rangle - p\int_0^t dt S^\times(t,t)\dot{p}(t)|r(t)\rangle, \quad (11)$$

которое, после умножения на  $p$ , переходит в более полезное кинетическое уравнение

$$p\frac{d}{dt}p|r\rangle = -p\int_0^t dt S^\times(t,t)\dot{p}(t)p(t)|r(t)\rangle. \quad (12)$$

Здесь учтено, что

$$p\dot{p} \equiv 0, \quad p\dot{\bar{p}} = p\dot{p}\bar{p}. \quad (13)$$

Действительно,  $\bar{p}p = 0$ , поэтому  $d(\bar{p}p)/dt = -\dot{\bar{p}}p + \bar{p}\dot{p} = 0$ , что, после умножения слева на  $p$ , и приводит к (13).

Умножая (12) слева на  $\langle I_f |$  получаем, что  $\dot{\mathcal{B}}_s = 0$ , т.к.  $\langle I_f | p \dot{\mathcal{B}}_s = 0$ . Аналогично, умножая (12) на  $\langle H_d |$  и вводя

$$b_s(t) = \left[ \langle H_d^2(0) \rangle / \langle H_d^2(t) \rangle \right]^{1/2} b(t), \quad (14)$$

получаем, что

$$\dot{\mathcal{B}}_s = - \int_0^t M_s(t, t-t) b(t-t) dt, \quad (15)$$

$$M_s(t, t) = \langle \dot{H}_d(t) | \bar{p}(t) S^\times(t, t) \bar{p}(t) | \dot{H}_d(t) \rangle / \left[ \langle H_d^2(t) \rangle \langle H_d^2(t) \rangle \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Уравнение (15) описывает неадиабатическое изменение дипольного резервуара - насыщение. Если же  $b_s = const$ , то зависимость  $b(t)$  соответствует адиабатическому поведению, при котором энтропия  $S_q = -Tr(r_q(t) \ln r_q(t))$  не зависит от времени.

При  $w_r \ll w_l$  функция памяти  $M_s(t, t-t)$  по переменной  $t$  убывает за время  $\propto T_2 = 1/w_l \ll T_r = 1/w_r$ . Поэтому в главном приближении по  $T_2 w_r$

$$M_s(t, t-t) = \langle \dot{H}_d(t) | \bar{p}(t) \exp(-iL^\times(t)t) \bar{p}(t) | \dot{H}_d(t) \rangle / \langle H_d^2(t) \rangle, \quad (17)$$

и, после стандартных преобразований, при  $t > T_2$ ,

$$\dot{\mathcal{B}}_s = -W_s(t) b_s, \quad W_s(t) = \int_0^\infty \langle \dot{H}_d(t) | \bar{p}(t) e^{-iL^\times(t)t} \bar{p}(t) | \dot{H}_d(t) \rangle dt / \langle H_d^2(t) \rangle. \quad (18)$$

Наконец, учитывая, что  $W_s(t) \ll w_r$  получаем

$$b_s(t) = b_s(0) \exp\left(-\int_0^t W_s(t) dt\right) \approx b_s(0) \cdot \exp(-\bar{W}_s t), \quad \bar{W}_s = \int_0^{T_r} \frac{dt}{T_r} W_s(t). \quad (19)$$

Из этого соотношения очевидно, что

$$W_s(t) \propto w_r^2 / w_l. \quad (19a)$$

Дальнейший расчет  $W_s(t)$  сводится к оценке корреляционной функции

$$\begin{aligned} f(t, t) &= \langle \dot{H}_d(t) | \bar{p}(t) \exp(-iL^\times(t)t) \bar{p}(t) | \dot{H}_d(t) \rangle / \langle \dot{H}_d(t) \bar{p} \dot{H}_d(t) \rangle = \\ &= \langle D(t) \exp(-iH_0(t)t) D(t) \exp(iH_0(t)t) \rangle / \langle D^2(t) \rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

$$D(t) = \dot{H}_d(t) - H_d(t) \langle H_d(t) \dot{H}_d(t) \rangle / \langle H_d^2(t) \rangle. \quad (21)$$

Эта задача уже практически не содержит специфики, связанной с медленным вращением образца, и может решаться методами, подобными, например, описанным в [3,4]. Детали расчетов и сравнение теории с экспериментом содержатся в работе [5].

Впервые насыщение дипольного резервуара вследствие вращения образца при  $\mathbf{w}_r \perp \mathbf{B}_0$  наблюдалось в [6]. Для этой ориентации оси вращения выполнены и последующие работы [7,8]. Формулы, сводящиеся к (19) и (20) при  $D(t) = H_d(t)$ , содержатся в [7], а в [8] получены результаты, эквивалентные нашим формулам (18)-(21). В [5] построена современная теория на основе проекционной техники для произвольной ориентации оси вращения и выявлено, что  $W_s \propto \sin^2(\mathbf{n}_f \mathbf{w}_r / w_r)$ ; проведены измерения зависимости  $W_s$  от ориентации  $\mathbf{w}_r$ , подтвердившие эту зависимость, и проведены подробные расчеты для поликристаллических образцов. Вычисленные и измеренные значения скорости насыщения удовлетворительно согласуются между собой как в [5], так и в [7]. Но в [7] было без вывода предположено, что  $f(t, t) = 1/(1 + t^2/t_c^2)$ , а в [5] была развита более подробная теория, показавшая, что  $f(t, t \gg T_2) \propto t^{-3/2}$ .

Влияние быстрого вращения ( $w_r \gg w_l$ ) на форму линии хорошо изучено, поскольку вращение под магическим углом является одним из основных методов современного ЯМР высокого разрешения. Но поведение дипольного резервуара в этих условиях длительное время не изучалось. По-видимому, превалировало ожидание, что соотношение (19а) работает как при малых, так и при больших  $w_r$ , и поэтому дипольный резервуар насыщается столь быстро, что практически не может проявиться в интересных приложениях. Ниже мы покажем, что современная теория приводит к противоположному выводу [9,10].

Зеемановское взаимодействие можно изгнать из уравнения (6) путем унитарного преобразования  $U = \exp(-iH_z t)$ . Поэтому далее положим  $H_z = 0$ . Известно, что при вращении дипольные коэффициенты

$$b_{ij}(t) = \sum_{m=-2}^2 e^{-imw_r t} b_{ij}^m, \quad b_{ij}^m = \frac{4p}{5} b_0 Y_m^{2*}(\mathbf{n}_f) Y_m^2(\mathbf{n}_{ij}^0) r_{ij}^{-3}, \quad (22)$$

где  $\mathbf{n}_{ij}^0 = \mathbf{n}_{ij}(t=0)$ , а  $r_{ij}$  от времени не зависит. Соответственно

$$H_d(t) = \sum_{m=-2}^2 e^{-iw_r t} H_m. \quad (23)$$

Рассмотрим вращение под магическим углом, когда  $H_0 = 0$ . Стандартный способ [11-13] упрощения уравнения Лиувилля с быстро осциллирующими коэффициентами состоит в применении унитарного преобразования, при котором

$$r(t) = U(t) r_1(t) U^+(t), \quad U(t) = \exp(-iE(t)), \quad E(t) = \sum_{m \neq 0} H_m / (imw_r) \propto e, \quad (23)$$

$$i\mathcal{H}_1(t) = [H^{(1)}(t), r_1(t)], \quad H^{(1)} = H_s^{(1)} + H_f^{(1)}(t), \quad H_s^{(1)} \propto H_f^{(1)} \propto e H_d, \quad e = w_l^0 / w_r, \quad (24).$$

Здесь  $w_l^0$  - локальное поле для статического образца, а

$$H_s^{(1)} = \sum_{m \neq 0} \frac{[H_m, H_{-m}]}{2mW_r} + O(e^2), \quad H_F^{(1)}(t) = \sum_{0 \neq n \neq m \neq 0} \frac{[H_m, H_{-n}]}{2mW_r} e^{i(m-n)w_r t} + O(e^2). \quad (25)$$

Т.о. в результате преобразования получен малый (по сравнению с исходным  $H_d(t)$ ) гамильтониан  $H^{(1)}(t)$ . Соотношения (23)-(25) определяют итерационную процедуру, которую можно продолжать и далее [13,9,10]. На  $n$ -ом шаге получится, что весь новый быстроосциллирующий гамильтониан  $H_F^{(n)}(t) \propto e^n$ , а независящая от времени часть  $H_s^{(n)} = H_s^{(1)} + O(e^2)$ . Роли  $H_s^{(n)}$  и  $H_F^{(n)}(t)$  совершенно различны. Член  $H_s^{(n)}$ , в отличие от обычного двухчастичного  $H_d$ , содержит трехчастичные (в главном порядке по  $e$ ) и прочие многочастичные взаимодействия. Он является аддитивным интегралом движения (если пренебречь членом  $H_F^{(n)}(t)$ ) и определяет как форму линии резонанса, так и новый дипольный резервуар. Быстроосциллирующий член  $H_F^{(n)}(t)$  порождает насыщение этого резервуара на частотах, кратных  $w_r$ , скорость которого  $W_F^{(n)}$ , как обычно в спиновой динамике [4,14], экспоненциально мала по  $e = w_l^0 / w_r$ . Амплитуды осцилляций в  $H_F^{(n)}(t)$  уменьшаются с ростом  $n$ , но  $W_F^{(n)}$  при этом не убывает. Поэтому скорость насыщения является одной из компонент той нормы, которую следует использовать для адекватной оценки порядка малости гамильтониана  $H_F^{(n)}(t)$  (точнее, соответствующего ему лиувиллиана) [13]. Таким образом, теория предсказывает, что скорость насыщения дипольного резервуара экспоненциально быстро убывает с ростом частоты вращения и в работах [9,10] были проведены доказывающие это эксперименты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Абрагам, М.Гольдман. Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок. М.: Мир 1984.
2. Б.Н.Провоторов. ЖЭТФ **41**, 1582, 1961.
3. Ф.С.Джепаров. ЖЭТФ **99**, 982, 1991.
4. Ю.Г.Абов, А.Д.Гулько, Ф.С.Джепаров, С.В.Степанов, С.С.Тростин. ЭЧАЯ **26**, 1654, 1995.
5. T.Charpentier, F.Dzheparov, J.-F.Jacquinet, J.Virlet. Relaxation in Quasiadiabatical Limit. Preprint ИТЕР-45-00, Moscow 2000.
6. J.F.J.M.Pourquie, R.A.Wind. Phys. Lett. **55A**, 347, 1976.
7. A.N.Garroway. J. Magn. Res. **34**, 283, 1979.

8. J.Jeener, J.D.Bell, P.Broeckaert et al. Adv. Magn. Res. **14**, 95, 1990.
9. T.Charpentier, F.Dzheparov, J.-F.Jacquinet, J.Virlet. Nuclear Spin Thermodynamics in fast rotating samples. Preprint ИТЕР-44-00, Moscow 2000.
10. T.Charpentier, F.Dzheparov, J.-F.Jacquinet, J.Virlet. Chem. Phys. Lett. **352**, 447, 2002.
11. Б.Н.Провоторов, Э.Б.Фельдман. ЖЭТФ **79**, 2206, 1980.
12. Л.Л.Буишвили, У.Б.Волжан, М.Г.Менабде. ТМФ **46**, 251, 1981.
13. Ф.С.Джепаров, С.В.Степанов. Препринт ИТЭФ-133, Москва, 1982.
14. В.Е.Зобов, А.А.Лундин. ЖЭТФ **106**, 1097, 1994.

КВАНТОВЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Таюрский Д.А.

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Dmitry.Tayurskii@ksu.ru](mailto:Dmitry.Tayurskii@ksu.ru)

## ДИНАМИКА ЯДЕРНЫХ СПИНОВ С ДИПОЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В НАНО-ПОЛОСТЯХ

Рудавец М.Г., Фельдман Э.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Московская область, 142432,  
г. Черноголовка, feldman@icp.ac.ru

Диполь-дипольное взаимодействие (ДДВ) играет важную роль в динамике ядерных спинов в твердых телах и широко используется для получения структурной информации [1]. ДДВ ядерных спинов в газах и в жидкостях усредняется быстрым поступательным движением спин-несущих молекул, что дает возможность наблюдать в таких системах спектры ЯМР высокого разрешения. В то же время ДДВ газофазной или жидкофазной системы, заключенной в нано-объем, усредняется быстрым броуновским движением молекул лишь частично, и неусредненная часть ДДВ зависит от объема и формы нано-полости. В результате, открывается возможность изучать геометрическую структуру нано-материалов методами ЯМР [2], основанными на спиновой динамике с пространственно усредненными ДДВ.

Спектры ЯМР газов в нано-полостях содержат информацию об объеме и форме нано-пор через единственную эффективную константу усредненного (поступательным движением молекул в нано-полости в сильном магнитном поле) ДДВ. Такой высокосимметричный усредненный гамильтониан ДДВ, служащий источником структурной информации о нано-полости, ранее не встречался в задачах спиновой динамики. Для усредненного гамильтониана ДДВ возникает возможность применения точно решаемых методов, для определения переноса поляризации в спиновой системе, вычисления формы линии ЯМР, для изучения спиновой динамики в нано-полости с изменяющимся во времени объемом. Полезными могут оказаться и методы многоквантового (МК) ЯМР, поскольку МК динамика с высокосимметричным усредненным гамильтонианом ДДВ приведет к интенсивным сигналам от МК когерентностей высоких порядков.

В настоящей лекции дан вывод (детали см. в [3, 4]) усредненного ДДВ, поляризации и формы линии ЯМР газа в нано-полости, обсуждается спиновая динамика в нано-полости с флуктуирующим во времени объемом. Динамика спиновой системы с

эффективным усредненным гамильтонианом сравнивается со спиновой динамикой с ХУ-гамильтонианом [5, 6].

## 1. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН ДДВ В НАНО-ПОЛОСТИ.

Гамильтониан ДДВ системы спин-несущих молекул газа в сильном магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ , имеет вид

$$H_{dz}(t) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} D_{ij}(t) (\vec{I}_i \vec{I}_j - 3I_{iz} I_{jz}), \quad (1)$$

где  $I_{ia}$  ( $a = x, y, z$ ) есть операторы проекций спинового углового момента ядра  $i$ , а константа

$D_{ij}(t)$  ДДВ спинов  $i$  и  $j$  равна

$$D_{ij}(t) = \frac{g^2 \hbar}{2r_{ij}^3(t)} (3 \cos^2 \theta_{ij}(t) - 1), \quad (2)$$

причем  $r_{ij}(t)$  есть расстояние между спинами  $i$  и  $j$  в момент  $t$ , а  $\theta_{ij}(t)$  обозначает угол между осью  $z$  и вектором  $r_{ij}(t)$ , наконец,  $\gamma$  есть гиромагнитное отношение. Поскольку зависимость от времени  $t$  в (2) определяется тепловым движением молекул газа, то частота  $\Omega$  осцилляций функции  $D_{ij}(t)$  значительно превосходит константу ДДВ,  $D'$ , при минимально возможном расстоянии  $r_{\min}$  между спин-несущими молекулами газа (по порядку величины  $D' \cong \gamma^2 \hbar / r_{\min}^3$  и  $\Omega \gg D'$ ). ДДВ спин-несущих молекул газа является быстро-осциллирующей функцией времени. Согласно теории среднего гамильтониана [7] усредненный по промежутку времени  $\Delta t$  гамильтониан ДДВ с точностью до членов порядка  $D'^2 / \Omega$  равен

$$H_{dz}(t) = D \sum_{1 \leq i < j \leq N} (\vec{I}_i \vec{I}_j - 3I_{iz} I_{jz}), \quad (3)$$

где эффективная константа  $D$  определяется формулой

$$D = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} D_{ij}(t) dt, \quad (4)$$

а временной интервал  $\Delta t$  удовлетворяет неравенству  $t_{\text{rel}} \ll \Delta t \ll t_{\text{dip}}$ , где  $t_{\text{rel}}$  есть характерное время установления теплового равновесия в газе, а  $t_{\text{dip}}$  есть характерное время ДДВ [3]. Предполагая, что поступательное тепловое движение молекул газа является эргодическим [8], можно заменить временное усреднение в (4) усреднением по Гиббсовскому ансамблю. Для удобного представления такого усреднения обычно вводят парную равновесную функцию распределения  $K_2$ . Например, для молекул с номерами 1 и 2 запишем

$$K_2(r_1, r_2) = \frac{\int_V d^3 r_3 \dots \int_V d^3 r_N \exp(-U(r^N)/kT)}{\int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N \exp(-U(r^N)/kT)}. \quad (5)$$

Здесь  $V$  есть объем нано-полости, а  $U(r^N)$  обозначает потенциал межмолекулярного электростатического взаимодействия. С учетом (5) и (2) формула (4) примет вид

$$D = \frac{g^2 \hbar}{2} \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 K_2(r_1, r_2) (3 \cos^2 q_{12}(t) - 1) r_{12}^{-3}. \quad (6)$$

Эффективная константа  $D$  (6) в гамильтониане ДДВ (3) зависит только от квантовых состояний спинов и не зависит от пространственных координат спинов в нано-полости. Из (6) следует, что эффективная константа ДДВ взаимодействия  $D$  зависит от объема и формы полости. Для газа из спин-несущих молекул с твердой сердцевиной примем  $K_2(r_1, r_2) \cong V^{-2}$  для  $r_1$  и  $r_2$ , лежащих внутри полости и  $|r_1 - r_2| \geq \sigma$ , где  $\sigma$  - диаметр молекулы. Расчет интегралов в (6) для симметричной эллипсоидальной полости с эксцентриситетом  $\varepsilon = \sqrt{1 - (b/a)^2}$  дает [3] явное выражение

$$D = p \frac{g^2 \hbar}{V} P_2(\cos \alpha) I, \quad I = \begin{cases} \frac{2}{3} + (e^{-2} - 1) \left( 2 + e^{-1} \ln \left| \frac{1-e}{1+e} \right| \right), & b \leq a \\ \frac{2}{3} + (e^{-2} - 1) \left( 2 - \frac{2}{\sqrt{-e^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{-e^2} \right), & b \geq a \end{cases}. \quad (7)$$

В (7)  $\alpha$  есть угол между внешним магнитным полем и осью  $z$  симметричной эллипсоидальной нано-полости, см. Рис. 1.

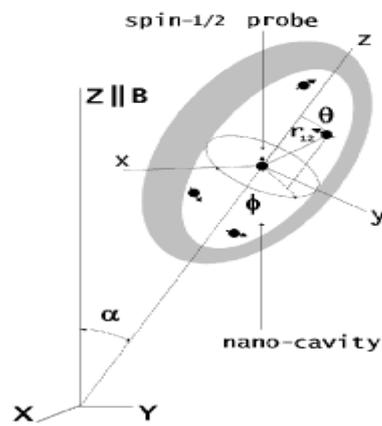


Рис.1 Схематическое изображение симметричной эллипсоидальной нано-полости, содержащей спин-несущие молекулы газа.

## 2. ПЕРЕНОС ПОЛЯРИЗАЦИИ В СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ С ЭФФЕКТИВНЫМ ДДВ.

Точное решение задачи о переносе поляризации удастся получить [3,4] для многоспиновой системы с гамильтонианом

$$\bar{H} = w_0 \sum_{i=1}^N I_{iz} + \frac{D}{2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} (w_{iz} I_{jz} - I_{ix} I_{jx} - I_{iy} I_{jy}), \quad (8)$$

где  $\omega_0$  есть частота Лармора,  $N$  - число спинов и  $\zeta$  - произвольный коэффициент. При  $\zeta=2$  гамильтониан (8) совпадает с (3) с точностью до знака. Пусть начальная поляризация задана только на одном спине с номером 1. Поскольку поляризации остальных спинов равны между собой в любой момент времени  $t$  и суммарная поляризация является интегралом движения, то задача сводится к определению поляризации только спина 1, т.е. к вычислению среднего

$$P_1(t) = \frac{\text{tr} \left\{ e^{i\bar{H}t} I_{1z} e^{-i\bar{H}t} I_{1z} \right\}}{\text{tr} \left\{ I_{1z}^2 \right\}}, \quad (9)$$

Среднее (9) эквивалентно такому же среднему, но с гамильтонианом  $\bar{H}' = -\frac{D}{2} I^2$ , вместо усредненного гамильтониана  $\bar{H}$  (8), при этом обозначили через  $I = \sum_{i=1}^N I_i$  полный спин ансамбля. Для расчетов (9), удобно использовать теорию связанных угловых моментов [9], полагая, что рассматриваемая система состоит из 2х подсистем: подсистемы А, которая содержит только спин 1, и подсистемы В, содержащей все остальные спины ансамбля. Для  $N$ -спиновой ансамбля с четным  $N$  получим [3,4]

$$P_1(t) = \frac{N+2 - 2^{1-N} \binom{N}{\frac{1}{2}N}}{3N} + \frac{2^{4-N}}{3N} \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}-1} A_k(N) \cos\left(\frac{1}{2}(N-2k)Dt\right), \quad (10)$$

а для нечетного  $N$  получим

$$P_1(t) = \frac{N+2}{3N} + \frac{2^{4-N}}{3N} \sum_{k=0}^{\frac{N-1}{2}} A_k(N) \cos\left(\frac{1}{2}(N-2k)Dt\right), \quad (11)$$

причем везде коэффициент  $A_k(N) = \binom{N+1}{2} - k \binom{N-1}{2} - k \binom{N}{k}$ .

Формулы (10), (11) показывают точную обратимость  $N$ -спиновой динамики при любом  $N$ .

Периодически во времени через интервал  $4\pi/D$  поляризация полностью возвращается на первый спин. В большом  $N$ -спиновом ансамбле,  $N \gg 1$ , практически все время спин 1 «покоится» с поляризацией  $1/3$ , и в течении короткого промежутка времени

порядка  $(D\sqrt{N})^{-1}$  поляризация возвращается в начальное состояние с поляризацией равной 1, см. Рис. 2. Функция  $P_1(t)$  при  $N \gg 1$  вблизи  $t = 0$  имеет вид

$$P_1(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - t^2 N) \exp(-t^2 N / 2), \quad t = \frac{1}{2} Dt. \quad (12)$$

Усредненная по времени поляризация  $P_1(t)$  на спине 1 равна  $1/3$ , а на каждом из остальных  $(N-1)$ -спинов усредненная по времени поляризация равна  $2/3(N-1)$ . Такое распределение поляризации называют неэргодическим. При эргодическом распределении поляризации мы бы имели поляризацию  $1/N$  на каждом спине в  $N$ -спиновом ансамбле.

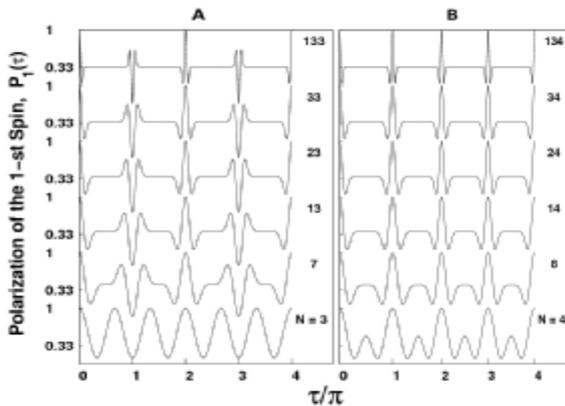


Рис2. А - поляризация первого спина в  $N$ -спиновом ансамбле для нечетных  $N$ , формула (11). В – поляризация первого спина для четных  $N$ , формула (10). Безразмерное время

$$\tau = Dt/2.$$

## 2. ПЕРЕНОС ПОЛЯРИЗАЦИИ ВО ФЛУКТУИРУЮЩИХ НАНО-ПУЗЫРЬКАХ.

Спиновая динамика нано-полостей с изменяющимся объемом является моделью для использования методов ЯМР при изучении динамики пузырьков в воде [10] и в крови [11]. Динамика поверхности пузырьков в миллисекундной временной шкале [10]

влияет на спиновую динамику, имеющую такое же характерное время ДДВ [1]. В рассматриваемой ситуации эффективная константа ДДВ  $D(t)$  зависит от времени  $t$  через зависимость от времени объема нано-полости  $V$ . Рассмотрим флуктуирующую константу ДДВ  $D(t) = \langle D \rangle + dD(t)$  по случайному гауссовскому закону

$$\langle dD(t_1) \rangle = 0, \quad \langle dD(t_1)dD(t_2) \rangle = \langle (dD)^2 \rangle g(t_1 - t_2), \quad (13)$$

где  $\langle (dD)^2 \rangle$  есть дисперсия и  $g(t)$  есть корреляционная функция ДДВ в различные моменты времени. Вычисления поляризации  $P_1(t)$  аналогичны проведенным в предыдущем разделе, если выполнить преобразование  $Dt \Rightarrow \int_0^t D(t')dt'$ . Эволюцию поляризации  $P_1(t)$  удобно рассмотреть на дискретных временах  $t = 2\pi m / \langle D \rangle$  с целыми  $m$ . Как и в теории ширины линий ЯМР [1] при наличии движения спинов, результат вычислений поляризации  $P_1(t)$  [3] оказывается различным при больших и малых временах корреляции  $t_c$

$$P_1(m) = \begin{cases} \frac{1}{3} - \frac{4\sqrt{2}}{N^{3/2}\sqrt{p}} \exp(-f(m)), & m - \text{нечетное} \\ \frac{1}{3} + \frac{4\sqrt{2}}{N^{3/2}\sqrt{p}} \exp(-f(m)), & m - \text{четное} \end{cases} \quad (14)$$

где введена вспомогательная функция

$$f(m) = \begin{cases} 2p^2 m^2 \frac{\langle (dD)^2 \rangle}{\langle D \rangle^2}, & t_c^2 \langle (dD)^2 \rangle \gg 1 \\ 2p m t_c \frac{\langle (dD)^2 \rangle}{\langle D \rangle^2}, & t_c^2 \langle (dD)^2 \rangle \ll 1 \end{cases}. \quad (15)$$

Формулы (14),(15) показывают, что пики поляризации необратимо затухают до неэргодического значения  $1/3$  с гауссовской (экспоненциальной) зависимостью от времени для больших (малых) временах корреляции  $t_c$ , соответственно, см. Рис. 3.

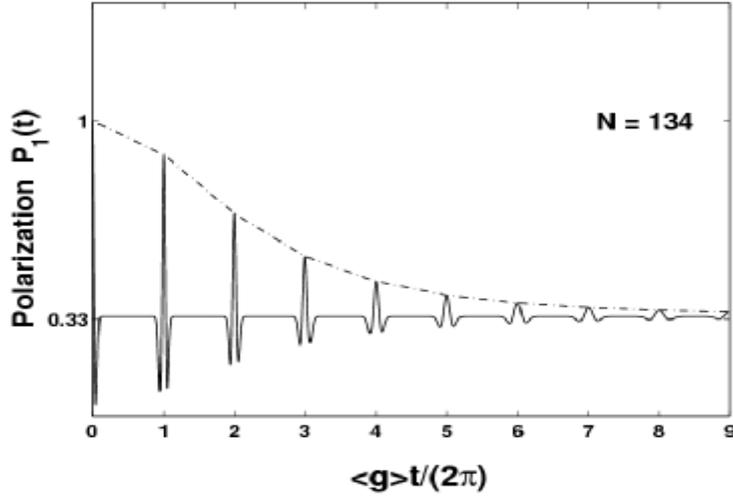


Рис.3. Динамика поляризации спина 1 в системе из  $N=134$  спинов, находящихся во флуктуирующей со временем нано-полости с

$$\frac{\langle (dg)^2 \rangle}{\langle g \rangle^2} = 10^{-4}$$

#### 4. ФОРМА ЛИНИИ ЯМР.

Форма линии ЯМР является преобразованием Фурье от спада свободной индукции  $F(t)$  [1],

$$F(t) = \frac{\text{tr} \left\{ e^{i\bar{H}t} I^+ e^{-i\bar{H}t} I^- \right\}}{\text{tr} \left\{ I^+ I^- \right\}}, \quad (16)$$

где  $I_a = \sum_{i=1}^N I_{ia}$ ,  $I^+ = I_x + iI_y$ ,  $I^- = I_x - iI_y$ . Вычисление коррелятора (16) с гамильтонианом (8) проводится точно и дает [3],

$$F(t) = \left[ \cos\left(\frac{3}{2}Dt\right) \right]^{N-1}. \quad (17)$$

Следующие из (17) первые два момента равны

$$M_2 = (N-1)\left(\frac{3}{2}Dt\right)^2, \quad M_4 = (N-1)(3N-5)\left(\frac{3}{2}Dt\right)^4. \quad (18)$$

Моменты (18) можно было бы рассчитать и по методу Ван Флека [2]. Важно, что при заданной концентрации,  $c = N/V$ , спин-несущих молекул, ширина линии ЯМР дается формулой  $\sqrt{M_2} \cong \frac{1}{\sqrt{V}} P_2(\cos a) f\left(\frac{a}{b}\right)$ , где  $f$  есть форм-фактор нанополости (для эллипсоидальной полости см. (7)). Таким образом, из ширины линии можно найти объем и форму нано-полости. Можно надеяться на возможность получения и более богатой информации о структуре и динамике нано-полостей из анализа формы линии ЯМР.

## 5. СРАВНЕНИЕ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ С УСРЕДНЕННЫМ ГАМИЛЬТониАНОМ И XY-ГАМИЛЬТониАНОМ.

Динамика поляризации с XY гамилтонианом в 1D- спиновых цепочках рассчитана в [5,6].

Ее можно сравнить с динамикой поляризации (10), (11), полученной для пространственно усредненного гамилтониана (3), “работающего” в любой пространственной размерности. Динамика этих многоспиновых систем существенно различна. Для гамилтониана (3) поляризация является периодической и регулярной функцией от времени, причем большую часть “жизни” спин 1 имеет не зависящую от времени неэргодическую поляризацию  $1/3$ . В спиновых цепочках [5] и кольцах [6] с XY гамилтонианом поляризация изменяется со временем нерегулярно; в частности, поляризация никогда не имеет стационарного плато.

Полученные здесь результаты, а также результаты [5] и [6] в 1D цепочках с XY гамилтонианом демонстрируют чувствительность динамики поляризации (обратимость, эргодичность) к радиусу взаимодействия спинов. Задача о динамике

поляризации с точным дипольным взаимодействием всех спинов ансамбля еще ждет своего решения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-03-33273) и РФФИ - Администрации Московской области (грант 01-01- 97002).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. Абрагам, Ядерный Магнетизм, ИЛ. М. 1963
- [2]. J. Baugh, A. Kleinhammes, D. Han, Q. Wang, and Y. Wu, Science, 294, 1505 (2001)
- [3]. Е.В. Fel'dman and M.G. Rudavets, ЖЭТФ, т.125, вып.1, стр.1-14 (2004), в печати  
Е.В. Fel'dman and M.G. Rudavets, <http://arXiv.org/quant-ph/0306055>
- [4]. М.Г. Рудавец, Э.Б. Фельдман, Письма в ЖЭТФ 75, 760 (2002).
- [5]. Е.В. Fel'dman, R. Bruschiweiler and R.R. Ernst, Chem. Phys. Lett. 294, 297 (1998)
- [6]. Е.В. Fel'dman and M.G. Rudavets, Chem. Phys. Lett. 311, 453 (1999)
- [7]. U. Haeberlen and J.S. Waugh, Phys. Rev., 175, 453 (1968)
- [8]. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая Физика, Часть 1, Наука М. 1976
- [9]. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая Механика, Наука М. 1974
- [10]. М.Р. Brenner, S. Hilgenfeldt and D. Lohse, Rev. Mod. Phys., 74, 425 (2002).
- [11]. Е.А. Brujan, Europhys. Lett., 50, 437 (2000).
- [12]. И.В. Александров, Теория Магнитной Релаксации, Наука М. 1975

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ  
В ТОНКОПЛЕНЧНЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ  
СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНЕТИК МЕТОДОМ ФМР

Гарифуллин И.А

КФТИ КазНЦ РАН

e-mail: [ilgiz\\_garifullin@yahoo.com](mailto:ilgiz_garifullin@yahoo.com)

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В МОДЕЛИ  
СИНГЛЕТНО-КОРРЕЛИРОВАННОЙ ЗОНЫ

М.В. Ерёмин

Казанский государственный университет

e-mail: [Mikhail.Eremin@ksu.ru](mailto:Mikhail.Eremin@ksu.ru)

Одной из наиболее перспективных моделей для описания свойств ВТСП на основе слоистых соединений меди считается t-J-G модель. Гамильтониан модели имеет вид

$$H = \sum t_{ij} \Psi_i^{pd,s} \Psi_j^{s,pd} + \sum_{i>j} J_{ij} (S_i S_j - \frac{n_i n_j}{4}) + \sum_{i>j} G_{ij} d_i d_j \quad (1)$$

индекс pd соответствует медно-кислородным синглетным состояниям дырок меди и кислорода,  $J_{ij}$  - параметр суперобменного взаимодействия дырок меди,  $G_{ij}$  - параметр кулоновского отталкивания дырок, которые распределены главным образом по позициям кислорода.

Выражение для динамической спиновой восприимчивости в нормальной фазе имеет вид [1]

$$c(w, q) = \frac{c_0(w, q)}{\frac{q}{2} c_0(w, q) + \Pi_1(w, q) + Z(w, q)}, \quad (2)$$

где  $c_0(w, q)$  совпадает с известной формулой для динамической восприимчивости свободного электронного газа

$$c_0(w, q) = \frac{1}{N} \sum \frac{n_{k+q} - n_k}{w + i\Gamma + e_k - e_{k+q}}. \quad (3)$$

Здесь  $n_k = P_{pd} f(e_k)$ ,  $P_{pd} = \frac{1+d}{2}$  - среднее значение антикоммутатора квазичастичных операторов,  $f(e_k)$  - функция Ферми. Выражение для  $\Pi_1(w, q)$  имеет вид

$$\Pi_1(w, q) = \frac{1}{N} \sum \frac{t_k n_k - t_{k+q} n_{k+q}}{w + i\Gamma + e_k - e_{k+q}} \quad (4)$$

Впервые в теории динамической восприимчивости такое выражение в знаменателе было получено в [2], когда Hubbard и Jain рассматривали динамическую восприимчивость для нижней подзоны Хаббарда. Функция  $Z(w, q)$  имеет вид

$$Z(w, q) = \frac{P_{pd}}{N} \sum \frac{w + i\Gamma}{w + i\Gamma + e_k - e_{k+q}}$$

Выражение для зарядовой динамической восприимчивости имеет вид [3]:

$$c_{ch}(w, q) = \frac{c_0(w, q)}{1 - (G_q - \frac{J_q}{4})_0(w, q) + \frac{1}{2} \Pi_1(w, q) - \frac{2 - P_{pd}}{2} Z(w, q)} \quad (5)$$

В сверхпроводящем состоянии в выражениях для динамической восприимчивости появляются, так называемые факторы когерентности. В частности, при  $T < T_c$ ,  $c_0(w, q)$  приобретает вид [4]

$$\begin{aligned} c_0(w, q) &= \frac{1}{N} \sum (x_k x_{k+q} + y_k y_{k+q} + 2z_k z_{k+q}) \frac{n_{k+q} - n_k}{w + i\Gamma + E_k - E_{k+q}} \\ &+ \frac{1}{N} \sum (x_k y_{k+q} - z_k z_{k+q}) \frac{P_{pd} - n_{k+q} - n_k}{w + i\Gamma + E_k + E_{k+q}} \\ &+ \frac{1}{N} \sum (y_k x_{k+q} - z_k z_{k+q}) \frac{n_{k+q} + n_k - P_{pd}}{w + i\Gamma - E_k - E_{k+q}} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $E_k = \sqrt{(e_k - m)^2 + \Delta_k^2}$  - энергия Боголюбовских квазичастичных состояний,

$$x_k = u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{e_k - m}{E_k}\right), \quad y_k = v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{e_k - m}{E_k}\right), \quad z_k = u_k v_k = \frac{\Delta_k}{E_k}$$

Положив формально антикоммутиатор квазичастичных операторов равным единице из (6) получается выражение известное в теории Бардина Купера Шриффера. Отметим, что в (6) зависимость энергетической щели от волнового вектора  $\Delta_k$  может быть произвольной. Формула для  $\Pi_1(w, q)$  при  $T < T_c$  имеет вид [5]:

$$\begin{aligned}
\Pi_1(w, q) = & \frac{1}{N} \sum (x_k x_{k+q} + z_k z_{k+q}) \frac{t_k n_k - t_{k+q} n_{k+q}}{w + i\Gamma + E_k - E_{k+q}} \\
& + \frac{1}{N} \sum (y_k y_{k+q} + z_k z_{k+q}) \frac{t_k (P_{pd} - n_k) - t_{k+q} (P_{pd} - n_{k+q})}{w + i\Gamma - E_k + E_{k+q}} \\
& + \frac{1}{N} \sum (x_k y_{k+q} - z_k z_{k+q}) \frac{t_k n_k + t_{k+q} (n_{k+q} - P_{pd})}{w + i\Gamma + E_k + E_{k+q}} \\
& + \frac{1}{N} \sum (y_k x_{k+q} - z_k z_{k+q}) \frac{t_k (P_{pd} - n_k) - t_{k+q} n_{k+q}}{w + i\Gamma - E_k - E_{k+q}}
\end{aligned} \tag{7}$$

Приведенные выражения отличаются от обычно используемых, которые фактически постулируются на основе приближения случайных фаз. Поясним одно из качественных отличий. Известно, что интегралы перескока в плоскостях  $\text{CuO}_2$  могут быть существенно подавлены из-за сильного электрон –фононного взаимодействия. Это можно учесть путем следующей перенормировки интегралов перескока  $t_{eff} = t_k \exp(-g \frac{E_p}{\hbar w})$ . Здесь  $E_p$  - энергия полярона, образованного на базе медно-кислородных синглетных состояний,  $w$  - частота “дыхательной” моды, которая зависит от массы ядер кислорода. Эта зависимость передается на функцию  $\Pi_1(w, q)$  и, следовательно, спиновая восприимчивость / см. знаменатель в (2)/ в нашем случае (в отличие от приближения случайных фаз) довольно сильно зависит от изотопического состава по кислороду. Расчеты [5] показали, что в особенности сильно меняется положение пиков в мнимой части восприимчивости как функции частоты вблизи волнового вектора  $Q = (p, p)$  при  $T < T_c$ , т. е. в сверхпроводящем состоянии. В этом контексте предполагается обсудить проблему резонансного рассеяния нейтронов в ВТСП. В литературе этот вопрос чаще обсуждается в контексте проблемы “спиновой щели”.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Eremin, Physica B, 234-236, 792 (1997)
2. J. Hubbard and K. P. Jain, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc. ), Ser.2, 1, 1650 (1968)
3. M. Eremin, I. Eremin, S. Varlamov, Phys. Rev., **64**, 214512, (2001)
4. I. Eremin, M. Eremin, T. Mayer and P. Maier, Physica B ( submitted)
5. I. Eremin, O. Kamaev, M. Eremin, (submitted)

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ МЕТОДОМ ЭПР,  
ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Иваньшин В.А

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Vladimir.Ivanshin@ksu.ru](mailto:Vladimir.Ivanshin@ksu.ru)

В течение последних двух десятилетий системы с сильно-коррелированными электронами относятся к наиболее интенсивно изучаемым объектам в физике твёрдого тела. Огромный экспериментальный материал, собранный в мире за это время, неизмеримо расширил и во многом изменил, в частности, существующие представления о природе систем с тяжёлыми фермионами (СТФ), характеризующихся гигантскими значениями коэффициента при линейном члене в теплоёмкости  $\gamma \geq 400$  мДж/моль·К<sup>2</sup>, необычной сверхпроводимостью и другими аномальными физическими свойствами [1]. Однако до сих пор не существует единой теории, объясняющей все особенности их поведения. Модель ферми-жидкости, предложенная Ландау [2] для понимания основных характеристик металлов, оказалась не в состоянии описать новый класс материалов, открытых в 1991 году и проявляющих свойства так называемой "нефермиевской жидкости" (НФЖ) (Non-Fermi Liquid) [3]. В самом общем случае отличительные признаки НФЖ (например, логарифмическая либо степенная температурная зависимость удельной теплоёмкости и магнитной восприимчивости при низкотемпературных измерениях) проявляются под влиянием примесей, давления или магнитного поля в соединениях с такими аномалиями, как эффект Кондо, магнитное упорядочение, флуктуации валентности и т.д. Крайне интересным является то обстоятельство, что свойства основного состояния веществ с НФЖ могут быть изменены вблизи т.н. магнитных квантовых критических точек (ККТ), при этом температура магнитного упорядочения близка к нулю. Причины появления НФЖ и ККТ пока также не ясны и могут быть лишь отчасти поняты с помощью двух принципиально разных подходов. В первом из них [4] НФЖ возникает вследствие брэгговской дифракции электронов на критических волнах спиновой плотности, что приводит к переходу системы из тяжёлофермионного состояния в антиферромагнитное с дальним порядком. Согласно другой теории [5], НФЖ представляет собой совокупность связанных структурных состояний из тяжёлых фермионов (локальных

моментов), которые распадаются вблизи ККТ, вызывая коллапс эффективной температуры Ферми.

Характерное для НФЖ поведение около трёх лет назад было обнаружено в соединении  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [6]. Это вещество оказалось весьма удобным для исследования ККТ, обусловленных магнитным полем, так как в нём зарегистрирована очень низкая температура перехода в антиферромагнитное состояние ( $T_N \sim 70$  мК) и достаточно слабого критического магнитного поля (0.6 Т), чтобы сместить  $T_N$  в сторону температуры абсолютного нуля. Недавно мы сообщали о наблюдении сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в монокристаллах  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  на ионах  $\text{Yb}^{3+}$  при температурах ниже 25 К [7]. В этих экспериментах ЭПР впервые был обнаружен в концентрированной проводящей СТФ не от специально введённой для этого в образец парамагнитной примеси (как правило, ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  в небольшой ( $\leq 1\%$ ) концентрации [8]), а от ионов, расположенных в узлах кристаллической решётки. Соответствующий теоретический анализ позволил объяснить температурную зависимость ширины линии ЭПР и g-фактора выше 15 К с помощью механизма тепловых флуктуаций электронного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , которые приводят к случайным переходам этих ионов с основного крамерсового дублета на первый возбуждённый штарковский подуровень с энергией  $\Delta \cong 10$  мЭв. Такого же рода тепловые флуктуации были предложены около 20 лет назад для описания процессов спин-спиновой и спин-решёточной релаксации ядер магнитных редкоземельных ионов, а также парамагнитных центров в ван-флековских парамагнетиках [9]. Наиболее вероятным релаксационным механизмом в области более низких температур ( $1.5 \text{ К} < T < 15 \text{ К}$ ) представляется механизм Корринги.

Учитывая крайне высокую чувствительность и информативность метода ЭПР при исследовании анизотропных свойств, мы предприняли предварительное изучение угловых зависимостей спектров ЭПР в тех же самых образцах. Оказалось, что для наиболее полного описания температурных зависимостей основных параметров спектров ЭПР необходимо учесть влияние эффекта Кондо, а также взаимодействие Рудерманна-Киттеля-Касуя-Иосида (РККИ). Определённая из этих измерений температура спиновых флуктуаций (температура т.н. Кондо-решётки)  $T^*$  в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  составила  $T^* \approx 17$  К, что хорошо согласуется с данными, полученными с помощью других методов [6]. Полученные результаты свидетельствуют о предпочтении теории локальных моментов [5] для объяснения поведения СТФ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G.R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
2. Л.Д. Ландау, ЖЭТФ **3**, 920 (1957).
3. C. Seaman, M.B. Mapple, B.W. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 2882 (1991).
4. J.A. Hertz, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976); A.J. Millis, Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
5. Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, and J.L. Smith, Nature **413**, 804 (2001).
6. J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm et al., Nature **424**, 524 (2003).
7. В.А. Иваньшин, Л.К. Аминов, И.Н. Куркин и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 625 (2003); J. Sichelschmidt, V.A. Ivanshin, J. Ferstl et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003).
8. H.-A. Krug von Nidda, M. Heinrich, and A. Loidl : Dynamic susceptibility in heavy-fermion systems and related materials probed by electron spin resonance, in: *Relaxation Phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High- $T_c$  Superconductors, Metallic Glasses* (Haase W. and Wrobel S., eds.), Chapter 2.2. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 2003.
9. Л.К. Аминов и М.А. Теплов, УФН **147**, 49 (1985).

НАБЛЮДЕНИЕ ЭПР КРАМЕРСОВЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ МОДУЛЯЦИИ ТЕПЛОВЫМИ  
ИМПУЛЬСАМИ

Мотыгуллин И.Г., Ефимов В.Н., Розенцвайг Ю.К.

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Idar.Motygullin@ksu.ru](mailto:Idar.Motygullin@ksu.ru)

Электрон-фононные и, в частности, спин-фононные взаимодействия в примесных кристаллах представляют значительный интерес и являются предметом интенсивных исследований. Традиционно эти вопросы решаются при исследовании температурных зависимостей спектров ЭПР и спин-решеточной релаксации, т.е. в условиях равновесной фононной системы. В то же время широких исследований особенностей взаимодействия спинов с неравновесными фононами не проводилось. Известна единственная работа [1], в которой использовались неравновесные фононы для исследований в области магнитного резонанса. В этой работе наблюдался ЭПР верхних штарковских уровней, возбуждаемых высокочастотными неравновесными фононами, инжектированными в кристалл. В настоящей работе описываются эксперименты по наблюдению ЭПР основного уровня при модуляции намагниченности тепловыми импульсами.

Классический метод генерации неравновесных высокочастотных фононов в твердом теле, находящемся при температуре жидкого гелия  $T_0$ , был предложен Р.Гутфельдом и А.Нетеркотом [2], и сейчас известен как метод тепловых импульсов. Источником высокочастотных фононов является тонкая ( $500 \div 1000 \text{ \AA}$ ) металлическая пленка (константан, алюминий, золото, свинец), нанесенная методом вакуумного напыления на одну из поверхностей твердого диэлектрика. Эта пленка нагревается мощным и коротким ( $10 \div 100 \text{ нс}$ ) импульсом тока до некоторой температуры  $T_F$ . При этом в первую очередь нагревается система электронов проводимости, имеющая время релаксации  $\tau_e : 10^{-12} \text{ с}$  [3]. Теплоемкость электронов проводимости вносит заметный вклад в общую теплоемкость пленки только при самых низких температурах. Поэтому очень быстро, за время  $\tau_e : 10^{-9} \text{ с}$ , избыточная тепловая энергия передается фононной системе пленки. Таким образом время релаксации фононной системы пленки (через

электроны проводимости) порядка 1 нс и, следовательно, во время и после действия импульса тока ее можно считать квазиравновесной и, соответственно, имеющей равновесное распределение, характеризующееся исключительно равновесным параметром — температурой. При этом среднее число фононов в каждой моде с частотой  $n$  равно

$$p_0(n) = \frac{1}{\exp\left(\frac{hn}{kT}\right) - 1}. \quad (1)$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Оценку пиковой температуры нагрева пленки  $T_F$  можно получить из уравнения баланса энергии:

$$\int_{T_0}^{T_F} C(T) dT = \frac{1}{rl^2d} \int_0^{\infty} U^2(t) dt \quad (2)$$

Здесь  $C(T)$ ,  $r$ ,  $l$ ,  $d$  — удельная теплоемкость, удельное сопротивление, длина и плотность, металлической пленки соответственно,  $U(t)$  — напряжение на пленке в момент времени  $t$ . Уравнение (2) записано в адиабатическом приближении (приближении «коротких» импульсов возбуждения), когда можно пренебречь оттоком тепла из пленки в окружающую среду во время действия импульса. Кроме того, предполагается, что материалом пленки является константан, удельное сопротивление которого очень слабо зависит от температуры. С учетом заметного отклонения поведения  $C(T)$  от дебаевского ( $\propto T^3$ ) при высоких температурах нагрева, оценку  $T_F$  по формуле (2) лучше проводить численно, с использованием значений теплоемкости константана для ряда низких температур, приведенных в [4]. Например, для импульса тока с крутым фронтом и экспоненциальным срезом с постоянной времени 20 нс с амплитудой напряжения 80 В на константановой пленке с сопротивлением 12 Ом и с размерами  $1 \times 0.5 \text{ мм}^2$  расчетное значение  $T_F \approx 130 \text{ К}$ . Простое и эффективное устройство для генерации таких импульсов описано в [5].

Даже если образец находится в среде жидкого гелия, вследствие мощного импульсного нагрева пленки на ее поверхности образуется «пузырь» газообразного гелия. Акустическое рассогласование на границе раздела твердое тело – газ на несколько порядков больше чем рассогласование на границе между твердыми телами. Поэтому почти все «горячие» фононы инжектируются в твердую подложку. Время остывания пленки при этом порядка сотен наносекунд [3]. Во все время остывания пленки в подложку инжектируются «горячие» фононы, мгновенное среднее число

которых в каждой моде близко к (1) со значением температуры пленки в данный момент времени, т.е. их спектр далек от равновесного. Но, с учетом высокого значения  $T_F$ , можно смело предполагать заметную долю высокочастотных, «горячих» фононов.

В диэлектрическом кристалле нет электронов проводимости и, следовательно, нет канала быстрой релаксации фононной системы к равновесному распределению, следовательно, ей нельзя сразу после теплового импульса приписывать какую-либо температуру. Процессы, определяющие время релаксации неравновесной фононной системы в диэлектрическом кристалле, изучены мало. Возможны три механизма передачи избыточной энергии фононов термостату: а) поглощение и рассеяние фононов на границе с гелиевой ванной; б) неупругое рассеяние фононов на других фононах; в) неупругое рассеяние фононов на дефектах и, в частности, на парамагнитной примеси. Если образец находится в среде жидкого гелия и имеет размеры несколько миллиметров, первый механизм является определяющим. В этом случае время «рассасывания» неравновесности фононов : 10 мкс [1]. При помещении образца в газообразную среду это время удлинится более чем на порядок вследствие резкого увеличения акустического рассогласования на границе раздела. Таким образом : 100 мкс после теплового импульса в кристалле существует неравновесное фононное поле со средней энергией выше равновесной, что для равновесного случая эквивалентно более высокой температуре.

Рассмотрим монокристалл, содержащий  $N$  парамагнитных редкоземельных ионов с нечетным числом электронов, помещенный в газообразный гелий с температурой  $T_0 = 4.2$  К. Наиболее низко лежащий мультиплет расщепляется под действием кристаллического поля на некоторое число уровней, каждый из которых сохраняет по крайней мере крамерово вырождение, снимающееся при наложении внешнего магнитного поля  $H$ , что приводит к появлению серии дублетов  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  и т.д. (см. рис 1) с эффективным спином  $S = 1/2$ . При температуре  $T_0$  существенно населены лишь уровни низшего дублета, населенности которых обозначим через  $N_a$  и  $N_b = N - N_a$ , а их разность, отнесенную к одному спину через  $n = (N_a - N_b)/N$ .

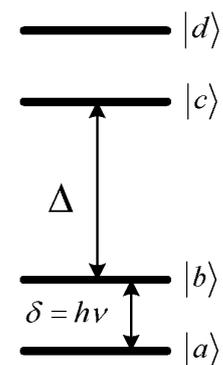


Рис 1. Схематическая диаграмма уровней энергии крамерово редкоземельного иона

Хорошо известны три механизма спин-решеточной релаксации [6, 7]: прямой процесс, механизм Орбаха-Аминова и рамановский. В равновесном случае скорость прямой релаксации  $T_{1d}^{-1} \approx KT$ . При  $\Delta \gg kT$  скорость процессов Орбаха-Аминова  $T_{1O}^{-1} \approx B \exp(-\Delta/kT)$ . Для крамерсовых ионов скорость рамановских процессов  $T_{1R}^{-1} = CT^9$ .  $K$ ,  $B$  и  $C$  — не зависящие от температуры множители. Прямой процесс и процесс Орбаха-Аминова являются резонансными, и, в общем (неравновесном и равновесном) случае, их скорости пропорциональны плотности энергии фононов резонансной частоты  $d^3 p(d, t)$  и  $\Delta^3 p(\Delta, t)$  соответственно. Рамановский процесс является двухфононным и его скорость зависит от всего фононного спектра

$$T_{1R}^{-1} : \int_0^{kq} d_1^6 [p(d_1) + 1] p(d_1) dd_1,$$

где  $q$  — температура Дебая кристалла. Таким образом появление в монокристалле высокочастотных неравновесных фононов существенно увеличивает скорость спин-фононного взаимодействия, в том числе и за счет включения рамановского процесса и процесса Орбаха-Аминова.

Измеряемой величиной в ЭПР является поглощаемая СВЧ-мощность. Вероятность перехода спина с уровня  $|+1/2\rangle$  на уровень  $|-1/2\rangle$  под влиянием осциллирующего магнитного поля  $H_r \cos(2\pi n t)$

$$W_{\pm} = \frac{8p^3}{h^2} \left| \left\langle -\frac{1}{2} \left| g b S_x \right| +\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 r_n G(H) = \frac{2p^3}{h^2} (g b)^2 r_n G(H) = W_r r_n G(H), \quad (3)$$

где  $r_n$  — средняя спектральная плотность электромагнитной энергии,  $G(H)$  — форм-фактор линии поглощения. Здесь сразу учтено, что запись спектра ЭПР осуществляется протяжкой постоянного магнитного поля  $H$ . Из выражений (3) получаем, что поглощаемая СВЧ-мощность отнесенная к одному спину

$$P = \hbar n W_{\pm} n = \hbar W_r r_n G(H) n. \quad (4)$$

Таким образом, для получения величины поглощаемой СВЧ-мощности необходимо определить динамику  $n$  для всех значений  $H$  при заданном  $r_n$ .

В отсутствии тепловых импульсов кинетическое уравнение для спиновой системы может быть записано в виде

$$\dot{n}(t) = -W_r r_n G(H) n(t) - T_{1e}^{-1} (n(t) - n_0), \quad (5)$$

где  $T_{1e}^{-1}$  — равновесная скорость спин-решеточной релаксации при температуре  $T_0$ ,  $n_0 = \text{th}(d/2kT_0)$  — термически равновесное значение  $n$ . При неизменных внешних условиях  $n$  равно своему стационарному значению

$$n_e = \frac{T_{1e}^{-1} n_0}{T_{1e}^{-1} + W_r r_n G(H)} = \frac{n_0}{1 + T_{1e} W_r r_n G(H)}.$$

При появлении неравновесных высокочастотных фононов их спектральная плотность становится функцией времени и, следовательно, появляется зависимость от времени  $T_1^{-1}$  и  $n_0$ . Уравнение (5) преобразуется к виду

$$\dot{n}(t) = -W_r r_n G(H) n(t) - T_{1P}^{-1}(t) [n(t) - n_p(t)], \quad (6)$$

причем вид функций  $T_{1P}^{-1}(t)$  и  $n_p(t)$  неизвестен и, по-видимому, весьма сложен, поэтому точное решение уравнения (6) не представляется возможным.

Для большей наглядности полезно ввести понятие эффективной «температуры»  $T_p(t)$  неравновесного фононного спектра следующим образом. Мысленно зафиксируем фононный спектр в момент  $t$  и будем считать, что в дальнейшем он не изменяется. Тогда, по истечении большого промежутка времени взаимодействующая с зафиксированным фононным спектром спиновая система придет к некоторому стационарному состоянию  $n_p(t)$ . Для двухуровневой системы всегда можно записать

$$n_p(t) = \text{th} \left[ \frac{d}{2kT_p(t)} \right], \quad (7)$$

где  $T_p(t)$  и есть зависящая от времени эффективная «температура» неравновесного фононного спектра.

Традиционно запись спектра ЭПР осуществляется при ВЧ-модуляции внешнего магнитного поля с синхронным детектированием на частоте модуляции. В нашем случае модуляция магнитного поля отключается, а синхронное детектирование производится на частоте следования тепловых импульсов. Математически операция синхронного детектирования заключается в умножении измеряемого сигнала на периодическую функцию, интеграл которой за период равен нулю, с последующим интегрированием полученного произведения. Наиболее часто используемыми периодическими функциями являются  $\sin(t)$  или

$$f(t) = \begin{cases} +1 & 0 \leq t < T_{SD}/2 \\ -1 & T_{SD}/2 \leq t < T_{SD} \end{cases}, \quad (8)$$

где  $T_{SD}$  — период синхронного детектирования. Пусть у нас используется функция (8), а  $T_{SD}$  настолько велико, что за время  $T_{SD}/2$  после теплового импульса, пока  $f(t) = +1$ , фононная система успевает прийти в равновесие с термостатом, а спиновая система успевает отрелаксировать к своему стационарному состоянию  $n_e$ . Это дает формальное право записать с учетом (4)

$$P_r = hmW_r r_n G(H) \left[ \int_0^{\infty} (n(t) - n_e) dt \right], \quad (9)$$

где  $P_r$  — интеграл изменения поглощаемой СВЧ-мощности за период синхронного детектирования. При этом  $n(t)$  возможно заменить на подходящую модельную функцию с близким интегралом, используя следующую упрощенную модель. Пусть в момент времени  $t=0$  в кристалле появляются неравновесные фононы и их спектр остается неизменным в течении некоторого времени  $t_p$ , по истечении которого фононная система мгновенно становится равновесной с температурой термостата  $T_0$ . Причем эффективная «температура»  $T_p$  и  $t_p$  выбираются такими, что интеграл от  $n(t)$  не меняется. Это значит, что на интервале времени  $[0, t_p]$ ,  $n(t)$  есть решение уравнения (6), в котором вместо неизвестных функций времени  $T_{1P}^{-1}(t)$  и  $n_p(t)$  подставляются некоторые постоянные  $T_{1P}^{-1}$  и  $n_p$  (или  $T_p$ , см. (7)). Такое уравнение легко решается с начальным условием  $n(0) = n_e$ . А на интервале времени  $[t_p, \infty]$   $n(t)$  есть решение уравнения (5). Вследствие высокой температуры нагрева пленки и малости времени релаксации фононной системы по сравнению с временем спин-решеточной релаксации при температуре  $T_0$  имеем

$$T_{1P}^{-1} \approx W_r r_n G(H), \quad (10)$$

$$T_{1e} \approx t_p \approx T_{1P}. \quad (11)$$

Из (10) следует, что в уравнении (6) можно пренебречь первым слагаемым в правой части, а с учетом (11) можно из (6) легко получить начальное условие для уравнения (5)

$$n(t_p) \approx n_p \quad (12)$$

Таким образом, решая (6), (5) и (9) с учетом (10), (11) и (12) нетрудно получить выражение для измеряемой в эксперименте величины поглощаемой СВЧ-мощности, как функции  $H$ , т.е. линию ЭПР при модуляции тепловыми импульсами:

$$P_r : -\frac{T_{1e} W_r r_n G(H)}{T_{1e} W_r r_n G(H) + 1} (n_e - n_p) = \frac{T_{1e} W_r r_n G(H)}{T_{1e} W_r r_n G(H) + 1} \left[ \frac{n_0}{1 + T_{1e} W_r r_n G(H)} - \text{th} \left( \frac{d}{2kT_p} \right) \right]. \quad (13)$$

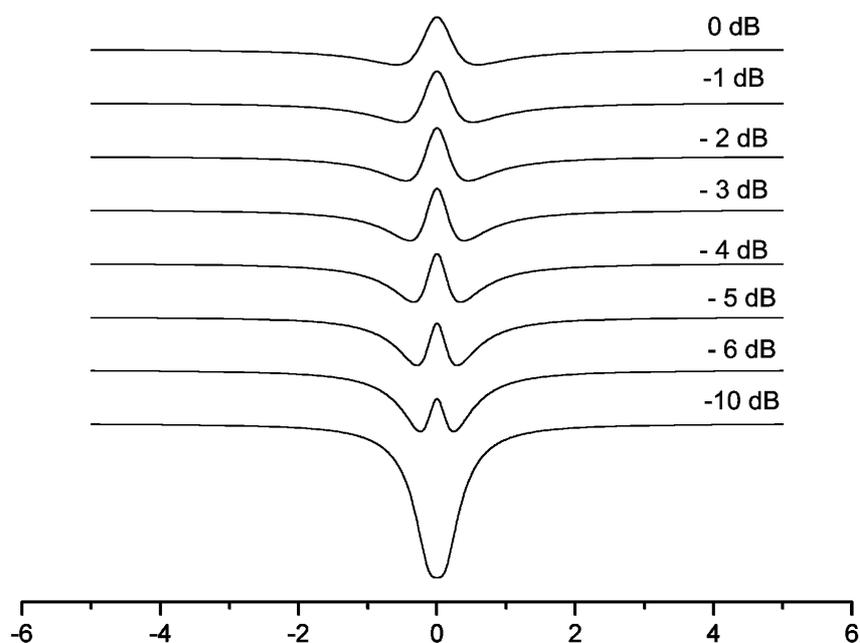


Рис 2. Расчетные модельные кривые линии ЭПР при модуляции тепловыми импульсами

Из двух параметров  $r_n$  и  $T_p$  в эксперименте проще контролировать  $r_n$ , т.е. подаваемую СВЧ-мощность. На рис. 2 приведены несколько кривых  $P_r$ , рассчитанные для лоренцевой формы линии ЭПР при разных значениях СВЧ-мощности. Хорошо видна высокая чувствительность формы контура к СВЧ-мощности (точнее к параметру насыщения), вплоть до переворота линии. Такая особенность поведения объясняется наличием разности  $(n_e - n_p)$  в (13). Действительно, при протяжке магнитного поля и приближении к резонансу связь между СВЧ и спиновой системой возрастает и, следовательно падает стационарная разность населенностей  $n_e$ , т.е. растет спиновая температура  $T_s$ . При достижении  $T_s = T_p$  становится  $n_e - n_p = 0$  и  $P_r = 0$ . При дальнейшем продвижении к резонансу  $T_s$  становится больше чем  $T_p$ , спин-система становится «горячее» неравновесной фононной системы, и последняя, индуцируя мощные релаксационные механизмы, начинает эффективно охлаждать спиновую систему, что и проявляется как изменение фазы линии (см. рис. 2).

Экспериментальная апробация метода проводилась на промышленном ЭПР-спектрометре диапазона 3 см ТНН-250 фирмы Thomson (Франция). Исследовались монокристаллы  $\text{LiYF}_4$ , с примесью крамеровских редкоземельных ионов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . Неравновесные фононы инжестрировались в кристаллы константановой пленкой

с размерами  $1 \times 0.5 \text{ мм}^2$ . Образцы находились в среде газообразного гелия при температуре  $T_0 = 4.2 \text{ К}$ .

При минимальной амплитуде теплового импульса  $U_A = 30 \text{ В}$  ( $T_F \approx 64 \text{ К}$ ) уверенно наблюдался сигнал ЭПР основного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Сигнал ЭПР основного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  проявлялся при  $U_A = 50 \text{ В}$  ( $T_F \approx 90 \text{ К}$ ) и возрастал при дальнейшем увеличении амплитуды. При максимальной достижимой амплитуде  $U_A = 80 \text{ В}$  сигналы от основных уровней всех четырех исследованных ионов фиксировались очень уверенно.

Наиболее интересные результаты были получены на ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Измерялась линия ЭПР при неизменной амплитуде теплового импульса и, следовательно при неизменной  $T_p$  и при различных величинах СВЧ-мощности. Результаты приведены на рис. 3. Из сравнения рис. 2 и 3 хорошо видно, что формула (13) качественно правильно описывает поведение контура при изменении СВЧ-мощности. Однако количественных совпадений добиться не удалось. Это связано с особенностями иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$ . Дело в том, что в этом кристалле на ионах  $\text{Er}^{3+}$  сильно проявляется эффект фононного «узкого горла» [8], эффективно увеличивающего время  $T_{1e}$  и, как хорошо видно из формулы (13), усиливающего искажения регистрируемого контура линии.

«Усиливающий» эффект «фононного горла» иллюстрируется на рис. 4, на котором сведены все линии из рис. 3. Природное содержание изотопа  $^{167}\text{Er}$  с ядерным спином  $7/2$  — 22,9%. Поэтому у этого иона есть сверхтонкая структура из 8 линий. Таким образом процентное содержание каждой из сверхтонких компонент составляет около 2,9%, в то время как для тонкой компоненты эта величина составляет 77,1%. Хорошо известно, что эффект «узкого фононного горла» имеет довольно сильную концентрационную зависимость. На рис. 4 хорошо видно, что сверхтонкие компоненты не искажаются при увеличении СВЧ-мощности, стационарная спиновая температура мало изменяется при резонансе вследствие короткого времени спин-решеточной релаксации. В то же время искажения интенсивной тонкой компоненты очень сильны вследствие удлинения  $T_{1e}$  за счет фононного «узкого горла». Кроме того, исходя из физической картины эффекта «узкого горла», можно заключить, что должна быть зависимость  $T_{1e}$  от степени настройки в резонанс, чем ближе к резонансу тем длиннее  $T_{1e}$ . По-видимому это и обусловило обнаруженные в эксперименте более сильные изменения регистрируемого контура в заданном диапазоне изменения СВЧ-мощности у

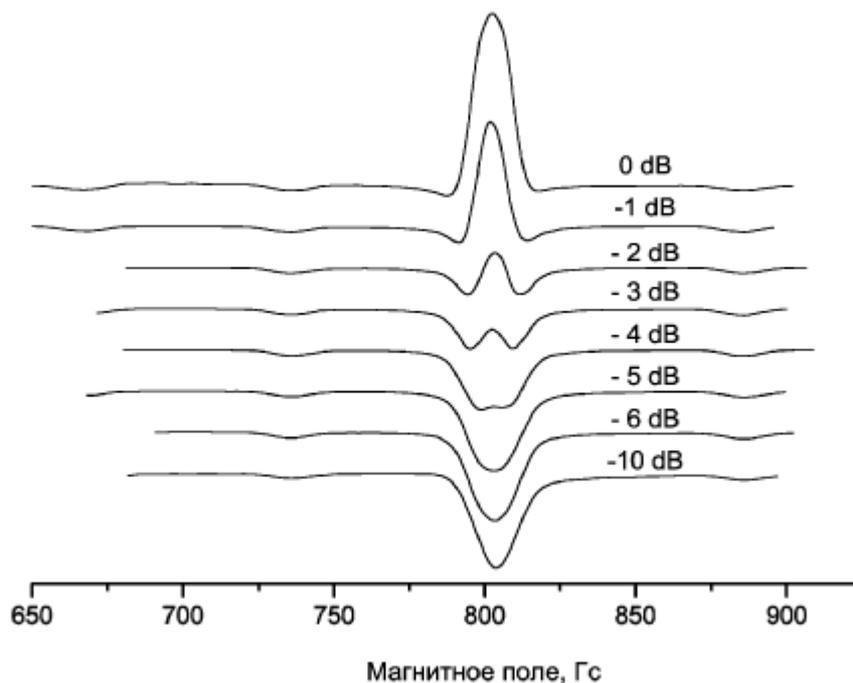


Рис. 3. Линия ЭПР основного уровня  $\text{Er}^{3+}$  при изменениях подаваемой СВЧ-мощности

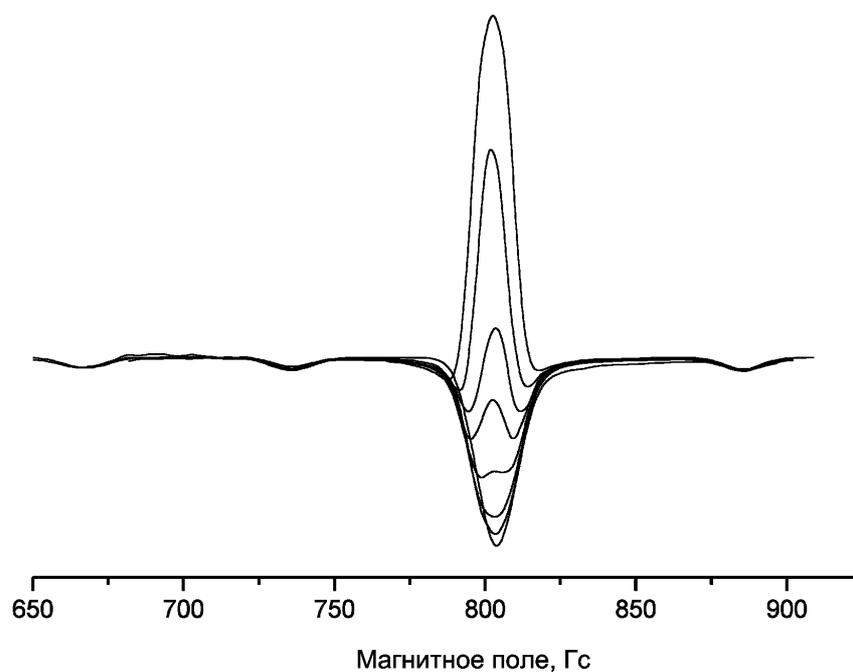


Рис. 4. Иллюстрация действия эффекта фононного «узкого горла» на сверхтонкие компоненты и тонкую компоненту основного уровня иона  $\text{Er}^{3+}$ .

ионов  $\text{Er}^{3+}$  по сравнению с другими исследованными ионами. Из всего вышесказанного можно сделать вывод о высокой чувствительности метода к параметру насыщения.

Применение метода тепловых импульсов для исследования различных аспектов спин-фононного взаимодействия фактически только началось и сулит широкие

перспективы и возможности как в экспериментах по стационарному ЭПР, так и в релаксационных исследованиях.

Авторы выражают глубокую признательность Кораблевой С.Л. и Абдулсабирову Р.Ю. за предоставленные образцы для исследований.

Работа выполнялась при поддержке Научно-образовательного центра КГУ REC-007 и Фонда НИОКР РТ

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшуллер С.А., Антипин А.А, Рахматуллин Р.М. и др. //Письма в ЖЭТФ 1981. Т. 33. № 12. С. 633.
2. Gutfeld R.J., Nethercot Jr. A.H. //Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. № 23. P. 641.
3. Левинсон И.Б. // Физика фононов больших энергий. Сборник статей. — М.: Мир, 1976. Вып. 5. С. 5.
4. Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: Справочник. — М.: Машиностроение, 1982. С. 41.
5. Ефимов В.Н., Мотыгуллин И.Г., Розенцвайг Ю.К. //ПТЭ 2003. № 4. С. 154.
6. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. — М.: Наука, 1972.
7. Джеффрис К. Динамическая ориентация ядер. М.: Мир, 1965.
8. Антипин А.А., Климачев А.Ф., Рахматуллин Р.М. // ФТТ 1982. Т. 24. № 7. С. 2109.

ЭПР В  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Еремина Р.М.<sup>1</sup>, М. Heinrich<sup>2</sup>, Н.-А. Krug von Nidda<sup>2</sup>, А. Loidl<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт, 420029, Казань, Сибирский тракт 10/7

<sup>2</sup> Experimentalphysik V, Universitat Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany

e-mail: [rushana@kfti.knc.ru](mailto:rushana@kfti.knc.ru)

Серия ванадиевых бронз  $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A=\text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb, Cu}$ ) демонстрирует свойства квази-одномерного проводника. В  $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$  атомы ванадия располагаются в трех неэквивалентных позициях. Атомы V1 и V2 находятся в окружении шести атомов кислорода, формирующих октаэдр. V3 – располагается в пирамиде из пяти атомов кислорода. Октаэдры (V1) $\text{O}_6$  и пирамиды (V3) $\text{O}_5$  формируют зигзагообразные цепи вдоль b- оси. Октаэдры (V2) $\text{O}_6$  соединены между собой общим атомом кислорода.

Кристаллическая структура  $\beta$  -  $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$  хорошо определена [1, 2], кристалл имеет моноклинную симметрию, пространственная группа C2/m, элементарная ячейка включает в себя две формульные единицы. При температуре 135К в образце наблюдается переход металл- диэлектрик, а при температуре 24 – антиферромагнитное упорядочение. В статье Васильева и др. [3] проанализирован спектр антиферромагнитного резонанса в  $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ , определено направление вектора Дзялошинского-Мория вдоль оси с кристалла. Несмотря на значительное число работ, опубликованных в литературе, посвященных изучению  $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ , к настоящему времени нет однозначного представления, в каких позициях локализуется электрон при температурах ниже 135К и по каким атомам ванадия осуществляется прыжковая проводимость.

Для решения этой задачи были проведены исследования линии ЭПР в трех кристаллографических плоскостях при температурах 50К и 200К. Измерения были проведены на спектрометре Bruker ELEXSYS E500 в X- и Q- диапазонах. Спектр ЭПР состоит из одной линии, ширина которой меняется с температурой как показано на рисунке 1.

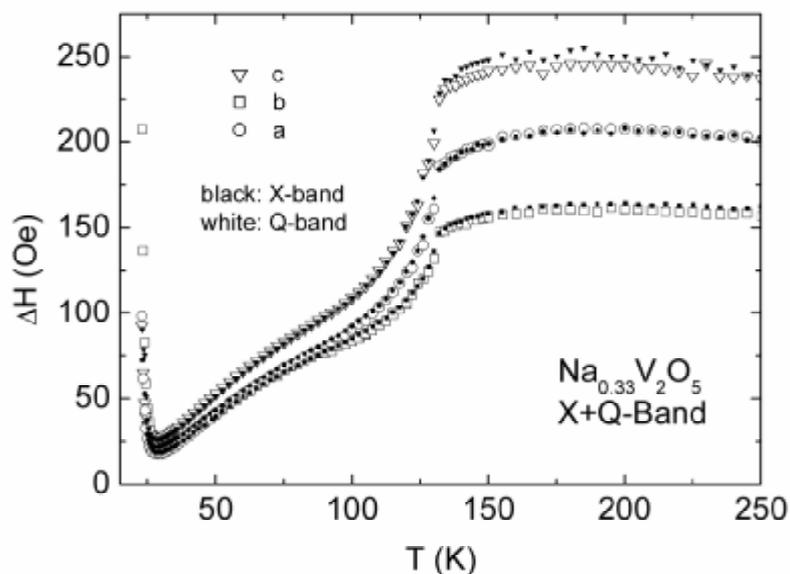


Рисунок 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР в  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Было проведено исследование угловой зависимости ширины линии и эффективного g фактора ЭПР в  $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ . На рисунке 1 представлена угловая зависимость g-фактора. Сплошные линии- теоретический расчет, где  $g_1=1.922$ ,  $g_2=1.975$ ,  $g_3=1.970$ .

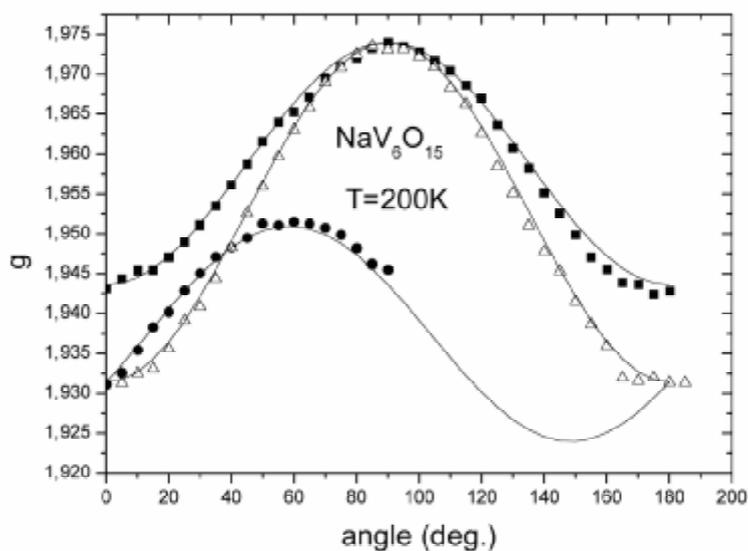


Рисунок 2. Угловая зависимость эффективного g- фактора линии ЭПР в  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Описание угловой зависимости ширины линии ЭПР проводилось по методике, изложенной в работе [4]. Если предположить, что проводимость при температурах выше 135К обусловлена перескоком электронов по позициям V1, и основной вклад в ширину линии ЭПР вносят симметричные анизотропные обменные взаимодействия

между данными ионами V1, то удастся вполне удовлетворительно описать угловую зависимость ширины линии ЭПР (см.рисунок.3).

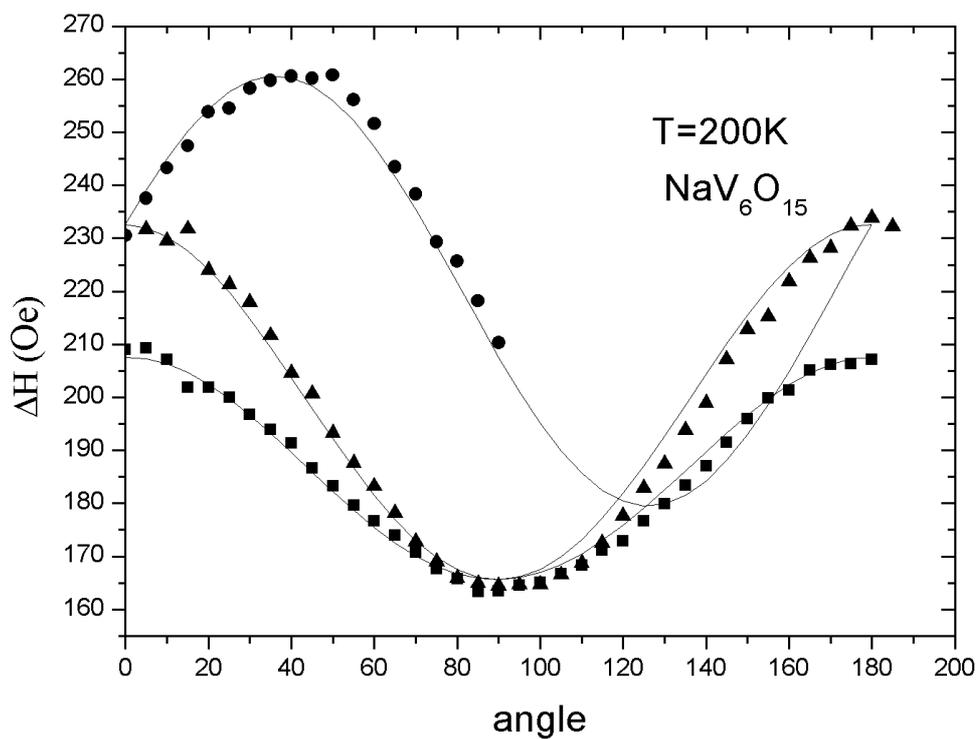


Рисунок 3. Угловая зависимость ширины линии ЭПР в  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.D.Wadsley: Acta Crystallog. **8** (1955) 695
2. J.I.Yamaura, M.Isobe, H.Yamada, T.yamauchi, Y.Ueda, J. of Phys. and Chem. of Solids, **63**, 957-960 (2002)
3. A.N.Vasil'ev et al, Phys.Rev.B **64**, 174403 (2002)
4. H.-A. Krug von Nidda et al, Phys.Rev.B **65** 134410 (2002)

ПРИРОДА АСИММЕТРИИ ЛИНИИ ЭПР В  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ 

Захаров Д. В., Зверев Д. Г., Изотов В. В.

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

email: [Dmitri.Zakharov@ksu.ru](mailto:Dmitri.Zakharov@ksu.ru)

Манганиты, вещества с общей формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где Ln - редкоземельный ион, А - щелочноземельный ион, в центре внимания современных исследований [1]. Это объясняется необычностью их электрических и магнитных свойств, а также тем, что ряд особенностей проводимости в манганитах тот же, что в нормальной фазе высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов. Однако особый интерес к ним возник после открытия исключительно сильного влияния внешнего магнитного поля и изотопического состава на электросопротивление в окрестности точки Кюри [2, 3]. Одним из эффективных методов исследования является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В ряде работ [4, 5] отмечалось, что линия ЭПР в манганитах асимметрична. В качестве возможных указывались две альтернативные причины: скин-эффект и влияние недиагональных компонент динамической восприимчивости [8]. Данная работа посвящена решению этой альтернативы в монокристалле  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ .

Образец изготовлен во Франции проф. Ж.П. Клерк и проф. Ж.-К. Грене из смеси  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ .  $\text{MnO}_3$  был взят в количестве, превышающем расчётную концентрацию на десять процентов, чтобы скомпенсировать сублимацию Mn при нагреве. Смесь нагревалась в течение 12 до  $1450^\circ\text{C}$ , затем медленно охлаждалась со скоростью  $0.2^\circ/\text{мин}$ . Далее методом зонной плавки был выращен цилиндрический

образец. Рентгеноструктурный анализ показал наличие одной псевдокубической фазы со слабыми моноклинными искажениями. Параметры решётки:  $a = 7.783 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ;  $b = 7.787 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.782 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 89.838 \pm 0.002^\circ$ . Исследуемый нами образец в виде диска диаметром 3.9 мм и толщиной 0.8 мм был вырезан таким образом, чтобы одна из кристаллографических осей была перпендикулярна его плоскости.

## Экспериментальная часть

На параллельные грани цилиндра напылялись константановые обкладки, к которым припаивалось по два провода для реализации четырёхпроводной схемы измерения сопротивления. Измерения магнитосопротивления (MR) и сопротивления постоянному току производились на универсальном цифровом вольтметре В7-34А. Результаты измерения сопротивления постоянному току 1 мА в температурном интервале 77-460 К

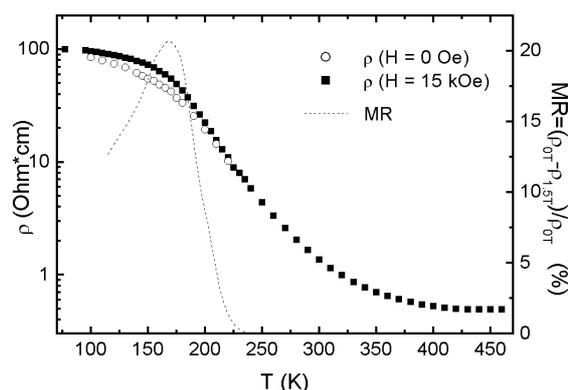


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$  постоянному току 1 мА в магнитном поле 15 кЭ и без поля. Пунктирной линией показана температурная зависимость магнитосопротивления (MR).

приведены на рис.1. На этом рисунке также показано электросопротивление в магнитном поле 15 кЭ и температурная зависимость магнитосопротивления. Видно, что при температурах  $T > 230 \text{ K}$  сопротивление не зависит от магнитного поля, то есть для расчёта асимметрии линии поглощения ЭПР в полях  $H_{\text{res}} \sim 3.4 \text{ кЭ}$  можно использовать значения электросопротивления в нулевом магнитном поле.

Спектры ЭПР образца, исследуемого в настоящей работе, измерялись на промышленном спектрометре трёхсантиметрового диапазона Bruker ESP 300. Измерения в диапазоне температур 100-460 К осуществлялись в азотном продувном

криостате ER 4111 VT EPR с точностью установки температуры 0.5 К. Образец приклеивался на стержень из кварца высокой чистоты. На рис.2 приведены типичные спектры данного соединения.

## Результаты и обсуждение

В парамагнитной области  $T > 230$  К наблюдается широкая, обменно суженная линия поглощения, которая хорошо описывается формулой Дайсона [6, 7]:

$$\frac{dP}{dH} \propto \frac{d}{dH} \left\{ \frac{\Delta H + a(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Delta H^2} \right\}. \quad (14)$$

Это асимметричная линия лоренцевой формы. В данной формуле учтена дисперсия энергии в образце:  $\alpha$  - отношение дисперсии к абсорбции ( $D/A$ ).

Линии подобной формы типичны для металлов, где асимметрия связана со скин-эффектом, который ведёт к примеси дисперсии к спектру поглощения. Для образца с размерами, малыми по сравнению с глубиной скин-слоя  $d \cong \sqrt{r/m_0 \omega}$ , ожидается симметричная линия поглощения ( $a = 0$ ). Если же размеры образца велики по сравнению с глубиной скин-слоя, то дисперсия сравнима по величине с абсорбцией ( $a \approx 1$ ), что ведёт к сильной асимметрии линии. Вторая возможная причина асимметрии, которая характерна для

изоляторов, это влияние недиагональных компонент динамической восприимчивости, которое ведёт к характерному искажению формы линии поглощения.

Это искажение зависит от частоты и ориентации внешнего радиочастотного поля [8] и аппроксимируется также формулой (14).

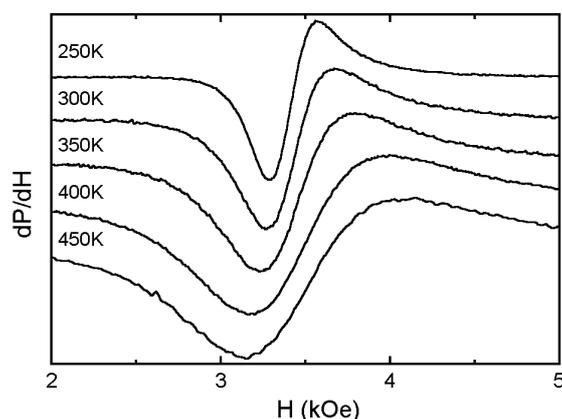


Рис. 2. Типичные спектры ЭПР  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$  при различных температурах.

Линия ЭПР в данном соединении изотропна, удельное сопротивление кристалла изменяется от 4.73 Ом/см при 245 К до 0.49 Ом/см при 450 К, что соответствует глубине скин-слоя  $d \cong 0.8 - 0.26$  мм. Поэтому, чтобы выяснить взаимосвязь асимметрии линии ЭПР и проводимости, были сняты спектры ЭПР для случаев, когда радиочастотное поле  $H_1$  лежит

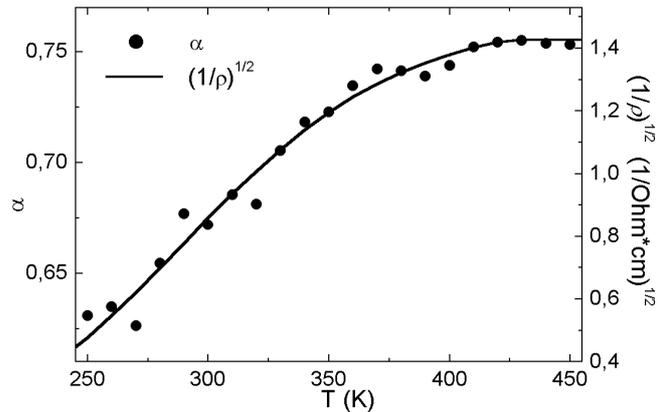


Рис. 3. Сравнение температурной зависимости параметра асимметрии линии ЭПР  $\alpha$  и  $(1/\rho)(H_{res})$  для  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ .

в плоскости образца и перпендикулярно ей. В первом случае размеры образца более чем в пять раз превышают глубину скин-слоя, что должно привести к значительной асимметрии линии ЭПР без какой-либо существенной температурной зависимости. Эксперимент показал, что  $a$  действительно близок к единице во всём температурном интервале и медленно возрастает при повышении температуры. Во втором случае, когда  $H_1$  перпендикулярно плоскости дискового образца толщиной 0.8 мм, глубина скин-слоя становится сравнима с размерами образца при 245 К и при повышении температуры уменьшается примерно в три раза. Можно доказать взаимосвязь асимметрии линии ЭПР и проводимости образца, сравнивая их температурные зависимости. Учитывая,  $a \sim 1/d \sim (1/r)^{1/2}$ , на рис.3 сравниваются именно эти две величины. Это позволяет сделать вывод, что линия поглощения становится асимметричной из-за влияния скин-эффекта.

Необходимо отметить, что влияние недиагональных компонент динамической восприимчивости, по-видимому также оказывает влияние на асимметрию линии поглощения, но этот эффект слабее и проявляется только в случае очень широких линий ( $H_{res} \approx \Delta H$ ). В качестве примера можно привести соединение  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ , в

котором параметр асимметрии  $D/A$  принимает также и отрицательные значения, что не может быть связано с влиянием скин-эффекта.

Авторы выражают глубокую признательность проф. Ж. П. Клерк и проф. Ж. - К. Грене за выращивание монокристалла, Ю. К. Розенцвайгу за подготовку образца к измерениям проводимости, а также М. В. Ерёмину и Е. А. Ганьшиной за предложенную тему исследований и обсуждение результатов данной работы.

Работа выполнена в русле программ "Университеты России" (грант УР.01.01.023) и РФФИ (грант 03-02-17430). Д. В. Захаров благодарен фонду CRDF (грант BRHE REC-007) за поддержку.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Physics Reports*, **344**, 1 (2001).
- [2] Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 8, 833, (1996).
- [3] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys* **48**, 167 (1999).
- [4] V. A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et al., *Phys. Rev. B* **61**, 9, 6213 (2000).
- [5] J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov et al., *cond-mat/0108515* (2001).
- [6] Freeman J. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 2, 349 (1955).
- [7] S. E. Barnes, *Adv. Phys.* **30**, 801 (1981).
- [8] H. Benner, M. Brodehl, H. Seitz, and J. Wiese, *J. Phys. C* **16**, 6011 (1983).

МОДОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ  
КОЛЕБАНИЙ В МАНГАНИТЕ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $X = 0.175$ )

Капралов А.В.<sup>1)</sup>, Булатов А.Р.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский Государственный Энергетический Университет,  
420066, Казань, Красносельская, 12

<sup>2)</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,  
420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7.

e-mail: [acustica@dionis.kfti.knc.ru](mailto:acustica@dionis.kfti.knc.ru)

Исследованы температурные зависимости амплитуды и скорости ультразвуковых волн на частоте 770 МГц в монокристалле манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,175$ ). Вблизи магнитного фазового перехода обнаружена трансформация продольной волны в квазипоперечную магнитоупругую волну. Предположено, что причиной трансформации мод является наличие микронеоднородностей (магнитоупругих доменов) в манганите данной концентрации. Впервые обнаружены изменения затухания и скорости ультразвука выше температуры Кюри.

Лантан-стронциевые манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с содержанием ионов Sr в пределах (0,15 – 0,18) уже давно привлекают пристальное внимание необычностью ряда физических характеристик. В этом интервале значений  $x$  происходит структурный переход от ромбоэдрической к орторомбической фазе, изменяется магнитная структура, кардинально меняется характер электропроводности. Значительно влияет на параметры манганитов магнитное поле, например, наблюдается наиболее интересный эффект в манганитах – колоссальное магнетосопротивление (КМС – резкое уменьшение удельного электросопротивления в приложенном магнитном поле) [1, 2].

Таким образом, можно констатировать, что для данных составов манганитов характерна своеобразная мягкость кристаллической решетки, способствующая изменению ее структуры под действием температуры, магнитного поля и кооперативного эффекта Яна-Теллера для ионов  $Mn^{3+}$ . На данный момент используются самые различные методы исследования манганитов, но природа их необычных свойств остается не до конца изученной.

Определенные дополнительные возможности по изучению особенностей структурных и магнитных фазовых переходов, а также различных неоднородностей спинового и зарядового упорядочения имеют ультразвуковые (УЗ) исследования. Во-первых, скорости УЗ волн зависят от характера упругих и магнитоупругих (МУ) взаимодействий, которые значительно изменяются при фазовых переходах. Во-вторых, поскольку наиболее сильное взаимодействие УЗ волн возникает при соответствии размеров каких-либо неоднородностей длине УЗ волн, то при использовании высокочастотных колебаний возможно изучение неоднородных или многофазных образований в манганитах. Однако, возможности ультразвуковой спектроскопии на данный момент использованы не до конца, поскольку ультразвуковые частоты, на которых проводились исследования манганитов (см., например, [1, 3]), составляли не более 10 – 30 МГц, что не позволяет исследовать неоднородности микроскопического размера.

Поэтому мы предприняли изучение особенностей фазовых переходов и возможных микроскопических неоднородностей с использованием УЗ волн на частоте 700 МГц. Для экспериментов был выбран монокристалл  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0,175$ ), поскольку этот состав обладает наиболее богатой фазовой диаграммой, для него наблюдалось наибольшее значение КМС; при этом температура Кюри для данного состава недалеко от комнатной ( $T_c = 283$  К), что упрощает возможность практического применения данного материала. Монокристалл, выращенный в группе А.М. Балбашова

в МЭИ, был, как показал рентгеноспектральный анализ, фазово- и химически однородным. Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда с размерами  $4,85 \times 8,2 \times 7,9 \text{ мм}^3$ , торцы которого были плоскопараллельны с точностью до нескольких секунд. Грани образца были перпендикулярны осям [100], [010], [001] в кубическом представлении. Продольные УЗ импульсы ( $\tau \cong 0,5 - 0,8 \text{ мкс}$ ) возбуждались и принимались с помощью стержневых пьезопреобразователей. Импульсы распространялись вдоль оси [100]. Скорость и затухание ультразвуковых волн в зависимости от температуры в диапазоне (260 – 340) К определялись по схеме пьезопреобразователь – образец – пьезопреобразователь.

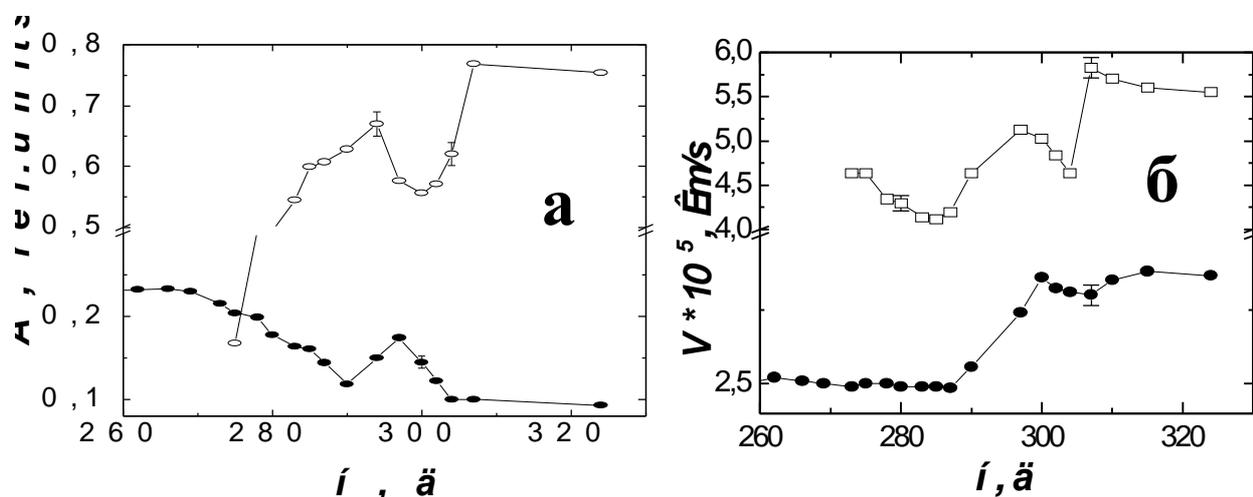


Рис.1. Температурные зависимости амплитуды (а) и скорости (б) продольной (- -) и поперечной (- ● -) мод акустических колебаний в образце  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ .

Как следует из характера кривых, представленных на рис. 1, следует выделить два температурных интервала, в которых происходят значительные изменения затухания и скорости ультразвука. Изменения в интервале температур (295 – 310) К связаны, на наш взгляд, с частичным переходом от ромбоэдрической к орторомбической фазе. Такое заключение основано на том экспериментальном факте, что второе гистерезисное изменение параметров УЗ волны наблюдалось нами [4]

вблизи  $T = 220$  К, что свидетельствовало об окончательном переходе в орторомбическую структуру. Значительные изменения амплитуды и скорости в районе 285 К вызваны магнитным фазовым переходом в ферромагнитную фазу, что и подтверждается магнитными измерениями [4].

Одновременно с 305 К помимо импульса квазипродольной волны мы наблюдали новый УЗ импульс. Его амплитуда возрастала до  $T = 270$  К, а далее сохранялась практически неизменной при понижении температуры. По значению скорости его распространения, определенная по времени прохождения через образец мы отнесли этот импульс к квазипоперечной волне.

Как следует из работы [5], обнаруженная модовая трансформация наиболее эффективно может возникать за счет смещения доменных границ магнитоупругих доменов или изменения их размеров (механизм магнитострикции). Усиление связанных магнитоупругих волн будет возникать в условиях размерных акустических резонансов, когда длина акустической волны кратна размеру образца или магнитоупругих неоднородностей ( $L$ ). Вследствие индуцированной акустической нелинейности в образце с сильным МУ взаимодействием возникает спектр высших гармоник акустических колебаний на частотах

$$f_n = u(2n + 1)/2L; n = 0, 1, 2, \dots$$

Хотя амплитуды гармоник убывают с ростом  $n$ , эффективные колебания можно ожидать для первых гармоник. Для частоты  $f = 7 \cdot 10^8$  Гц длина акустических волн укладывается в диапазон нескольких мкм, т.е. эффективное преобразование акустических волн в МУ волну в принципе может происходить на наноструктурах порядка сотен и тысяч ангстрем при распространении акустических волн с различной поляризацией вдоль различных направлений в кристалле. Если предположить, что в образце при определенных концентрационных и температурных условиях возникают микроскопические неоднородности, попадающие по размерам в спектр

магнитоакустических колебаний, то на выходе образца возможно распространение двух видов акустических волн, испытывающих трансформацию вследствие магнитоупругого взаимодействия.

Впервые на возможность существования подобных микроструктур в данном диапазоне концентраций ионов Sr было указано в работе Дарлинга с соавторами [3], в которой было предположено, что микроструктуры возникают в ромбоэдрической фазе, где образуются малые области с одинаковым ромбоэдрическим искажением, отличным от исходной кубической структуры. Наши эксперименты говорят о том, что данное предположение имеет право на существование.

Таким образом, использования высокочастотной ультразвуковой спектроскопии позволило нам обнаружить ряд новых эффектов, а также рассмотреть возможность возникновения магнитоупругих доменов, на границах которых возникают упругие напряжения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al. Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
2. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski et al. Phys. Rev. B **60**, 7006 (1999).
3. E. Darling, A. Migliori, E.G. Moshopourou et al. Phys. Rev. **57**, 5093 (1998)
4. Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов и др. ФТТ **45**, 298 (2003).
5. Е.А. Туров, А.А. Луговой. ФММ **50**, 903 (1980)

## МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ПРИРОДА АНОМАЛИИ 1/8 В ВТСП КУПРАТАХ

И.А. Ларионов и М.В. Ерёмин

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: Igor.Larionov@ksu.ru

В слоистых высокотемпературных сверхпроводящих купратах с увеличением концентрации носителей заряда  $x$  в плоскости  $\text{CuO}_2$  происходят фазовые переходы - антиферромагнетик - спиновое стекло - сверхпроводник. До недавнего времени образование страйпов при  $x \approx 1/8$  было обнаружено и приписывалось только к соединениям семейства  $\text{La}_{2-x-y}(\text{Nd}, \text{Eu})_y(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$ , где наблюдаются аномалии в поведении различных физических характеристик, в том числе резкое исчезновение сверхпроводящих свойств (см., например [1]). Этот эффект много раз обсуждался в литературе, но природа этого явления остается все еще не конца выясненной. Недавнее обнаружение этих эффектов в висмутатах [2] приводит к выводу об общности аномальных свойств при концентрации носителей заряда  $x \approx 1/8$ . Для объяснения этого явления мы используем так называемый  $t_1$ - $t_2$ - $t_3$ -J-G Гамильтониан:

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} \Psi_i^{pd,s} \Psi_j^{s,pd} + \sum_{l>m} J_{lm} \left[ (\mathbf{S}_l \mathbf{S}_m) - \frac{n_l n_m}{4} \right] + \sum_{l>m} G_{lm} d_l d_m - \sum_i F_i \left( \sum_r S_{i+r} \right)^2,$$

где  $\Psi_i^{pd,\sigma}$  ( $\Psi_j^{s,\text{dp}}$ ) - операторы рождения (уничтожения), сконструированные на основе синглетных состояний меди (d) и кислорода (p) [3,4]. J (G) – параметры обменного взаимодействия (экранированного кулоновского отталкивания) между первыми соседями.  $\delta_l = 1 - n_l$  - число дополнительных дырок в элементарной ячейке. Перескоки  $t_{ij}$  перенормируются за счет электронных и особенно сильно за счет спин-спиновых корреляций  $\langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle_n$ , что приводит к эффективным значениям интегралов перескока

$t_n^{eff} = t_n P_{pd} \left[ 1 + \frac{\langle S_i S_j \rangle_n}{P_{pd}^2} \right]$  для  $n = |j - i|$  - го соседа.  $P_{pd} = (1+x)/2$  – фактор сужения зоны

Хаббарда за счет электронных корреляций. Как уже указывалось [5], обычные волны

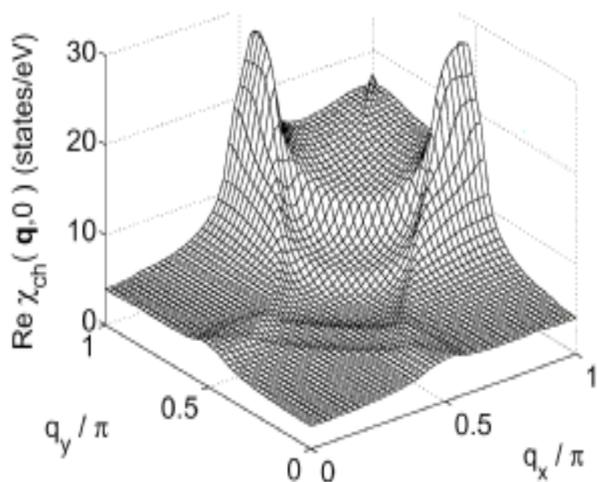


Рис. 1. Рассчитанная зарядовая восприимчивость при  $T = 10$  К.

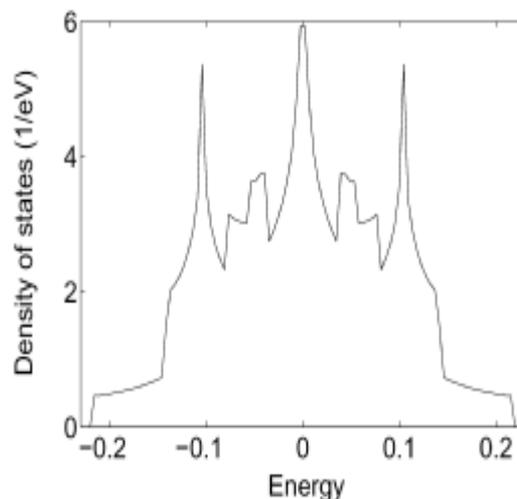


Рис. 2. Рассчитанная плотность состояний при  $x = 1/8$  и  $T = 10$  К. Химический потенциал  $\mu = 0$ .

зарядовой плотности (ВЗП) и волны спиновой плотности (ВСП) являются незатухающими, если  $t_n^{eff} = 0$ . Этот случай мы и будем рассматривать в данной работе.

В работе [6] нами была сформулирована и решена система уравнений для параметра порядка, обусловленного короткодействующими потенциалами  $J$  и  $G$  и ответственного за аномальные свойства ВТСП купратов. Рассчитанная зарядовая восприимчивость [7] имеет максимум около  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$  при высоких температурах. При понижении температуры до  $10 - 20$  К зарядовая восприимчивость имеет пик при значении волнового вектора  $(\pi, \pi/2)$ , как показано на Рис. 1. Кулоновское отталкивание между первыми соседями  $G$  приводит к образованию ВЗП в случае чрезвычайно узкой зоны  $t_1^{eff} = 0$ ,  $t_2^{eff}$ ,  $t_3^{eff} < G$ . Для реальных кристаллов мы получили величину амплитуды ВЗП  $e_Q = x$ . В этом случае незатухающие ВЗП подавляют сверхпроводимость.

Рассчитанная плотность состояний имеет пики, как показано на Рис. 2.

На основе положений пиков в рассчитанной зарядовой восприимчивости предложена картина софазных доменных стенок для объяснения картины “страйпов” (Рис. 3.). Эта картина естественно вытекает из представления о формировании медно–кислородных синглетов, которая дает минимум в энергии обменного взаимодействия между спинами 2-х ядер меди и ядер меди и кислорода [4]. Эта картина согласуется

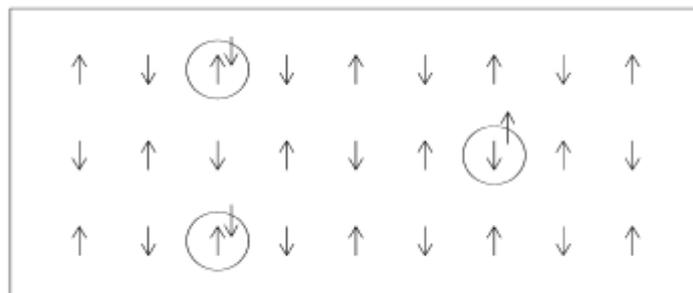


Рис. 3. Эскиз предлагаемой софазной картины страйпов.  
Кружки соответствуют дыркам кислорода.

также с упорядочением страйпов ферромагнитного типа, предложенная на основе чувствительности к магнитным полям [8]. Последнее слагаемое в Гамильтониане играет принципиальную роль – в работах [9] было указано, что использование софазной доменной структуры лучше воспроизводит экспериментальные данные по ЯКР в образцах с  $x \approx 1/8$  при низких температурах. Учет кулоновского отталкивания между первыми соседями также важен, т.к. без него нет нестабильности по отношению к образованию ВЗП. Этот вывод согласуется с численно точными расчетами, согласно которым в чистой  $t-J$  модели страйпы возникнуть не могут [10]. Электронная природа аномальных свойств приводит к их универсальности для слоистых купратов, что и наблюдается экспериментально [1,2].

Теоретически и экспериментально было давно установлено, что ВЗП конкурируют со сверхпроводимостью. Зависимость критических температур для ВЗП ( $T^*$ ) и сверхпроводимости ( $T_C$ ) исследовалась экспериментально в [11]. Было найдено, что увеличение  $T_C$  при приложении давления было обусловлено подавлением ВЗП. При полном подавлении ВЗП давлением рост  $T_C$  с увеличением давления сильно уменьшался. Таким образом, в слоистых купратных ВТСП соединениях при

приложении давления мы предсказываем быстрое увеличение  $T_C$  в присутствии ВЗП, а при полном их подавлении давлением рост  $T_C$  сильно уменьшится.

Работа выполнена при частичной поддержке государственной программы «Сверхпроводимость» 98014-3. И.А.Л. поддержан совместным грантом Министерства образования РФ и Американского фонда CRDF # Y1-P-07-19.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. A.R. Moodenbaugh et al., Phys. Rev. B **38**, 4596 (1988); K. Kumagai et al., J. Magn.Magn. Mater. **76-77**, 601 (1988); K. Kumagai et al., Physica C (Amsterdam) **235-240**, 1715 (1994); J.M. Tranquada et al., Nature **375**, 561 (1995); J.M. Tranquada et al., Phys. Rev B **54**, 7489 (1996); J.M. Tranquada et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997).
- [2]. M.Akoshima et al., Phys. Rev. B **57**, 7491 (1998); W.L. Yang et al., Phys. Rev. B **62**, 1361 (2000); I.Watanabe et al., Phys. Rev. B **62**, 14524 (2000).
- [3]. M.V.Eremin et al., Solid State Comm. **88**, 15 (1993); M.V.Eremin et al., JETP Lett. **60**, 125 (1994); M.V. Eremin et al., JETP **85**, 963 (1997).
- [4]. F.C. Zhang and T.M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [5]. M. Eremin and A. Rigamonti, Phys. Rev. Lett. **88**, 037002 (2002).
- [6]. I.A.Larionov and M.V. Eremin, J. Supercond. **15**, 389 (2002).
- [7]. M. Eremin, I. Eremin, and S. Varlamov, Phys. Rev. B **64**, 214512 (2001).
- [8]. Y. Ando, A.N. Lavrov, and K. Segawa, Phys. Rev. Lett. **83**, 2813 (1999).
- [9]. G.B. Teitel'baum et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 2949 (2000); T. Sawa et al., J. Phys. Soc. Jpn., **70**, 3503 (2001); M. Matsumura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **69**, 1023 (2000).
- [10]. C.S. Hellberg and E. Manousakis, Phys. Rev. Lett. **83**, 132 (1999).
- [11]. C. Berthier et al., Solid State Comm. **18**, 1393 (1976).

ЛОКАЛЬНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДНИКА  
С НЕКОРРЕЛИРОВАННЫМ СЛУЧАЙНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ  
ВИХРЕЙ АБРИКОСОВА

А.В. Минкин, С.Л. Царевский

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Alexander.Minkin@ksu.ru](mailto:Alexander.Minkin@ksu.ru)

1. Известно, что при некоторых условиях в тонких пленках высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) во внешнем магнитном поле  $H$  решетка вихрей Абрикосова становится неустойчивой [1-3]. Вихри в этом случае распределяются хаотически и распределение магнитного поля становится случайно-неоднородным. Случайно-неоднородное состояние ВТСП приводит к ряду особенностей, например: к немонотонной зависимости критического тока  $J_c(H)$ , “fishtail” эффекту [4], электрической бистабильности [5], изменению характера поглощения микроволновой энергии [6] и т.д. Знание распределения локального магнитного поля очень важно при исследовании тонких сверхпроводящих пленок методами магнитного резонанса (неоднородная ширина линии) и микроволнового поглощения.

2. Рассмотрим сверхпроводник II рода с  $\kappa \gg 1$  ( $\kappa$ -параметр Гинзбурга-Ландау) во внешнем магнитном поле  $H$ . Пусть сверхпроводник занимает полупространство  $z < 0$ , а поле  $H$  направлено по оси  $z$ . Положим также, что ось  $z$  параллельна оси  $c$  сверхпроводника. Положим также, что  $H_{c1} < H < H_{c2}$  ( $H_{c1}, H_{c2}$  - первое и второе критические поля), т.е. локальное магнитное поле проникает в сверхпроводник в виде квантованных вихрей Абрикосова и описывается уравнениями Лондонов.

Предположим далее, что система вихрей представляет собой двумерную вихревую структуру случайно (некоррелированно) расположенных вихрей.

Локальное магнитное поле в лондоновском пределе есть суперпозиция полей отдельных вихрей [7]

$$h(\mathbf{r}, z) = \sum_i h_s(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|, z), \quad (1)$$

где  $h_s(\mathbf{r}, z)$  - поле отдельного вихря,  $\mathbf{r}$  - радиус-вектор в плоскости  $xy$ ,  $\mathbf{r}_i$  - радиус-вектор сердцевины  $i$ -й нити,  $z$  - расстояние от поверхности сверхпроводника. Далее везде длина измеряется в единицах  $\lambda$  ( $\lambda$  - глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник).

Плотность вероятности распределения внутреннего поля  $W(h, z)$  для стохастической решетки некоррелированных вихрей по методу Хольцмарка [9] имеет вид

$$W(h, z) = \iint \dots \iint \delta\left(h - \sum_{i=1}^n h_i\right) W_i(h_i, z) dh_1 dh_2 \dots dh_n. \quad (2)$$

где  $W_i(h_i, z)$  - вероятность того, что  $i$ -й вихрь принимает значение магнитного поля в области между  $h_i$  и  $h_i + dh_i$ .

Отсюда для фурье-образа

$$W(\mathbf{n}_h, z) = \frac{1}{2\pi} \int W(h, z) \exp(i\mathbf{n}_h h) dh \quad (3)$$

получаем удобную формулу

$$W(\mathbf{v}_h, z) = \prod_{i=1}^n W_i(\mathbf{v}_h, z), \quad (4)$$

$$\text{где } W_i(\mathbf{n}_h, z) = \frac{1}{2\pi} \int W_i(h, z) \exp(i\mathbf{n}_h h) dh. \quad (5)$$

Если мы возьмем область достаточно большого радиуса  $R_n$ , то количество вихрей внутри области  $N = \pi r_o R_n^2$ , где  $r_o = H/\Phi_o$  - плотность вихрей,

где  $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$  - квант магнитного потока.

Несложно получить, что функция распределения поля  $W_i(v_h)$  для отдельного вихря

$$W_i(n_h, z) = 1 - \frac{2}{R_n^2} \int_0^{\infty} (1 - \exp(in_h h_s(r, z))) r dr \quad (6)$$

подставляя (6) в (4) и переходя к пределу  $N \rightarrow \infty$ , получаем [7]:

$$W(n_h, z) = \exp \left[ -2pr_0 \int_0^{\infty} (1 - \exp(in_h h_s(r, z))) r dr \right]. \quad (7)$$

Распределение внутренних полей дается обратным преобразованием Фурье.

$$W(h, z) = \int W(n_h, z) \exp(-ihn_h) dn_h. \quad (8)$$

Итак, для определения  $W(h, z)$  необходимо знать локальное магнитное поле одиночного вихря с учетом изменений в приграничной области сверхпроводника. В нашем случае одиночный вихрь заменяется периодической двумерной структурой с некоторым пространственным периодом  $a$ . Поскольку поле одиночного вихря изменяется на расстояниях  $\leq \lambda$  от центра вихря, то при  $a > \lambda$  перекрыванием вихрей можно пренебречь и в качестве локального магнитного поля одиночного вихря можно взять значения магнитного поля в некоторой ячейке регулярной вихревой решетки от максимального значения до минимального вдоль некоторого направления.

3. Результаты расчетов  $W(h, z)$  для различных значений  $I, x, H$  ( $\xi$ -длина когерентности) приведены на рис.1-3. Все приведенные на рисунках линии распределения  $W(h, z)$  представлены в нормированном на единицу виде. На рис.1. представлены расчеты  $W(h, z)$  на различных

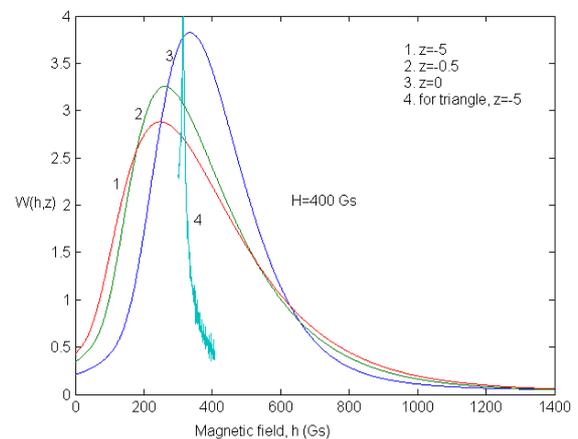


Рис.1.

глубинах  $z=0; -0,05; -0,5; -5$  для сверхпроводника с  $I = 1400 \text{ \AA}, x = 20 \text{ \AA}$  в магнитном поле  $H=400 \text{ Gs}$ . Как видно из рисунка при  $z=-0,5$  линия  $W(h, z)$  приближается к распределению  $W(h)$  для массивного сверхпроводника, а при  $z=-5$  наши расчеты совпадают с расчетами  $W(h)$  в работе [7] (режим “bulk”). Узкая линия (линия 5) представляет распределение локального магнитного поля для регулярной треугольной решетки. Как видно из рисунка, разрушение регулярной вихревой решетки приводит к громадному уширению линии магнитного поля. По мере приближения к границе сверхпроводника форма линии функции распределения локального магнитного поля существенно изменяется. Это связано с тем, что силовые линии магнитного поля вихря по мере приближения к поверхности сверхпроводника расходятся, так что неоднородность локального магнитного поля уменьшается.

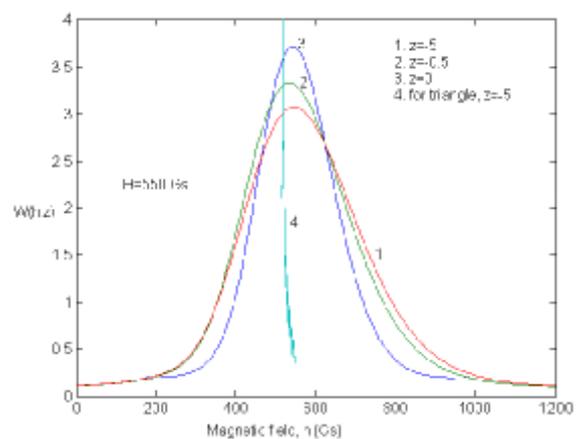


Рис. 2.

На рис.2. приведены расчеты для высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBaCuO}$  с  $T_c = 90^\circ \text{ K}$  ( $I = 2700 \text{ \AA}, x = 5 \text{ \AA}$ ) при  $H=550 \text{ Gs}$ . Для регулярной треугольной вихревой решетки такого сверхпроводника расчеты  $W(h, z)$  были проведены в работе [8] (кривая 4 на рис.2. для  $z=-5$ ). На рис.2. видно, что ширина линии  $W(h, z)$  уменьшается для данного

сверхпроводника еще больше по мере приближения к поверхности сверхпроводника. На рис.3. представлен расчет  $W(h, z)$  на поверхности сверхпроводника ( $z=0$ ) для различных  $\lambda$  во внешнем магнитном поле  $H=550 \text{ Gs}$ . Как видно из этого рисунка,

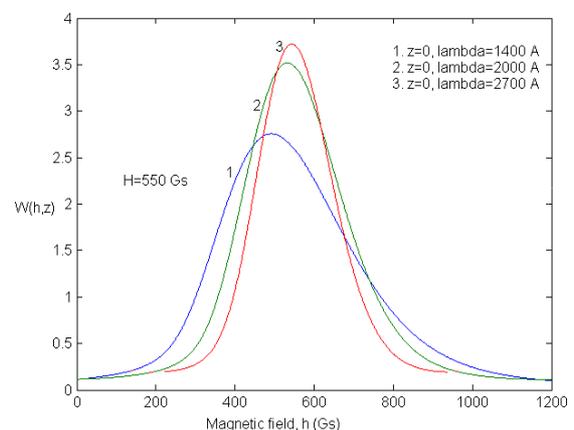


Рис. 3.

распределение  $W(h,z)$  на поверхности сверхпроводника в определенном магнитном поле также существенно зависит от величины  $\lambda$ .

4. В заключение отметим, что поскольку изменения в распределении локального магнитного поля происходит на расстояниях  $\leq l$ , то в тонких сверхпроводящих пленках толщиной  $\leq l$  ширина линии распределения локального магнитного поля в случайной вихревой решетке может оказаться в 1,5 раза меньше, чем в массивном сверхпроводнике с теми же параметрами  $(l, \chi)$ , и это изменение следует учитывать при объяснении экспериментальных данных. Поскольку в методах магнитного резонанса исследуется приповерхностная область сверхпроводника ( $\sim \lambda$ ), то в этих экспериментах следует учитывать изменения в разбросе локальных полей по мере приближения к поверхности сверхпроводника. Приведенные выше вычисления показывают, что и в случае случайного некоррелированного расположения вихрей можно, используя приведенную методику расчета, извлечь из экспериментальных данных параметр сверхпроводника  $\lambda$ .

Работа частично поддержана грантом CRDF (REC-007).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Blatter et al., Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
2. E.H. Brandt. Rep. Prog. Phys. **58**, 1465 (1995).
3. L.F. Colun and H.J. Jensen Rep. Prog. Phys. **60**, 1465 (1997).
4. H. Kűpfer et al., Phys. Rev. B. **58**, 2886 (1998) .
5. A. Gurevich and V.M. Vinokur. Phys. Rev. Lett. **83**, 3037 (1999).
6. T. Shaposhnikova, Yu. Talanov, Yu. Vashakidze. Physica C. **385**, 383 (2003).
7. Ю.М. Белоусов, В.Н. Горбунов, В.П. Смилга, В.И. Фесенко. УФН **160**, 11, 55 (1990).
8. С.А. Ефремова, С.Л. Царевский. ФТТ **39**, 11, 1935 (1997).
9. А. Исихара. Статистическая физика. Мир, М. (1973).

НЕОДНОРОДНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ И СПИНОВАЯ СТРУКТУРА  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (x < 0.35) И YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, ДОПИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ И КАЛЬЦИЕМ:  
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯКР Cu(1)

Савинков А.В., Дуглав А.В.

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Кремлевская, 18

e-mail: [Andrey.Savinkov@ksu.ru](mailto:Andrey.Savinkov@ksu.ru)

Многолетние интенсивные исследования слабо допированных носителями заряда несверхпроводящих купратов выявили многочисленные свидетельства неоднородной зарядовой и спиновой структуры плоскости CuO<sub>2</sub> в этих веществах. Эта неоднородность, несомненно, связана с появлением допированных дырок и их воздействием на антиферромагнетизм медно-кислородной плоскости. Однако колоссальный объем информации, полученной различными физическими методами, так и не привел к пониманию механизмов воздействия допированных дырок на антиферромагнетизм плоскости CuO<sub>2</sub>. В результате, на сегодняшний день не существует единой модели спиновой и зарядовой структуры плоскости CuO<sub>2</sub> в слабодопированных несверхпроводящих купратах.

Многочисленные экспериментальные работы свидетельствуют о сложной электронной и спиновой структуре плоскости CuO<sub>2</sub> в слабо допированных купратных оксидах La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, где допирование меднокислородной плоскости зарядами (дырками) осуществляется либо гетеровалентным замещением одного из ионов решетки, либо насыщением атомами кислорода цепей CuO<sub>x</sub>. Независимо от способа допирования дырки вносят беспорядок в антиферромагнитно упорядоченную структуру электронных магнитных моментов меди Cu(2), в результате чего в плоскости возникает неупорядоченное магнитное состояние. Как показали результаты исследований различными физическими методами, это состояние по своим свойствам похоже на спиновое стекло в разбавленных магнитных сплавах, таких, как, например, Cu-Mn, Ag-Mn или Au-Fe. Плоскость CuO<sub>2</sub> разбивается на диэлектрические антиферромагнитные домены, разделенные доменными стенками, обогащенными носителями заряда (дырками) [1, 2, 3]. Направления, вдоль которых выстроены магнитные моменты Cu(2) в разных антиферромагнитных доменах, различны относительно друг друга [4, 5], что создает картину распределения моментов антиферромагнитных доменов, схожую с «классическими» спиновыми стеклами. При

низких концентрациях дырок ( $p < 0.02$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $p < 0.035$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ) в купратных ВТСП наблюдается сосуществование двух фаз – фазы, характеризующейся дальним антиферромагнитным порядком магнитных моментов  $\text{Cu}^{2+}(2)$ , и фазы спинового стекла [6]. Неупорядоченная магнитная фаза обнаруживает себя и в сверхпроводящей области фазовой диаграммы ВТСП, сосуществуя со сверхпроводящей фазой в широком диапазоне концентраций дырок - вплоть до  $p=0.12$  [7]. Считается, что эти две фазы конкурируют [Ошибка! Закладка не определена.], поэтому изучение первой из них может быть важным для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

Мы исследовали методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$  образцы трех составов: антиферромагнитные с примесным литием  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ),  $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и слабо допированные несверхпроводящие  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ). В образцах первого сорта небольшая часть ионов двухвалентной плоскостной меди  $\text{Cu}(2)^{2+}$  замещена на ионы одновалентного лития  $\text{Li}^+$ , в образцах второго сорта – небольшая часть ионов трехвалентного иттрия  $\text{Y}^{3+}$  замещена на  $\text{Ca}^{2+}$ .

Электронная оболочка иона  $\text{Cu}(2)^{2+}$  через атом апикального кислорода  $\text{O}(4)$  наводит на ядре  $\text{Cu}(1)$  сверхтонкое магнитное поле величиной порядка 1 кЭ, кроме того, на  $\text{Cu}(1)$  существует дипольное магнитное поле от  $\text{Cu}(2)^{2+}$  порядка 100 Э. В силу взаимного расположения цепей  $\text{CuO}_x$  и плоскостей  $\text{CuO}_2$  магнитные поля на ядре  $^{63}\text{Cu}(1)$  от  $\text{Cu}(2)^{2+}$  скомпенсированы. Движение дырок в медно-кислородной плоскости вызывает возмущения антиферромагнитного порядка

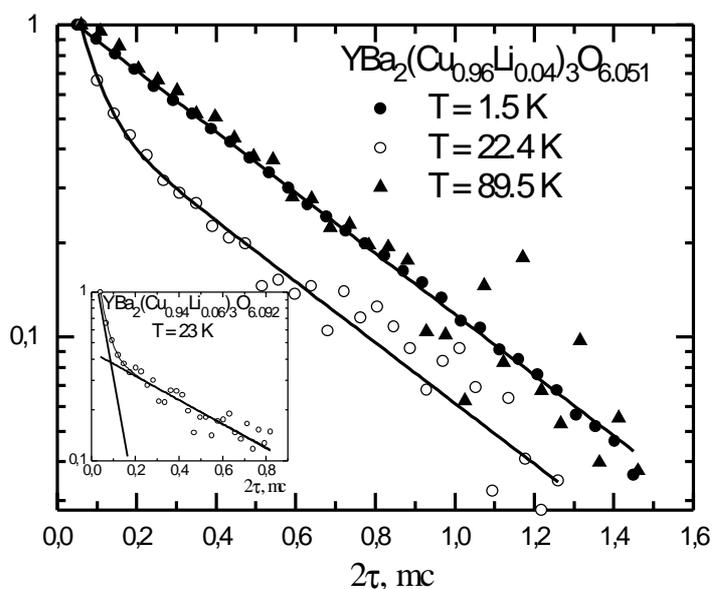


Рис.1. Кривые спада поперечной ядерной намагниченности  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$  и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Li}_{0.06})_3\text{O}_{6.092}$ . Форма спада предполагает существование двух вкладов с поперечную релаксацию  $\text{Cu}(1)$ .

спинов  $\text{Cu}(2)^{2+}$  и, как следствие, нарушение компенсации внутренних магнитных полей на ядрах  $^{63}\text{Cu}(1)$ , т.е. ядра  $^{63,65}\text{Cu}(1)$  являются прекрасными пробниками для исследования магнитных флуктуаций в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

В ходе исследований методом ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  образцов состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ),  $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) были обнаружены следующие важные особенности. Во-первых, во всех образцах наблюдается ускорение в некотором температурном диапазоне поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , причем в этом диапазоне температур в образцах с относительно высоким содержанием лития (2 %, 4 % и 6 %) и кальция вид кривой спада поперечной ядерной намагниченности может быть

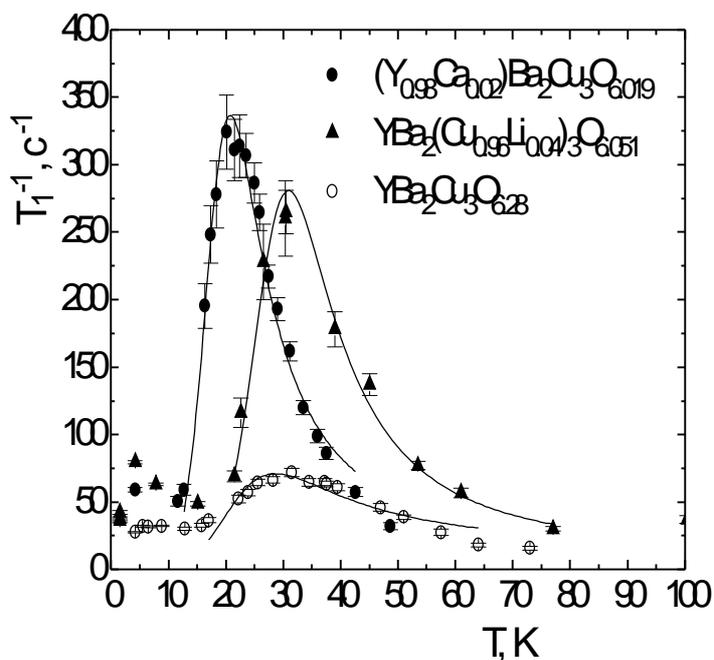


Рис.2. Скорость продольной ядерной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах состава  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$ ,  $(\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.019}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.28}$ .

удовлетворительно описан только из предположения о существовании как минимум двух сортов ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , релаксирующих с разной скоростью (рис.1.). Характерно, что скорость поперечной релаксации медленно релаксирующих ядер «цепочечной» меди примерно равна скорости релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$  в недопированных составах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Во-вторых, в образцах всех трех типов нами был обнаружен резкий максимум в скорости продольной ядерной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  (рис.2), положение которого на температурной шкале зависит от содержания допированных дырок. Кривые восстановления сигнала спинового эха для образцов  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $y = 0.04, 0.06$ ) и  $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $z = 0.02$ ) в пределах этого максимума могут быть хорошо описаны «растянутой» экспонентой  $\frac{A_0 - A(t)}{A_0} = \exp(-(t/T_1)^N)$  с  $N \approx 1/3$ .

Однако такая функция может быть представлена и как сумма двух «растянутых» экспонент с  $N = 1/2$  [8], что также указывает на существование двух типов ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ . Так как ядра «цепочечной» меди являются хорошим пробником для исследования

плоскости  $\text{CuO}_2$ , то факт обнаружения двух сортов ядер  $\text{Cu}(1)$  свидетельствует в пользу существования двух типов ядер  $\text{Cu}(2)$ , находящихся в разном зарядовом окружении.

Близкое поведение скорости продольной и поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$  в «литиевых»  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$ , «кальциевых»  $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  и «чистых»  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  свидетельствует в пользу единого механизма происхождения релаксационных пиков в образцах всех трех составов, очевидно, связанного с магнитными флуктуациями на ядре  $\text{Cu}(1)$ , вызванными движением допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Расслоение поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах всех трех типов на быстро релаксирующую и медленно релаксирующую части подразумевает, что медно-кислородная плоскость разбивается на обогащенные дырками и обедненные дырками области, причем скорость поперечной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в обедненных дырками областях практически равна скорости релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в недопированных антиферромагнитных составах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . В этих областях сохраняется антиферромагнитный порядок магнитных моментов  $\text{Cu}(2)^{2+}$ , характерный для медно-кислородной плоскости в недопированных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Возникновение релаксационных максимумов в скорости продольной и поперечной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  связано с замедлением магнитных флуктуаций на ядрах  $^{63}\text{Cu}(1)$  при понижении температуры до характерных частот  $\sim 10^8$  рад/с и  $\sim 10^5$  рад/с соответственно. Обнаруженное замедление магнитных флуктуаций, по-видимому, приводит к образованию в плоскости  $\text{CuO}_2$  фазы, подобной фазе кластерного спинового стекла в слабо допированных составах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Таким образом, вне зависимости от способа допирования, возникновение низкотемпературного неупорядоченного магнитного состояния является общим свойством слабо допированных купратных оксидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M.-H.Julien *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 604 (1999).
2. F.C.Chou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2323 (1993).
3. Ch.Niedermayer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3843 (1998).
4. M.Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 4326 (2000).
5. S.Wakimoto *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 3699 (2000).
6. M.Matsuda *et al.*, cond-mat/0111228 (2001).
7. M.-H.Julien, cond-mat/0211178 (2002).
8. L.K.Aminov, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 11839 (1997).

ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАТИВНАЯ ТЕОРЕМА  
В КВАНТОВОМ СПИНОВОМ СТЕКЛЕ

Газеева Е.В.

Казанский государственный энергетический университет.

e-mail: [elena.gazeeva@list.ru](mailto:elena.gazeeva@list.ru)

Доказано выполнение флуктуационно-диссипативной теоремы (ФДТ) для магнитной спин-стекольной квантовой системы. Проведен аналитический расчет равновесных функций релаксации и корреляции изинговского спинового стекла в поперечном поле при очень низких температурах в квантовом режиме. Использована феноменологическая квантовая дроблетная модель  $d$ -мерного спинового стекла и общая теория линейного отклика в магнитных системах. Определены условия выполнения ФДТ.

КЛАСТЕРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ  $\text{Yb}^{3+}$  В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ  $\text{GeO}_2$ 

Губайдуллин Р.Р., Рахматуллин Р.М.

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [rara@ksu.ru](mailto:rara@ksu.ru)

Германатное стекло  $\text{GeO}_2$ , активированное редкоземельными ионами (р.з.и.)  $\text{Yb}^{3+}$  является перспективным материалом для волоконно-оптических устройств в диапазоне длин волн 1 мкм [1,2]. Это стекло представляет собой структурный аналог стекла  $\text{SiO}_2$ , которое широко применяется в волоконной оптике. Известно, что существенной проблемой, связанной с применением стекол  $\text{SiO}_2$  в качестве активных элементов, является плохая растворимость в этих стеклах оксидов р.з.и.. С увеличением концентрации р.з.и. в стеклах  $\text{SiO}_2$  происходит образование кластеров и фазовое расслоение на микроскопическом уровне даже при относительно небольших концентрациях (несколько сотых процентов по весу) р.з.и.. При этом усилительные параметры оптических элементов резко ухудшаются вследствие безизлучательной передачи энергии между ионами в кластерах и концентрационного тушения люминесценции [3–5]. Между тем, увеличение концентрации р.з.и. необходимо для увеличения коэффициента усиления на единицу длины, что обусловлено задачей миниатюризации оптических устройств. Образование кластеров р.з.и. в стеклах  $\text{SiO}_2$  рассматривается как образование связи типа  $\text{R} - \text{O} - \text{R}$ , где  $\text{R}$  - р.з.и., а  $\text{O}$  – кислород [6]. Кластеризация и гомогенизация р.з.и. в стеклах  $\text{SiO}_2$  исследовалась в течение последнего времени разными спектроскопическими методами, однако конкретное строение кластеров и структура локального окружения р.з.и. неизвестны. В данной работе мы сообщаем об обнаружении кластеров р.з.и.  $\text{Yb}^{3+}$  в стеклах  $\text{GeO}_2$  при сравнительно небольших концентрациях примеси р.з.и., оценке числа ионов в кластере и соответственно о среднем размер кластера.

### ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Стекла приготовлены в лаборатории компании Corning Inc. (S.Sen) обычным методом охлаждения расплава из особо чистого окисла  $\text{GeO}_2$  (99,999%, Aldrich). Содержание редкоземельной компоненты  $\text{Yb}$  контролировалось индукционной

плазменной масс-спектрометрией (ICP-MS). Состав исследованных стекол приведен в таблице 1.

Таблица 1.

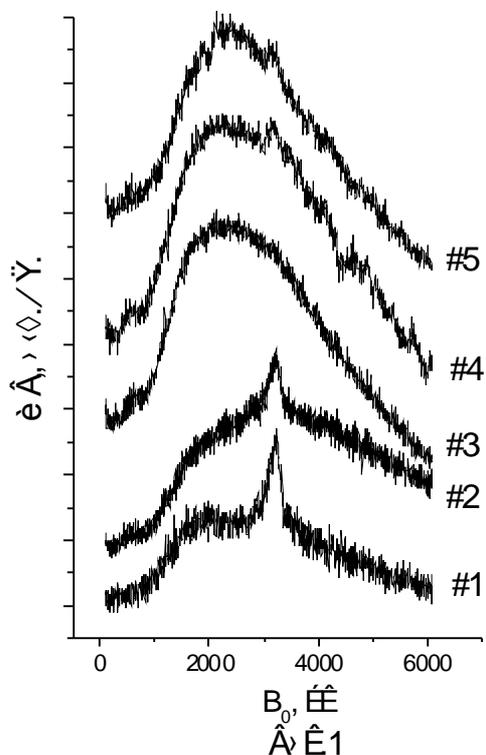
Исследуемые образцы  $\text{GeO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3$

Образец	Содержание $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (частиц на миллион по весу (ppm))	Концентрация $\text{Yb}^{3+}$ ( $\times 10^{18}$ спинов на $\text{см}^3$ )	Средняя расчетная дистанция $\text{Yb}-\text{Yb}$ (Å) при однородном распределении по объему образца
#1	140	1.29	57
#2	210	1.93	50
#3	350	3.22	42
#4	660	6.07	34
#5	1100	10.1	29

Основные исследования проведены на самодельной установке электронного спинового эха с рабочей частотой 9.38ГГц. В спектрометре ЭСЭ сигналы эха формировались двумя магнетронными импульсами одинаковой амплитуды и длительности по 100 нс или 50 нс. Оптимум ЭСЭ для таких последовательностей достигается при углах поворота резонансных спинов в 120 градусов. Измерения проводились при температурах жидкого гелия от 1,55°К до 4,2°К. Исследуемые образцы стекол были в виде порошка, который плотно засыпался в небольшие пробирки, изготовленные из стандартной пробирки фирмы WILMAD GLASS Co., используемые в спектрометрах ЭПР, и закупоривались пленкой PARAFILM. Пробирка крепилась на боковой стенке или на поршне прямоугольного резонатора нейлоновой ниткой.

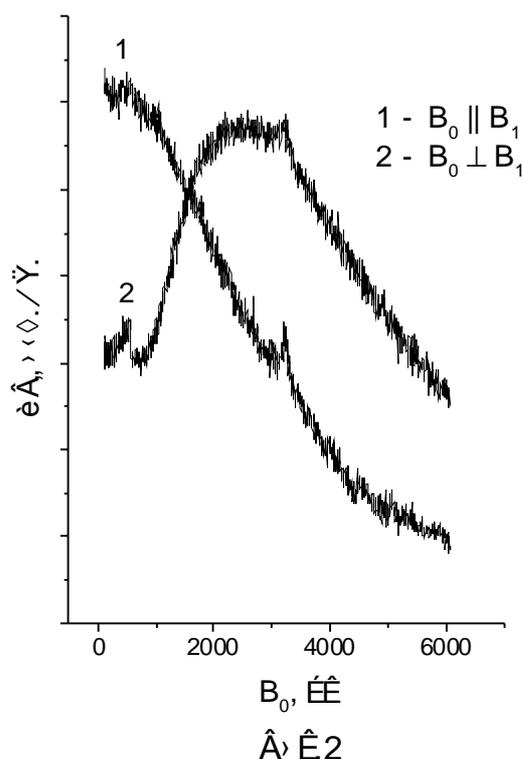
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры двухимпульсного ЭСЭ, представляющие собой зависимость амплитуды ЭСЭ от магнитного поля, были записаны при температуре жидкого гелия при



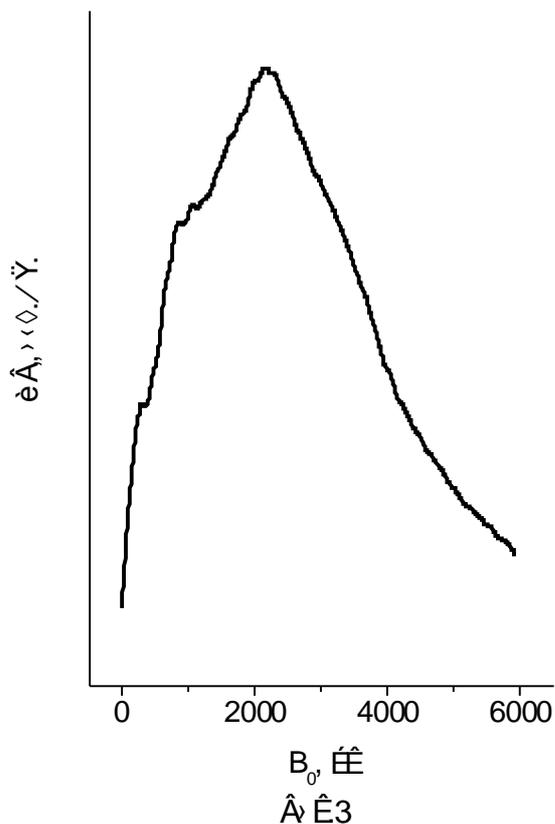
одинаковой задержке  $\tau$  между эхоформирующими импульсами. Измерения проводились во всем диапазоне доступных магнитных полей (100 - 6000 Гс). Полученные спектры для образцов с различным содержанием примеси  $\text{Yb}^{3+}$  на частоте 9.38 ГГц приведены на рис.1. На этих спектрах доминирует широкая линия, которая обязана ионам  $\text{Yb}^{3+}$ , так как при увеличении концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  её интенсивность возрастает. Кроме того, имеется сравнительно узкая линия, с шириной примерно 100 Гс, с максимумом вблизи значения  $g \sim 2$ . Эта линия довольно сильно выделяется на образцах с меньшей концентраций  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и существенно

менее заметна на образцах с большой концентрацией р.з.и.. В оксидных стеклах наблюдается линия ЭПР с  $g \sim 2$ , если имеются  $E'$  – центры, однако в этом случае ширина линии должна быть порядка нескольких гаусс. Мы предположили, что наблюдаемая линия с  $g \sim 2$  непосредственно не связана с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и поэтому, в этой работе, её не обсуждаем. Наиболее интересной особенностью спектров ЭСЭ является наблюдение сигналов эха в нулевых магнитных полях для образцов с концентрацией  $\geq 3,22 \cdot 10^{18}$  спинов на  $\text{см}^3$ . Кроме того, в полученных ЭСЭ спектрах можно усмотреть небольшой пик в поле  $\sim 500$  Гс, интенсивность которого больше в образцах с большей концентрацией р.з.и.. Поскольку  $\text{Yb}^{3+}$  является крамерсовым ионом со спином  $S = 1/2$ , то у него нет “начального” расщепления уровней энергии в нулевом магнитном поле [7]. Теоретически, величина  $g$  фактора для  $\text{Yb}^{3+}$  не может превысить значения  $2\Lambda \cdot M$ , где  $M$  максимальное значение проекции полного углового момента, а  $\Lambda$  - фактор Ланде для  $\text{Yb}^{3+}$ . Основным термом иона  $\text{Yb}^{3+}$  является  $^2F_{7/2}$ , для которого  $\Lambda = 8/7$  и, соответственно,  $g_{\text{max}} \approx 8$ . Поэтому ЭПР не должен наблюдаться в магнитных полях менее  $\sim 800$  Гс на частоте наблюдения 9.38 ГГц для одиночных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Это утверждение справедливо для четных изотопов  $\text{Yb}$  ( $\text{Yb}^{168}$ ,  $\text{Yb}^{170}$ ,  $\text{Yb}^{172}$ ,  $\text{Yb}^{174}$  и  $\text{Yb}^{176}$ ), которые имеют естественную распространенность 69.6%. Помимо них имеются нечетные изотопы,  $\text{Yb}^{171}$  с ядерным спином  $I = 1/2$  и  $\text{Yb}^{173}$  с  $I=5/2$ , распространенность которых 14.28% и 16.13%, соответственно. По сравнению с четными изотопами, интенсивности сверхтонких линий примерно на порядок величины слабее для  $\text{Yb}^{171}$  и



более порядка для  $\text{Yb}^{173}$ . Типичный размах сверхтонкого расщепления по полю для нечетных изотопов составляет примерно 600 Гс. Следовательно, ЭПР не должен наблюдаться в нулевых магнитных полях для одиночных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  на рабочей частоте 9.38 ГГц. Единственно разумным объяснением наблюдения эхо в нулевом магнитном поле в исследованных стеклах (имея ввиду высокую чистоту исходных компонентов стекла), при концентрациях  $\text{Yb}^{3+} \geq 3,22 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , является наличие пар или более сложных кластеров р.з.и., обладающих суммарным спином  $S > 1/2$ . Чтобы проверить это предположение, мы

провели измерения спектров ЭСЭ для образца #4 в двух различных конфигурациях микроволнового ( $B_1$ ) и внешнего ( $B_0$ ) магнитных полей,  $B_1 \parallel B_0$  и  $B_1 \perp B_0$ . Полученный спектр представлен на рис.2. Спектр ЭСЭ, полученный при конфигурации  $B_1 \parallel B_0$ , подобен спектрам ЭСЭ ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , наблюдаемых ранее в оксидных стеклах [8]. Отметим, что при параллельной конфигурации магнитных полей, магнитные дипольные переходы для крамеровских дублетов запрещены. Небольшой пик на  $g \sim 2$  в спектре можно объяснить неточностью установки параллельной конфигурации. Другой существенной особенностью этих спектров является то, что оптимум эха в конфигурации  $B_1 \parallel B_0$  достигается при большей мощности (7 дБ), чем при  $B_1 \perp B_0$ . Это можно объяснить нелинейной зависимостью расщепления уровней энергии от величины внешнего магнитного поля для пар или кластеров парамагнитных ионов. Чтобы получить количественные оценки величины “начального” расщепления в нулевом магнитном поле, было проведено моделирование спектров ЭПР для пар и кластеров, состоящих из 3 и 4 ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Вычисление проводилось в приближении точечных диполей, обменные и сверхтонкие взаимодействия не учитывались. Мы также предположили аксиальную симметрию для позиций редкоземельного иона со средним значением  $g_{\parallel} = 1$  и  $g_{\perp} = 3.3$ . Существенное “начальное” расщепление в нулевом магнитном поле было получено для кластера с числом ионов более 3 при расстоянии между ионами 3.5 – 4 Å. На рис.3 представлен результат расчета формы линии ЭПР для 4 ионов с расстоянием между ионами 3.5 Å. В расчете этого спектра



было предположено гауссово распределение для  $g$  факторов, с шириной для  $g^{\wedge} - 1$ , для  $g_{ii} - 0.5$ . Мы полагаем, что полученные результаты подтверждают предположение о наличии в исследованных стеклах кластеров р.з.и.  $\text{Yb}^{3+}$ . Кроме того, расчеты показывают, что дипольное взаимодействие пары ионов  $\text{Yb}^{3+}$  не может быть причиной наблюдаемого в эксперименте “начального” расщепления в нулевом магнитном поле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Trooper and D. C. Hanna, IEEE J. Quant. Electron., QE-33 (1997) 1049.
2. M. J. Dejneka, B. Z. Hanson, S. G. Crigler, L. A. Zenteno, J. D. Minelly, D. C. Allan, W.
3. P. Blixt, J. Nilsson, T. Carlnas and B. Jaskorzynska, IEEE Trans. Photon. Technol. Lett. 3 (1991) 996.
4. E. Delevaque, T. Georges, M. Monerie, P. Lamouler and J. -F. Bayon, IEEE Photon. Technol. Lett. 5 (1993) 73.
5. Rare-Earth doped Fiber Lasers and Amplifiers, ed. M. J. F. Digonnet (Marcel Dekker, New York, 1993) p. 659.
6. S. Sen, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 226.
7. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1. // Москва, «Мир», 652с (1972)
8. I.A.Gromov, S.B.Orlinskii, R.M.Rakhmatullin, Appl. Magn. Res. 3 (1992) 1147.

## ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЭПР ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Гусейнов Д.В., Ежевский А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: [guseinov@uic.nnov.ru](mailto:guseinov@uic.nnov.ru)

В настоящей работе изучался электронный парамагнитный резонанс дефектов структуры в кремнии – оборванных связей ( $g=2.0055$ ) в образцах поликристаллического, порошке монокристаллического кремния, и облученном ионами  $Ne^+$  слое монокристалла кремния, обогащенных изотопом  $^{28}Si$  ( $^{28}Si$  ( $99.896\pm 0.024$ )%,  $^{29}Si$  ( $0.090\pm 0.022$ )%,  $^{30}Si$  ( $0.014\pm 0.003$ )%) выращенных методом бестигельной зонной плавки. Для сравнения исследовались также образцы с природным содержанием изотопов полученных по той же технологии, а также промышленные монокристаллы выращенные по методу Чохральского марки КДБ – 2000.

С точки зрения теории ЭПР, уменьшение содержания в кремнии изотопов с массовыми числами 29 и 30 должно приводить к следующим изотопным эффектам: 1) уменьшение концентрации изотопа с ненулевым ядерным спином ( $^{29}Si$ ,  $I=1/2$ ) вызывает сужение линии поглощения, так как уменьшается суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) электронных спинов с ядерными, что в свою очередь понижает эффективность спин-спиновой релаксации через перекрывающиеся спиновые пакеты неоднородно уширенной линии, 2) изменение распределения изотопов по массе должно вызвать изменения в системе фононов и, следовательно, привести к изменению времени спин-решеточной релаксации, что также должно сказаться на ширине линии поглощения. Таким образом, ширина линии ЭПР может быть представлена как сумма:

$$\Delta B_{pp} = dB_{sh} + dB_r + dB$$

где  $\delta B_{sh}$  - вклад в ширину линии от суперсверхтонкого взаимодействия,  $\delta B_r$  - вклад от релаксационных механизмов и  $\delta B$  - определяет остальные вклады.

Экспериментально получено, что уменьшение ширины линии ЭПР в порошке моноизотопного кремния, обусловленное уменьшением вклада суперсверхтонкого взаимодействия, составляет  $\delta B_{sh}=2.5$  Гс. (рис.1.) [1].

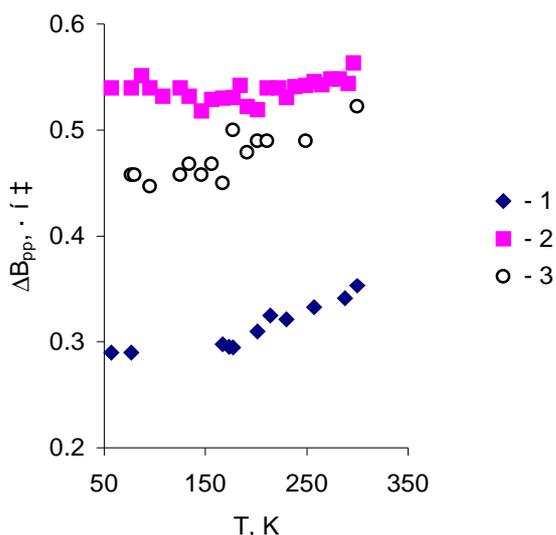


Рис. 1. Зависимость ширины линии ЭПР оборванных связей от температуры для порошка монокристаллического кремния: 1 – обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ , выращенного методом бестигельной зонной плавки; 2, – природного изотопного состава выращенного по той же технологии, что и «1»; 3 – порошка кремния природного изотопного состава марки КДБ-2000.

Разность значений  $\Delta B_{pp}$ , измеренных при температурах 300К и 77К, дает величину уширения линии ЭПР за счет механизма спин-решеточной релаксации  $\delta B_r$ . Отношение вкладов  $\delta B_r$  для кремния природного изотопного состава и обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$  составило значение  $\sim 3.3$ . Это связано с тем, что процессы спин-решеточной релаксации проходят более эффективно в образцах обогащенных изотопом 28, что связано с уменьшением рассеяния длинноволновых фононов на изотопической примеси на фоне рассеяния более коротковолновых фононов на структурных неоднородностях исследуемых образцов.

Были проведены эксперименты по насыщению линий ЭПР, позволяющие определить произведение времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации

(рис. 2.). Насыщение порошка не наблюдалось даже при температуре 77К, когда вымораживаются процессы спин-решеточной релаксации.

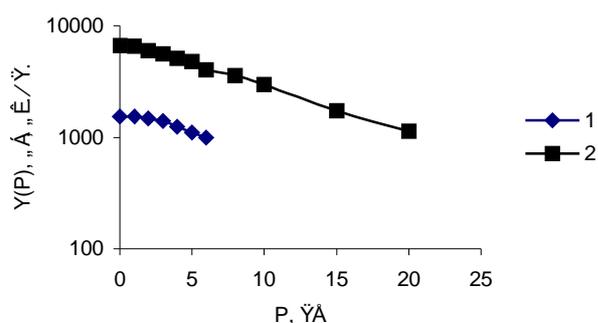


Рис.2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ мощности в резонаторе для образца кремния, облученного ионами неона ( $D=6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) – 1, и для порошка монокристаллического кремния -2 с природным изотопным составом.

Плотность спинов в облученных образцах  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а в порошке  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и процессы спин-спиновой релаксации должны проходить более эффективно именно в облученных образцах, однако эксперимент по насыщению свидетельствует об обратном. По – видимому в данном случае становятся существенными процессы спиновой релаксации внутри спинового пакета, обусловленного сверхтонким взаимодействием электронного спина с ядерными спинами лигандных атомов кремния.

Проведены также численные расчеты зависимости вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии от концентрации ядер с отличным от нуля спином, в интервале концентраций 0.06-90% (рис.3 и рис.4). Для расчета использовались константы суперсверхтонкого взаимодействия для вакансии в кремнии приведенные в работе [2]. Видно, что в интервале малых концентраций от 0.06% до 2% ширина линии возрастает линейно с увеличением концентрации магнитных ядер, а в интервале больших концентраций (>40 %) зависимость приобретает корневой характер. Полученные значения ширины линии для природной концентрации магнитных ядер (5%), хорошо согласуются с экспериментальными данными ( $\approx 3 \text{ Гс}$ ).

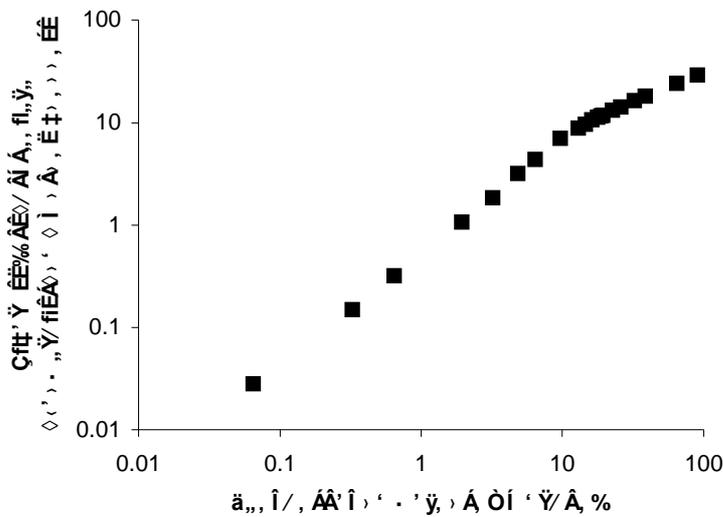


Рис. 3. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии от концентрации магнитных ядер.

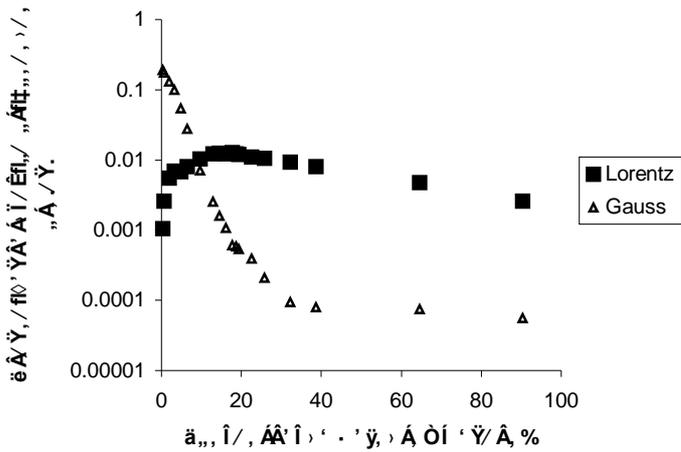


Рис.4. Среднеквадратическое отклонение расчетной кривой от линий стандартной формы Лоренца и Гаусса, в зависимости от концентрации магнитных ядер.

Как можно видеть на рис. 4., по мере увеличения концентрации магнитных ядер форма линии переходит от линии формы Лоренца к линии формы Гаусса.

Был также проведен анализ концентрационной зависимости ССТВ методом моментов. Проведя преобразования, аналогичные произведенным в [3], для получения концентрационной зависимости вклада ССТВ имеем:

$$M_2 = \frac{1}{3} I(I+1)c \sum_k A_k^2$$

$$M_4 = \frac{1}{15} I(I+1)(3I(I+1)-1)c \sum_k A_k^4 + \frac{1}{9} I^2(I+1)^2 c^2 \sum_{k \neq j} A_k^2 A_j^2$$

где  $c$ -концентрация ядер с отличным от нуля магнитным моментом,  $A_k$  – константы ССТВ. Из оценки соотношения  $M_4/M_2^2$ , характеризующего форму спектральной линии,

$$\Delta = \frac{p}{\sqrt{3}} \frac{M_2^{3/2}}{M_4^{1/2}} \propto c$$

следует, что при малых концентрациях магнитных ядер, когда можно пренебречь членом пропорциональным  $c^2$ , форма линии поглощения лоренцева и ширина линии  $\Delta$  пропорциональна концентрации. При больших концентрациях форма линии поглощения гауссова и её ширина  $\sigma$  пропорциональна корню из концентрации

$$s = M_2^{1/2} \propto \sqrt{c}$$

Таким образом, результаты численного расчета качественно согласуются с результатом, полученным путем анализа второго и четвертого моментов линии поглощения ЭПР.

Приведенную методику можно использовать для определения концентрации магнитных ядер по ширине линии, а также для определения степени локализации волновой функции парамагнитного центра, решая обратную задачу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов. “Изотопные эффекты в электронном парамагнитном резонансе кремния”. Неорганические материалы. Т.32, № 4, с. 403-408, 2002г.
2. Sprenger M. “Magnetic resonance studies on defects in silicon”. // Thesis, University of Amsterdam. 1986. 173 p. Kittel C., Abrahams E. “Dipolar broadening of magnetic resonance lines in magnetically diluted crystals”. // Phys. Rev. 1953. V. 90. No. 2. P. 238-239.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗА  
В КРИСТАЛЛЕ  $\text{BaF}_2$

Житейцев Е.Р.

КФТИ КНЦ РАН

e-mail: [evg@kfti.knc.ru](mailto:evg@kfti.knc.ru)

Методом ЭПР изучена структура центров примесного железа в кристалле  $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ . Обнаружена связь между параметрами выращивания кристаллов, количеством вводимой в расплав легирующей примеси и относительными концентрациями центров одиночных ионов железа и их димеров. Показано, что образование димеров железа является энергетически выгодным процессом. В качестве причины понижения энергии решетки рассматривается взаимодействие одиночных центров через поле ян-теллеровских деформаций.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ  $BaF_2-LaF_3$  С ПРИМЕСЬЮ  
ИОНОВ  $Yb^{3+}$  МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОГО И ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

Аминов Л.К., Абдулсабиров Р.Ю., Гафуров М.Р., Кораблева С.Л., Куркин И.Н.,  
Курзин С.П., Рахматуллин Р.М., Зиганшин А.Г.

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

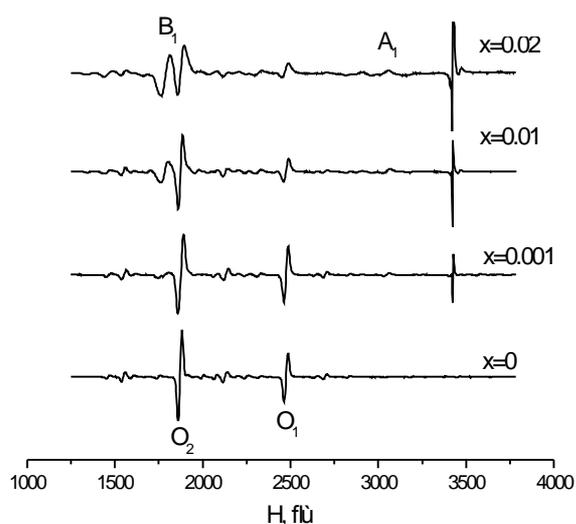
e-mail: [igor.kurkin@ksu.ru](mailto:igor.kurkin@ksu.ru)

Смешанные кристаллы с примесью редкоземельных ионов широко используются в качестве рабочих веществ устройств квантовой электроники [1]. К смешанным кристаллам относятся и фториды типа  $CaF_2(1-x)+YF_3(x)$  (или  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ ), а также  $BaF_2(1-x)+LaF_3(x)$ .

При изменении относительной концентрации компонент смеси, симметрия кристалла, очевидно, меняется. Информацию о локальной симметрии, структуре кристалла можно получить методом ЭПР. Однако работ, посвященных исследованию смешанных кристаллов таким методом сравнительно немного.

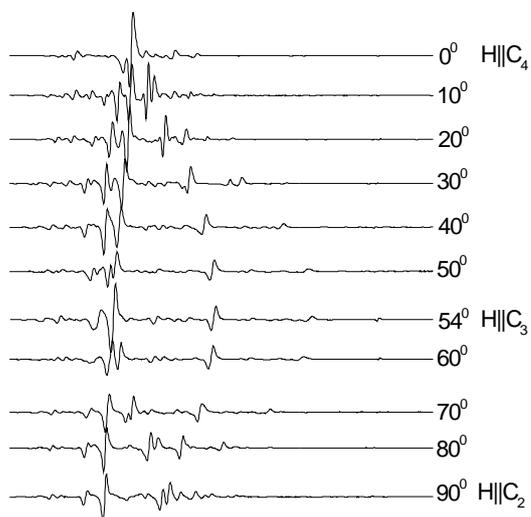
В данной работе приводятся результаты исследования смешанных кристаллов  $BaF_2(1-x)+LaF_3(x)$  с примесью ионов  $Yb^{3+}$  как стационарным методом ЭПР, так и методом электронного спинового эха на частоте  $\sim 9.5$  ГГц. Измерения стационарного ЭПР выполнялись на спектрометре ИРЭС-1003 при температуре  $\sim 15$ К, а импульсного ЭПР на изготовленной в лаборатории МРС КГУ установке электронного спинового эха. Образцы выращивались методом Бриджмена- Стокбаргера. Величины  $x$  были равны: 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05. В спектре стационарного ЭПР при  $x=0$  («чистый»  $BaF_2$ ) наблюдался только спектр тригонального центра ионов  $Yb^{3+}$  (линии  $O_1$  и  $O_2$  на рис.1). При добавлении небольшого ( $x=0.001$ ) количества  $LaF_3$  в спектре ЭПР появляются дополнительные линии, интенсивность которых увеличивается при увеличении  $x$  до 0.005 (линии  $A_1$  и  $B_1$  на рис.1). Дальнейшее увеличение  $x$  приводит к

уменьшению интенсивности как основного центра ЭПР, так и дополнительных линий. При  $x=0.05$  спектр стационарного ЭПР практически отсутствует.



**Рис.1.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в смешанных кристаллах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  +0.1%  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0; 0.001; 0.01; 0.02$ ) при ориентации магнитного поля магнитного поля  $\text{H} \parallel \text{C}_3$ . Линии  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$  соответствуют основному тригональному центру ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .  $\text{A}_1$  и  $\text{B}_1$  - наиболее интенсивные дополнительные линии, возникающие при внедрении молекул  $\text{LaF}_3$ .

Для того чтобы установить структуру центров  $\text{A}_1$  и  $\text{B}_1$ , получены предварительные результаты исследования угловой зависимости спектра ЭПР. Измерения выполнялись на образце с  $x=0.01$  в плоскости содержащей оси  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2$ . Результаты приведены на рис.2.



**Рис.2.** Угловая зависимость спектра ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в смешанных кристаллах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  +0.1%  $\text{Yb}^{3+}$   $x=0.01$ .

Установлено что линия  $\text{A}_1$  имеет сильнополевую крайность (на  $g=2.248$ ) при направлении магнитного поля вдоль оси  $\text{C}_3$  (аналогично линии  $\text{O}_1$ ). Таким образом, можно считать, что линия  $\text{A}_1$  относится к

дополнительному тригональному центру, образующегося при введении в кристалл  $\text{LaF}_3$ . Снять детально угловую зависимость не удалось из-за перекрывания линии ЭПР, однако, за линией  $A_1$  удалось проследить до углов  $\sim 30^\circ$  от направления  $C_3$ .

Что касается линии  $B_1$ , то установить локальную симметрию центра нам не удалось. Можно лишь сказать, что линию  $B_1$  нельзя отнести ни к тригональному, ни к тетрагональному центру. Т.к. кубическая симметрия исключается (т.к. имеется анизотропия  $g$ -фактора), то линию  $B_1$  следует отнести к центру ромбической симметрии. В таком случае должно быть шесть магнитно-неэквивалентных положений и при  $H||C_3$  должно наблюдаться две “строенные” линии ЭПР. Для надежной интерпретации новых центров ЭПР необходимы дополнительные исследования: тщательное измерение угловой зависимости спектров ЭПР и использование более высоких частот. Предполагаемые модели центров  $A_1$  и  $B_1$  даны на рис.3. и рис.4.

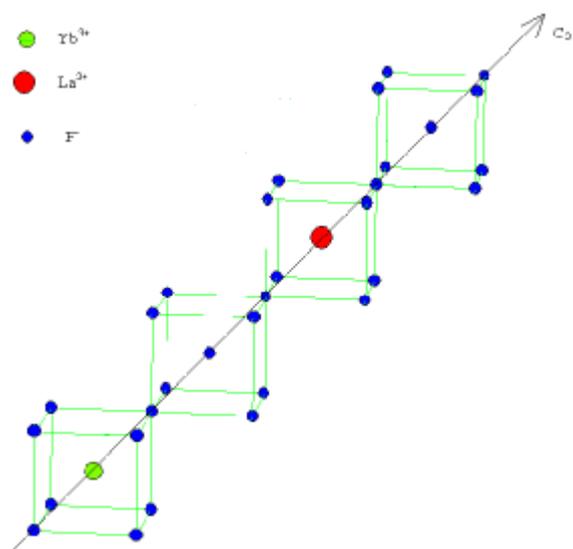


Рис. 3. Предполагаемая модель центра  $A_1$ .

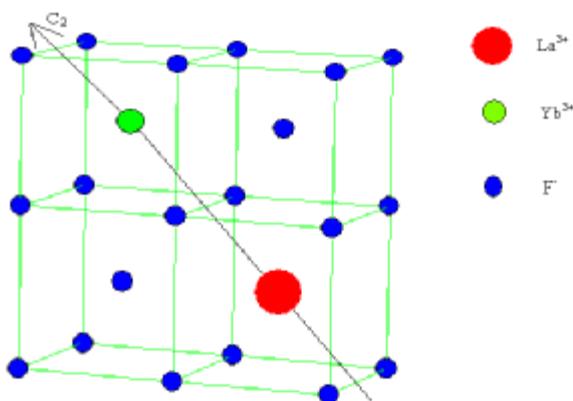
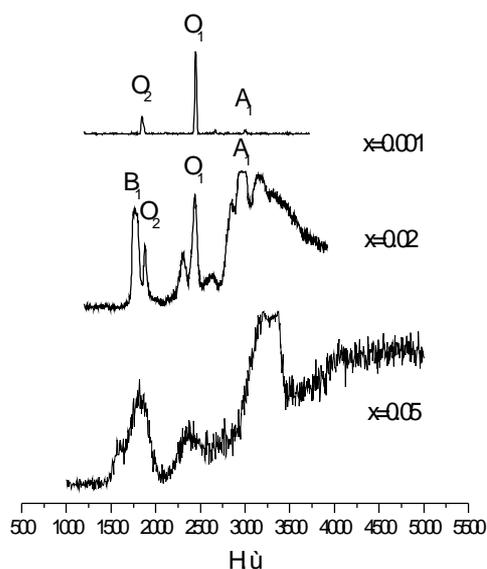


Рис. 4. Предполагаемая модель центра  $B_1$ .

Ранее нами было установлено, что при  $x > 0.005$  интенсивность всех центров (O, A, И) резко уменьшается. Можно предположить, что в смешанных кристаллах образуются кластеры редкоземельных ионов (Yb-La), что приводит к тому, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  оказываются в областях с разупорядоченной структурой ближайшего окружения и, как следствие, должны формироваться очень широкие линии ЭПР, которые не могут быть зарегистрированы стационарным методом ЭПР. Для проверки этого предположения мы выполнили измерения спектров ЭПР на образцах с  $x=0.001$ ;  $0.02$ ;  $0.05$  методом электронного спинового эха. Результаты измерений приведены на рис.5. Из рисунка видно, что при  $x=0.001$  наблюдаются только узкие сигналы ЭПР (положение которых соответствует резонансным полям спектров стационарного ЭПР), при  $x=0.02$  в магнитных полях более  $2.5$  кЭ наблюдается широкая линия ( $\Delta H \sim 1$ кЭ), а при  $x=0.05$  наблюдается еще более широкая линия ( $\Delta H \sim 2-3$ кЭ).



**Рис.5.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x=0.001$ ;  $0.02$ ;  $0.05$ ) зарегистрированный методом электронного спинового эха.  $T=4.2$  К.  $O_1$  и  $O_2$  – основной тригональный центр,  $A_1$  и  $B_1$  – дополнительные центры с упорядоченной структурой, широкие линии в магнитных полях более  $2.5$  кЭ – парамагнитные центры с разупорядоченной структурой.

### Заключение

Выполнено исследование спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в смешанных кристаллах  $\text{BaF}_2(1-x)+\text{LaF}_3(x)$  начиная с  $x=0$  до значений  $x = 0.05$ , когда спектр становится не наблюдаемым. В этом концентрационном диапазоне наблюдаются дополнительные линии, очевидно из-за различных  $\text{Yb}^{3+} - \text{La}^{3+}$  центров. Исследование

угловой зависимости спектра ЭПР на образце с  $x=0.01$  позволило установить, что линия  $A_1$  относится к центру тригональной симметрии, а линия  $B_1$  к центру ромбической симметрии. Наблюдение методом импульсного ЭПР очень широких линий при  $x=0.02$  и  $x=0.05$  можно интерпретировать наличием в смеси  $BaF_2-LaF_3$  кластеров редкоземельных ионов и, как результат, парамагнитный ион  $Yb^{3+}$  оказывается в областях с разупорядоченной структурой окружения.

Чтобы определить более точно структуру пар редкоземельных ионов при малых  $x$ , планируется выполнить ЭПР исследования смешанных кристаллов фторидов другого состава и, кроме того, предполагается использовать в качестве парамагнитного зонда другие редкоземельные ионы.

Работа выполнялась при поддержке гранта CRDF (REC-007) и Фонда НИОКР РТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

10. А.А.Каминский. Лазерные кристаллы, Наука, Москва (1975).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ЧЕРЕЗ ПОЛЕ ДЕФОРМАЦИЙ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ.

### КООПЕРАТИВНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ОРБИТ В $KCuF_3$

Игламов В.В, Ерёмин М. В.

Казанский государственный университет

e-mail: [Mikhail.Eremin@ksu.ru](mailto:Mikhail.Eremin@ksu.ru)

Как известно, в  $KCuF_3$ ,  $LaMnO_3$  и ряде других веществ экспериментально наблюдается упорядочение орбиталей. В общем случае причиной орбитального упорядочения считаются три взаимодействия: кулоновское, обменное и взаимодействие через поле деформаций. Последнее взаимодействие хорошо изучено лишь в приближении изотропной среды [1,2,3]. В реальных задачах, естественно хотелось бы как то учесть и анизотропию среды. Целью настоящей работы было получение такого выражения для энергии взаимодействия через поле деформаций в кубическом кристалле и последующем его применении для расчета упорядочения электронных орбиталей ионов  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ) в  $KCuF_3$  и  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) в  $LaMnO_3$ . В рассматриваемых ниже кристаллах температура орбитального упорядочения на порядок выше температуры Нееля, поэтому можно предположить, что роль обменного взаимодействия не определяющая.

#### Общие формулы, тензор Грина.

Энергия примесного центра, с номером  $i$  в поле деформации кристаллической решётки имеет вид [4]:

$$H_i = S_{ab}^i \nabla_b u_a,$$

где  $u_\alpha$  - компоненты вектора смещения,  $\sigma_{\alpha\beta}^i$  - компоненты тензора напряжений, создаваемого примесным центром с индексом  $i$ . В свою очередь  $u_\alpha$  выражаются через тензор Грина

$$u_a = S_{gd}^j \nabla_d G_{ag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где  $\sigma_{\gamma\delta}^j$  - компоненты тензора напряжений создаваемых примесным центром с индексом  $j$ . Тогда энергия взаимодействия примесных центров запишется так:

$$H_{ij} = S_{ab}^i S_{gd}^j \nabla_b \nabla_d G_{ag}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (1)$$

В интересующих нас кристаллах выполняются следующие неравенства между упругими постоянными  $c_{12} > c_{11} - 2c_{44} < c_{11}$ . В этом случае имеется простое аналитическое выражение для тензора Грина, полученное Лифшицем и Розенцвегом [ 5] мы перепишем его в более компактном виде

$$G_{ag}(\mathbf{r}) = A \frac{d_{ag}}{r} + \frac{1}{r^3} [Bx_a x_g + Cx_a^2 d_{ag}] + \frac{D}{r^5} [x_a^3 x_g + x_a x_g^3].$$

Здесь  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,

$$A = \frac{1}{8pc_{44}(c_{11} + 2c_{44})} \left[ c_{11} + 3c_{44} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \frac{c_{11} - c_{44}}{2c_{44}} \right],$$

$$B = \frac{c_{11} + c_{44}}{8pc_{44}(c_{11} + 2c_{44})} \left[ 1 - \frac{3(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{2c_{44}} \right],$$

$$C = -\frac{(c_{11} - c_{44})(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{16pc_{44}^2(c_{11} + 2c_{44})},$$

$$D = \frac{3(c_{11} + c_{44})(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{32pc_{44}^2(c_{11} + 2c_{44})}$$

$c_{ij}$  - упругие постоянные кубического кристалла.

После подстановки этого тензора в (1) получается следующая формула для энергии взаимодействия :

$$H(\bar{r}_{ij}) = \frac{1}{R^3} \left[ 35Ds_{ab}^i s_{gd}^j (n_a^2 + n_b^2) n_a n_b n_g n_d \right. \\ \left. + 5 \left[ 3(Bs_{ab}^i s_{gd}^j n_a n_b n_g n_d + Cn_a^2 n_b n_g) - 3Dn_a^2 n_b n_g (s_{ab}^i s_{ga}^j + s_{gb}^i s_{aa}^j + s_{aa}^i s_{gb}^j + s_{ga}^i s_{ab}^j) \right. \right. \\ \left. \left. - Dn_a^3 n_b (s_{ab}^i s_{gg}^j + s_{gb}^i s_{ag}^j + s_{ag}^i s_{gb}^j + s_{ag}^i s_{bg}^j + s_{gg}^i s_{ab}^j + s_{bg}^i s_{ag}^j) \right] \right. \\ \left. + 3 \left[ An_a n_b s_{gb}^i s_{ga}^j - 2Cn_a n_b (s_{ab}^i s_{aa}^j + s_{aa}^i s_{ab}^j) - Cn_a^2 s_{ab}^i s_{ab}^j \right. \right. \\ \left. \left. + D(2n_a n_b (s_{aa}^i s_{ba}^j + s_{ab}^i s_{bb}^j) + (n_a^2 + n_b^2)(s_{ab}^i s_{ba}^j + s_{aa}^i s_{bb}^j)) \right. \right. \\ \left. \left. - Bn_a n_b (s_{gb}^i s_{ag}^j + s_{ab}^i s_{gg}^j + s_{gg}^i s_{ab}^j + s_{ag}^i s_{gb}^j + s_{ag}^i s_{bg}^j) \right] \right. \\ \left. - As_{ab}^i s_{ab}^j + B(s_{ab}^i s_{ba}^j + s_{aa}^i s_{bb}^j) + 2Cs_{aa}^i s_{aa}^j \right], \quad (2)$$

где  $n_\alpha = x_\alpha / r$  – направляющие косинусы.

Далее отметим следующий частный случай , когда недиагональные компоненты тензора напряжений равны нулю (т.е.  $\sigma_{\alpha\beta}^i = 0$  при  $\alpha \neq \beta$ ) : В этом случае

$$H_{ij} = \frac{1}{R^3} \left\{ s_{aa}^i s_{bb}^j \left[ 35Dn_a^2 n_b^2 (n_a^2 + n_b^2) + 5(3B - 6D)n_a^2 n_b^2 \right. \right. \\ \left. \left. - 5D(n_a^4 + n_b^4) + 3(D - B)(n_a^2 + n_b^2) + B \right] \right. \\ \left. + s_{aa}^i s_{aa}^j \left[ (3A - 9B - 22D)n_a^2 - A + B + 2C \right] \right\} \quad (3)$$

### Волновая функция иона $\text{Cu}^{2+}$

Основной терм  $-2D$ . Кубическим кристаллическим полем он расщепляется на два подуровня -  $t_{2g}$  ( $|xz\rangle, |yz\rangle, |xy\rangle$ ) и  $e_g$  ( $|\theta\rangle = 3z^2-r^2, |\epsilon\rangle = x^2-y^2$ ) Основным состоянием является  $e_g$  (одна дырка). Под влиянием низкосимметричных компонент кристаллического поля (или статического эффекта Яна-Теллера) это двухкратно вырожденное состояние расщепляется. Волновую функцию нижайшего по энергии состояния принято записывать в виде:  $\psi = \sin\theta/2 |\theta\rangle + \cos\theta/2 |\epsilon\rangle$ .

### Схема расчета компонент тензора напряжений.

Далее перед тем как перейти к определению орбитального упорядочения следует найти компоненты тензора напряжений. Для этого можно воспользоваться известными выражениями в теории эффекта Яна-Теллера из [6]

$$H_v = H_v^E + H_v^T,$$

$$H_v^E = \frac{(P_q^2 + P_e^2)}{2m} + \frac{mv^2}{2}(Q_q^2 + Q_e^2) + V_E(Q_e E_e + Q_q E_q), \quad (5)$$

$$H_v^T = \frac{(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)}{2m'} + \frac{m'w'^2}{2}(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + V_T(Q_4 T_{2x} + Q_5 T_{2y} + Q_6 T_{2z}),$$

где  $Q_a$  - нормальные координаты октаэдрического комплекса,  $V_E$  и  $V_T$  - константы взаимодействия с тетрагональными и тригональными колебаниями соответственно,

$$E_e = \frac{1}{2}(3l_z^2 - 2), \quad E_q = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_x^2 - l_y^2), \quad T_{2x} = \tilde{l}_y \tilde{l}_z + \tilde{l}_z \tilde{l}_y, T_{2y} \text{ и } T_{2z} - \text{аналогично.}$$

Теперь нужно найти матричные элементы на выше приведенных волновых функциях и сравнить их с выражением для электрон-деформационного взаимодействия

$$H = \sum S_{ab} e_{ab}.$$

После чего находится выражения для компонент тензора напряжений.

### Процедура минимизация энергии взаимодействия.

Строим элементарную ячейку и рассчитываем её энергию. Предварительно следует наложить условие трансляруемости, т.е. состояния ионов лежащих на диагоналях квадрата в базовых плоскостях должны быть одинаковы. Затем проводим минимизацию энергии по параметрам волновых функций ионов меди ( $\sin\theta/2$  или  $\cos\theta/2$ ). В итоге расчетов мы нашли, что минимум энергии реализуется при упорядочении дырочных орбиталей, изображенном на рис.1: Конкретно, волновые функции ионов меди таковы:

$$\Psi_1 = \Psi_4 = 0.38|q\rangle + 0.92|e\rangle; \quad \Psi_2 = \Psi_3 = 0.92|q\rangle + 0.38|e\rangle$$

В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори взаимодействие ионов в базовых плоскостях (см.рис.1) ожидается ферромагнитным, в то время как вдоль оси  $Z$  – антиферромагнитным. В этом отношении наш вывод соответствует экспериментальным данным ( обзор по проблеме орбитального упорядочения приведен в [7]. )

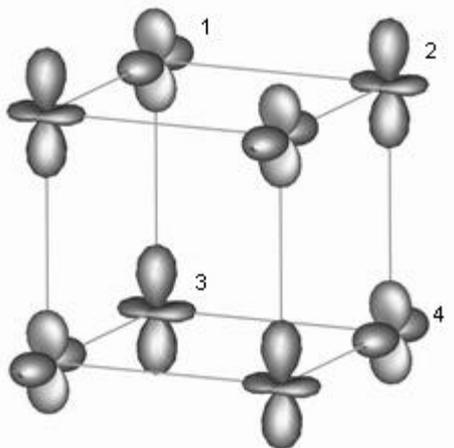


Рис.1 .Рассчитанная картина орбитального упорядочения в  $\text{KCuF}_3$ .

Важная роль взаимодействия орбитальных состояний через поле деформаций в случае  $\text{LaMnO}_3$  отмечалась в работе [8].

Данная работа выполнена при поддержке гранта Университеты России ( УРФИ-22) и гранта РФФИ, N 03-02-17430-а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аминов Л. К. , Кочелаев Б. И., ЖЭТФ,1962,**42**,1302.
2. Orbach R., Tachiki M., Phys. Rev., 1967, **158** , 524.
3. Black J.L., Halperin V. I., Phys. Rev. , 1977, **16**, 2879
4. Еремин М.В., Завидонов А.Ю., Кочелаев Б.И., ЖЭТФ,1986,**90**,537.
5. Лифшиц И. М., Розенцвейг., ЖЭТФ,1947,**17**, 783.
6. Абрагам А., Блини Б., “ЭПР переходных ионов.”, Т.2, М.: Мир, 1973
7. Кугель К.И., Хомский Д.И.,УФН ,1982, **25**,231.
8. Khomskii D.I., Kugel K. I., cond-mat/0112340, (2001).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ  
МЕРКАПТОТИАКАЛИКСАРЕНА

Батыршин Т.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова

e-mail [svsol@iopc.knc.ru](mailto:svsol@iopc.knc.ru)

Каликс[4]арены являются доступными предорганизованными макроциклическими структурами, универсальными “строительными блоками” для синтеза новых супрамолекулярных систем. Тиаликс[4]арены по своим конформационным, комплексообразующим и другим свойствам отличаются от соответствующих производных каликс[4]арена, однако в связи с отсутствием мостиковых метиленовых звеньев между ароматическими кольцами макроциклов задача установления их конформации усложняется. Установление пространственной структуры полученных в работе рецепторов осуществляется при использовании методов двумерной ЯМР спектроскопии.

МИКРОСТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПО  
ДАНЫМ МЕТОДОВ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Воронцова А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 198504,  
г.Петродворец, ул. Ботаническая 64\2.

e-mail: [voron@esr.phys.spbu.ru](mailto:voron@esr.phys.spbu.ru)

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по структуре растворов электролитов и подвижности составляющих их частиц, однако однозначное решение проблемы не найдено до сих пор. Сравнение данных, полученных разными методами показывает, что, несмотря на качественное согласие результатов, существуют значительные расхождения в количественных оценках таких важных параметров как координационные числа и коэффициенты самодиффузии ионов, времена переориентации молекул растворителя и др. Поэтому важной задачей является создание единой модели микроструктуры растворов электролитов и согласование данных, полученных при помощи различных, независимых методов. В данной работе исследуются многоатомные кислородсодержащие ионы методами ЯМР-релаксации и квантовой химии.

Процесс ядерной магнитной релаксации - это процесс установления вектора ядерной намагниченности к состоянию равновесия в статическом магнитном поле. Скорость ядерной магнитной релаксации зависит от характера взаимодействия ядерных магнитных и электрических квадрупольных моментов с флуктуирующими электромагнитными полями, существование и интенсивность которых зависит от скорости и характера теплового молекулярного движения. Таким образом, изучая процесс ядерной магнитной релаксации можно судить о внутреннем строении вещества [1]. В нашей лаборатории был разработан метод исследования микроструктуры электролита основанный на изучении зависимости скорости спин-решеточной релаксации от концентрации вещества при различных температурах [2]. Целью представляемой работы является дальнейшее развитие метода для исследования микроструктуры гидратных оболочек многоатомных ионов. Были измерены концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации в водных растворах неорганических кислот при разных температурах. Примеры

концентрационных зависимостей ортофосфорной кислоты при  $0^{\circ}\text{C}$  и  $23^{\circ}\text{C}$  приведены на рисунках 1,2.

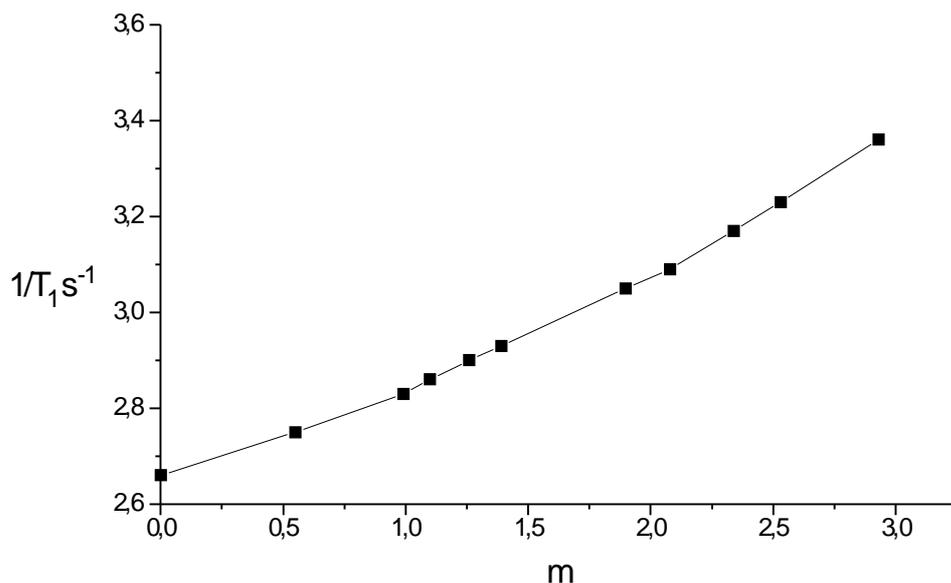


Рисунок 1. График зависимости скорости спин-решеточной релаксации от концентрации водного раствора ортофосфорной кислоты при  $23^{\circ}\text{C}$ . Сигнал ядерного магнитного резонанса регистрировался на ядрах дейтерия на частоте 14.236 МГц.

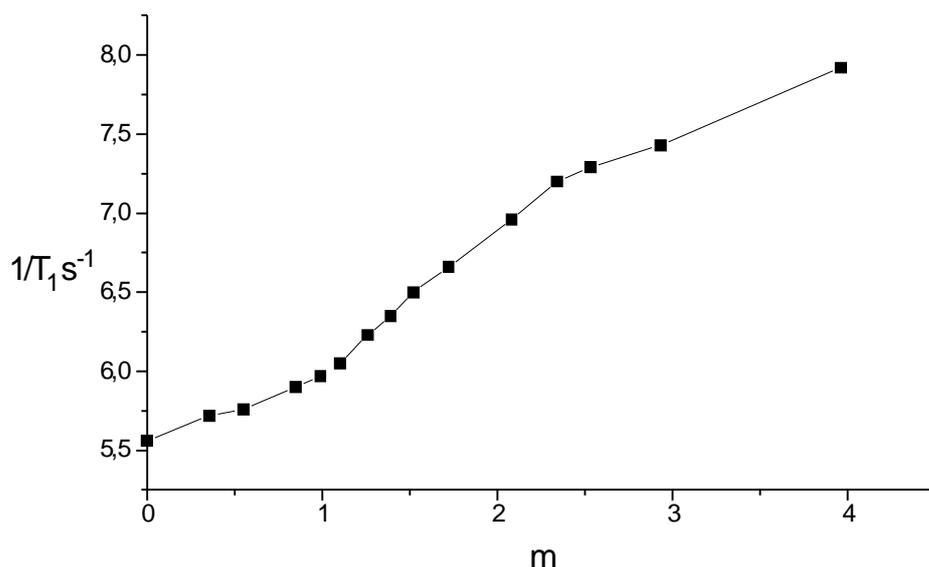


Рисунок 2. График зависимости скорости спин-решеточной релаксации от концентрации водного раствора ортофосфорной кислоты при  $0^{\circ}\text{C}$ . Сигнал ядерного магнитного резонанса регистрировался на ядрах дейтерия на частоте 14.236 МГц.

Другой метод используемый в данной работе - это метод квантовой химии [3], который дает возможность расчета распределения электронной плотности внутри иона и, следовательно, его координационных центров. Для многоэлектронных систем уравнение Шредингера решить не удастся, его упрощение задачи производится в результате принятия следующих приближений:

1. Адиабатическое приближение, при котором многоэлектронная волновая функция определяется как произведение электронной и ядерной волновой функцией.

2. Волновая функция многоэлектронной системы строится из одноэлектронных функций, каждая из которых зависит от пространственных и спиновых координат только одного электрона. Электронная волновая функция представляющая собой определенный образ расселения  $N$  электронов по  $n$  орбиталям, строится в виде слэтеровского детерминанта. Молекулярные орбитали представляют в виде линейных комбинаций из  $n$  фиксированных одноэлектронных функций, называемых базисными функциями. На практике обычно используются два типа атомных базисных функций: орбитали слэтеровского типа и атомные функции гауссова типа.

К сожалению, результаты квантово-химического расчета зависят от выбора базиса, в котором производится квантово-химический расчет. Выбор базисного набора зависит от того, какие конкретные цели ставятся перед расчетом с точки зрения количественной оценки той или иной величины. В работе использовались различные базисы с добавлением диффузионных и полярирующих функций.

В данной работе были проведены расчеты ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{D}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  методов локализованных молекулярных орбиталей. Локализованные атомные орбитали дают представление о распределении электронной плотности в направлении связи. Они строятся из канонических молекулярных орбиталей различными методами, использующими, например, энергетический критерий (величина интеграла межэлектронного отталкивания) в методе Эдмистона-Рюденаберга или критерий максимальной суммы расстояний между орбитальными центроидами в методе Бойса. В работе анализировались карты локализованных молекулярных орбиталей, вышеуказанных ионов, полученные методом Бойса. Все квантово-химические расчеты проводились при помощи программы GAMESS.

Ранее сделано предположение [4], что количество центроидов электронной оболочки около атомов кислорода соответствует координационному числу этих ионов. На данном этапе это предположение подтвердилось для ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{D}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Полученные данные о распределении электронной плотности ионов планируются

применить при создании потенциалов взаимодействия ион - молекула растворителя в методе молекулярной динамики.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 01-03-32768-а, 03-03-06509мас), Минобразования России (№ УР 01.01.070, Е02-5.0-83 и А03-2.9-518).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. В.И. Чижик Ядерная магнитная релаксация Л.,2000
- [2]. V. I. Chizhik NMR relaxation and microstructure of aqueous electrolyte solution G. Molecular Physics, 1997, Vol. 90, No. 4, 653-659
- [3]. Панин А.И. Неэмпирические квантово-химические расчеты молекул. СПб 2002г.
- [4]. V.I. Chizhik, A.V. Komolkin, A.V. Egorov, A.A. Vorontsova, Microstructure and dynamics of electrolyte solutions containing polyatomics ions by NMR relaxation and molecular dynamics simulation.-Journal of Molecular Liquids 98-99 (2002) 173-182.

## РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ С ВЫСОКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

Грунин Л. Ю.<sup>1</sup>, Bluemich В.<sup>2</sup>, Николаев И. А.<sup>1</sup>, Иванов И. А.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Марийский Государственный Технический Университет, 424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

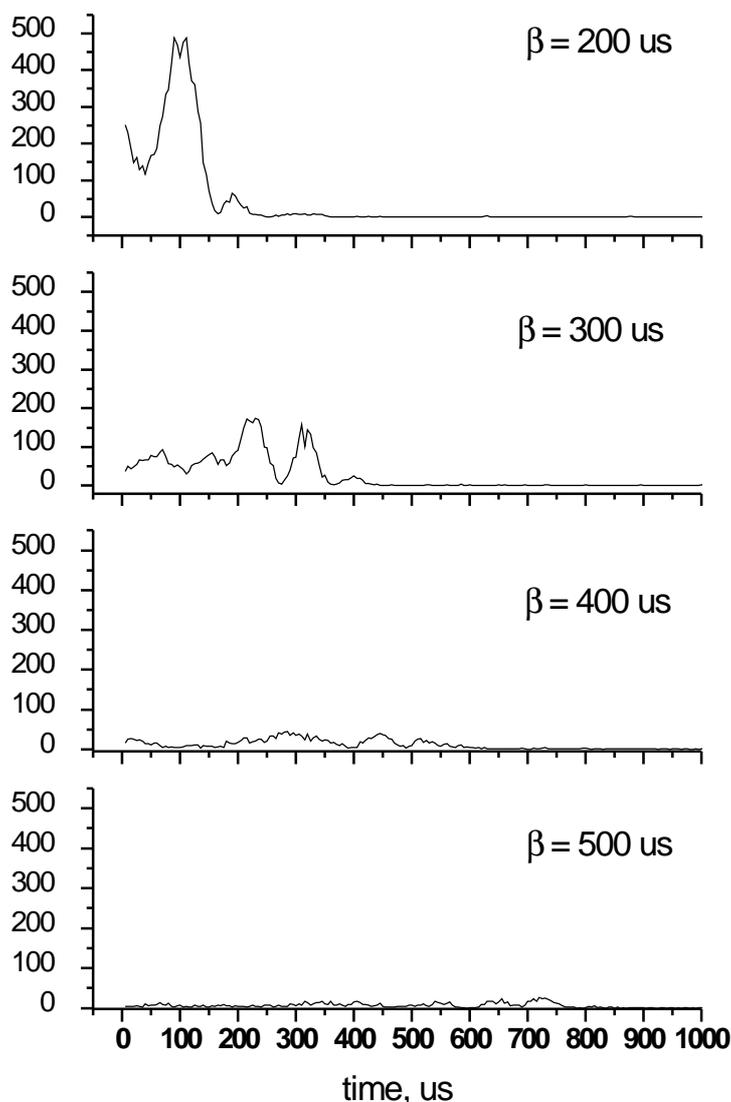
<sup>2</sup>Institute of Technical Chemistry and Macromolecular Chemistry, D-52056, Aachen

e-mail: [nmr@marstu.mari.ru](mailto:nmr@marstu.mari.ru)

Вопрос получения информации о химических сдвигах парамагнитных ядер при использовании низких частот магнитного резонанса остается актуальным на протяжении многих лет. Особенную значимость он приобретает в связи с появлением современных недорогих ЯМР-анализаторов выпуск которых начинает осваиваться отечественной промышленностью, область применения которых могла бы быть значительно расширена от релаксационных измерений до ЯМР высокого разрешения. Основным препятствием к разрешению химических сдвигов является неоднородность магнитного поля, в котором наблюдается резонанс. В представленной работе дается краткое описание метода, позволяющего снимать ЯМР спектры с разрешением до 0.5 м.д. в присутствии градиента неоднородности магнитного поля до 300 кГц/см.

Из всех существующих подходов к решению задачи восстановления информации о химических сдвигах в сильно неоднородном магнитном поле наиболее реалистичным можно считать подход, основанный на использовании так называемого нутационного эха при создании одновременно с градиентом  $B_0$  пропорционального градиента радиочастотного поля  $B_1$ . При приложении длинного импульса радиочастотного поля фазовый набег, обусловленный разностью углов поворота ядерной намагниченности, компенсирует сдвиг фаз, образованный разностью ларморовских частот. Данный подход был успешно применен на высокочастотном спектрометре ЯМР исследовательской группой под руководством А. Пайнса [1]. Однако, на реальных частотах ЯМР релаксометров (20...40 МГц,  $^1\text{H}$ ) позитивных результатов получено не было. В настоящей работе, благодаря модернизации импульсной последовательности и радиочастотной катушки датчика нам удалось получить более удовлетворительные условия для нутационного эха, что привело к разрешению спектров протонного магнитного резонанса.

Вид сигналов нутационного эха в присутствии градиента 300 КГц/см показан на рис. 1.



**Рис. 1.** Вид сигналов нутационного эха в образце толуола.

С увеличением времени воздействия  $\bullet$  - импульса, осуществляющего указанную выше фазовую компенсацию, уменьшается область, в которой градиенты постоянного и радиочастотного полей совпадают “хорошо”. В результате, эхо получается “размазанным” и отражает распределение отношения градиентов. Выбрав оптимальные условия для нутационного эха, мы в состоянии создать импульсную последовательность для стробоскопического наблюдения за его амплитудой (Рис. 2). На рис. 3 приведены спектры  $^1\text{H}$  – ЯМР этилового спирта и толуола, полученные указанным методом. Для измерения использовался ЯМР-анализатор “the minispec” фирмы Bruker. Чувствительная область сконструированного нами датчика располагалась у края магнита, где, благодаря неоднородности  $B_0$ , сигнал ССИ

полностью спадал за 80 - 100 микросекунд, и, прямое получение Фурье-спектра химически неэквивалентных протонов было в принципе невозможно.

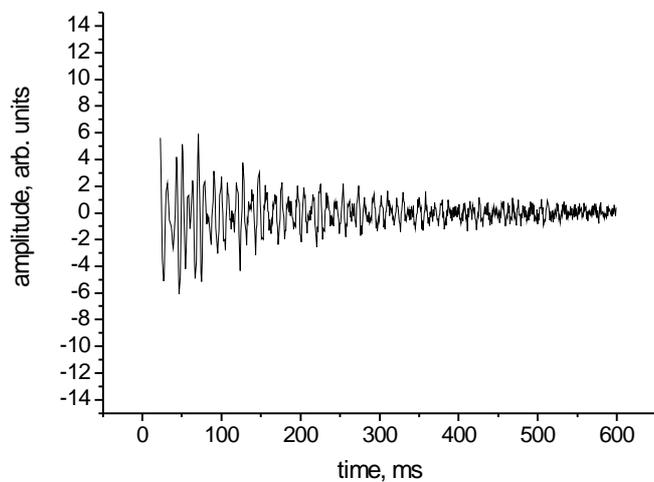


Рис.2. Спад сигналов нутационного эха в толуоле

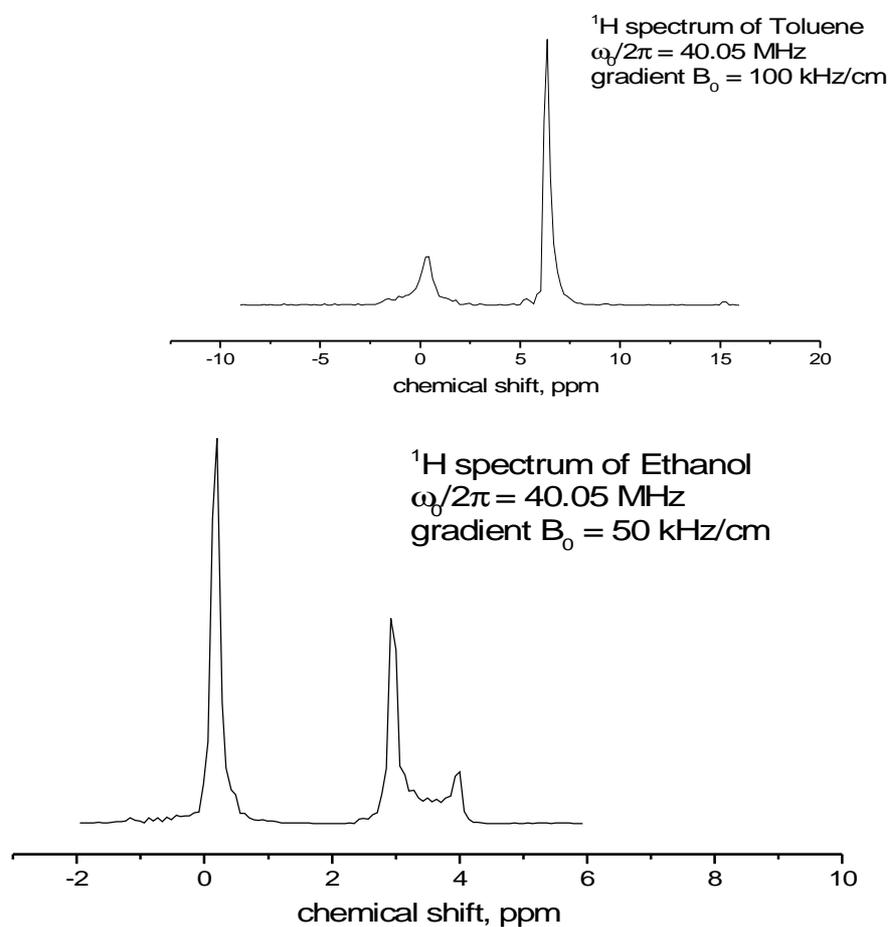


Рис. 3.  $^1\text{H}$  спектры магнитного резонанса толуола и этилового спирта

Совершенно очевидно, что данный метод измерения ЯМР-спектров может найти широкое применение как в лабораторных физико-химических исследованиях, так и в промышленном контроле.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. C.A.Meriles, D.Sakellariou, H.Heise, A.J.Moul, A.Pines // Science 293 (2001), p. 82

## ЭФФЕКТ ПЕРЕНОСА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИОПОЛИМЕРОВ.

Емельянова А.Л

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

e:mail: [vfrolov@pobox.spu.ru](mailto:vfrolov@pobox.spu.ru)

### Введение.

Данное сообщение посвящено исследованию процесса переноса ядерной намагниченности между спинами ядер в системах биополимер - вода. Актуальность проблемы определяется тем, что в живом организме молекулы белка и другие макромолекулы функционируют всегда в окружении молекул воды, поэтому изучение водных растворов биополимеров может способствовать улучшению понимания механизмов их функционирования. Поскольку процесс переноса ядерной намагниченности между ядерными системами макромолекул и воды определяется межмолекулярными взаимодействиями, исследование этого явления может дать дополнительную информацию о подобного рода взаимодействиях. Водные растворы биологических молекул представляют собой удобный объект для исследования методами протонного магнитного резонанса в слабом магнитном поле, так как они не предъявляют высоких требований к чувствительности и относительной разрешающей способности аппаратуры, кроме того, такие растворы являются удобным объектом, в которых может существовать протон-протонный перенос намагниченности между полимером и водой, так как протоны имеются как в полимерах, так и в растворителе.

Важную роль в биологических процессах играют такие биополимеры, как белки и полисахариды. Явление переноса намагниченности проявляется наиболее сильно в коллагеновых белках [1] и практически во всех полисахаридах.

В качестве упрощенной модели, описывающей перенос намагниченности, можно рассматривать систему биополимер – вода как двухфазную (фаза протонов макромолекулы и фаза протонов воды). Каждая из фаз вносит свой вклад в сигнал свободной индукции. Протоны макромолекул дают вклад в сигнал, подобный вкладу от твердых тел с большим значением скорости поперечной релаксации. Сигнал от воды имеет существенно меньшую скорость поперечной релаксации. Процессы установления намагниченности протонов макромолекулярной фазы будут идти за счет

внутримолекулярных процессов переноса намагниченности и спиновой диффузии. Перенос намагниченности между двумя фазами будет иметь место лишь в том случае, если протоны будут находиться достаточно близко к друг другу. Тогда диполь-дипольное магнитное взаимодействие делает возможным одновременные переориентации спинов, которые приводят к обмену ядерной намагниченностью между двумя фазами.

Существуют различные экспериментальные методы исследования переноса намагниченности в указанных выше системах[2]. В нашем исследовании применялся, так называемый метод внерезонансного насыщения. Это косвенный метод получения информации о переносе намагниченности от подсистемы спинов протонов макромолекул к протонам гидратированной воды путем регистрации сигнала спада свободной индукции лишь от воды. Процесс переноса намагниченности проходит следующие этапы:

1. Под воздействием насыщающей последовательности, состоящей из определенного числа РЧ-импульсов, происходит насыщение протонов макромолекул в узкой спектральной области вдали от резонанса воды.
2. Насыщение передается остальным протонам макромолекулы за счет спиновой диффузии.
3. От протонов макромолекулы насыщение передается через диполь – дипольное взаимодействие протонам воды, которые находятся в непосредственной близости к макромолекулам (так называемая связанная вода)
4. Насыщение от связанной воды передается за счет химического обмена к свободным молекулам воды.

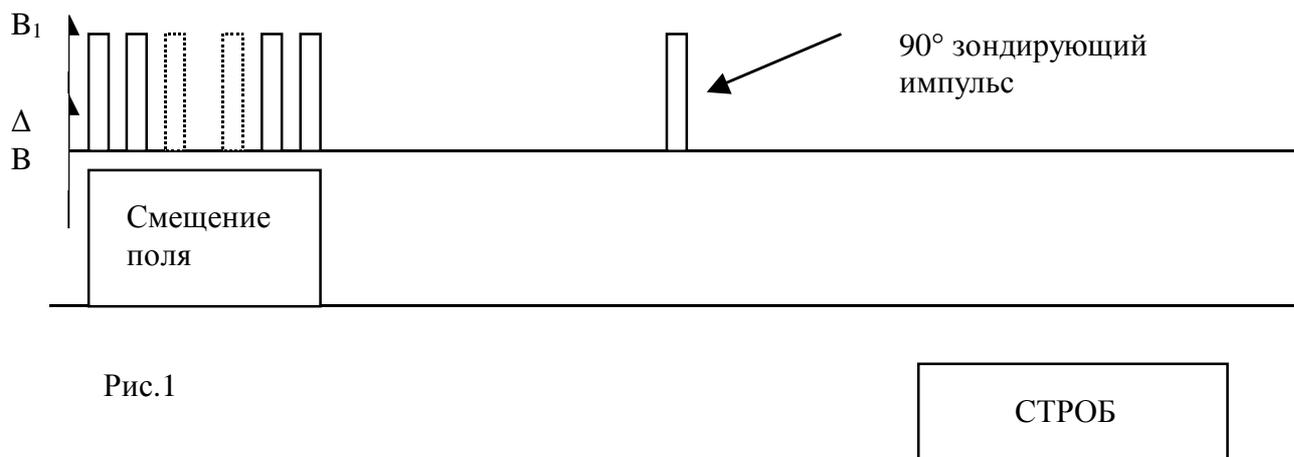
Таким образом, насыщение распространяется на весь объем образца, что проявляется в уменьшении сигнала ЯМР от водного раствора макромолекул по сравнению с сигналом ЯМР от чистой воды.

#### Экспериментальный метод.

Насыщение достигается серией РЧ-импульсов ( $V_1$ , рис 1), после паузы, необходимой для того, чтобы успели произойти процессы переноса намагниченности и для затухания переходных процессов, подается  $90^\circ$  зондирующий импульс (рис 1). На время действия серии насыщающих импульсов включается смещение поля обеспечивающее насыщение именно внерезонансных протонов макромолекул и не затрагивающее протоны воды. После действия серии насыщающих РЧ - импульсов смещение поля выключается, так как наблюдать сигнал мы должны на частоте

резонанса протонов воды («строб» на рис.1).

Таким образом, временная диаграмма импульсов необходимых для нашего эксперимента выглядит следующим образом:



В результате эксперимента получены зависимости интенсивности сигнала протонного резонанса воды от расстройки, вызываемая смещением поля, в присутствии насыщения и без него.

Результаты эксперимента.

Мерой эффекта переноса намагниченности  $A$  (выраженную в процентах) является величина

$$A = (1 - S_2 / S_1) \cdot 100 \%,$$

где  $S_1$  – сигнал без действия насыщающей последовательности,  $S_2$  – сигнал с насыщающей последовательностью.

На рисунке 2 представлены графики зависимостей величины эффекта переноса намагниченности  $A$  от расстройки для геля агарозы .

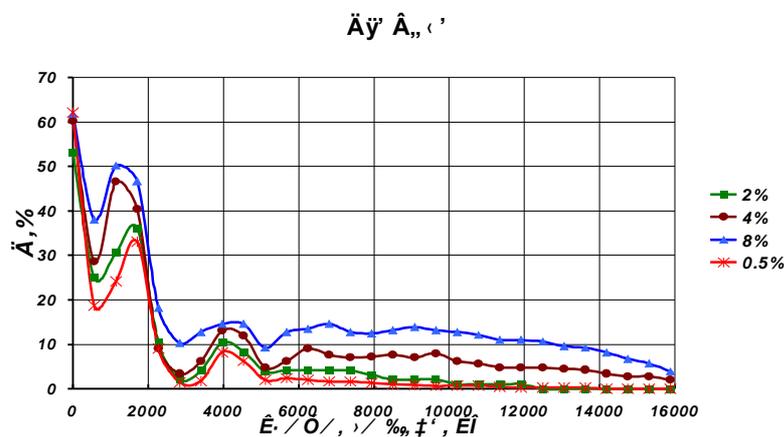


Рис 2.

Полученные зависимости подтверждают существование эффекта переноса ядерной намагниченности в системах полимер – вода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koenig, S. H. and Brown, R.D.(1990) Field – cycled relaxometry of protein solution and tissue, *Prog.NMR Spectr.*22,487-568.
2. Edzes, H.T. and Samulski, E.T. (1978) The measurement of cross – relaxation effects in proton NMR spin – lattice relaxation of water in biological systems, *J.Magn.Res.*31,207 – 229.

## ИЗУЧЕНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ МЕТОДОМ МАРИ-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В. Кальнеус, Д.В. Стась, Ю.Н. Молин

Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
Новосибирск, 630090, Институтская, 3

e-mail: [kalneus@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:kalneus@ns.kinetics.nsc.ru)

### Введение

Известно, что слабые магнитные поля могут влиять на протекание химических реакций, идущих через стадию образования спин-коррелированной радикальной пары. При этом в нулевых полях теоретически могут быть получены сколь угодно узкие линии МАРИ - резонансные особенности на кривой магнитного эффекта (зависимости интенсивности рекомбинационной флюоресценции облучаемого образца от внешнего магнитного поля). В реальном эксперименте ограничением является время жизни спин-коррелированного состояния пары. Для получения линии шириной в 1 Гс время жизни должно составлять порядка 100 нс.

Одним из факторов укорочения времени жизни спин-коррелированного состояния является химический распад и внутренняя парамагнитная релаксация партнеров пары. В данной работе проводился поиск достаточно стабильного и медленно релаксирующего катион-радикального партнера. С этой целью методом МАРИ спектроскопии были изучены растворы  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  М бензола и его метильных производных (толуол, *орто*- и *пара*-ксилол, мезитилен, дурол, пента- и гексаметилбензол) в циклогексане при комнатной температуре.

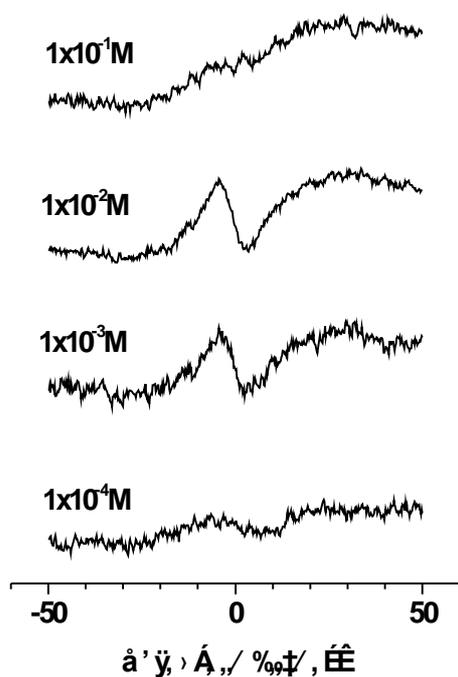
Выбор циклогексана в качестве растворителя был продиктован сверхдиффузионной подвижностью его катион радикала, что позволило уменьшить концентрацию исследуемых веществ и тем самым уменьшить роль диффузионно контролируемых процессов перезарядки. В качестве катион-радикалов был выбран ряд веществ с систематическим изменением внутренней структуры при схожих остальных параметрах. В качестве акцепторов электронов и люминофора был использован *пара*-

терфенил- $d_{14}$  в концентрации  $10^{-4}$  М. Параметры СТВ радикалов используемых веществ приведены в табл. 1. Экспериментально записывались линии в виде первой производной интенсивности рекомбинационной флюоресценции от магнитного поля вблизи нулевого поля [1].

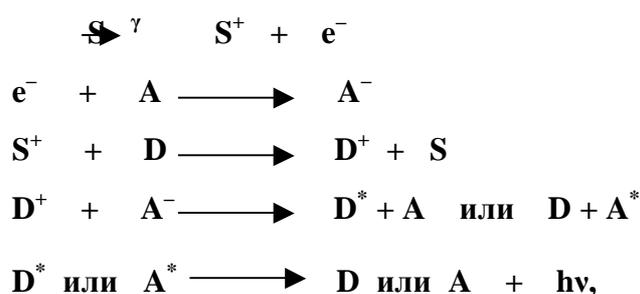
### Эксперимент и обсуждение.

**Таблица 1. СТВ параметры ион-радикалов используемых веществ [2].**

ион-радикал акцептора	константы СТВ, Гс
бензол <sup>+</sup>	6H = 3.75
толуол <sup>+</sup>	3H(CH <sub>3</sub> ) = 20.0 4H = 12.5
п-ксилол <sup>+</sup>	6H(CH <sub>3</sub> ) = 18.3 4H = 3.0
мезитилен <sup>+</sup>	---
Дурол <sup>+</sup>	12H(CH <sub>3</sub> ) = 11.5
Пентаметилбензол <sup>+</sup>	12H(CH <sub>3</sub> ) = 10.05 3H(CH <sub>3</sub> ) = 0.3 H = 0.3
Гексаметилбензол <sup>+</sup>	18H = 6.45
паратерфенил <sup>-</sup>	4H = 1.61 4H = 0.46 2H = 2.47 4H = 1.2



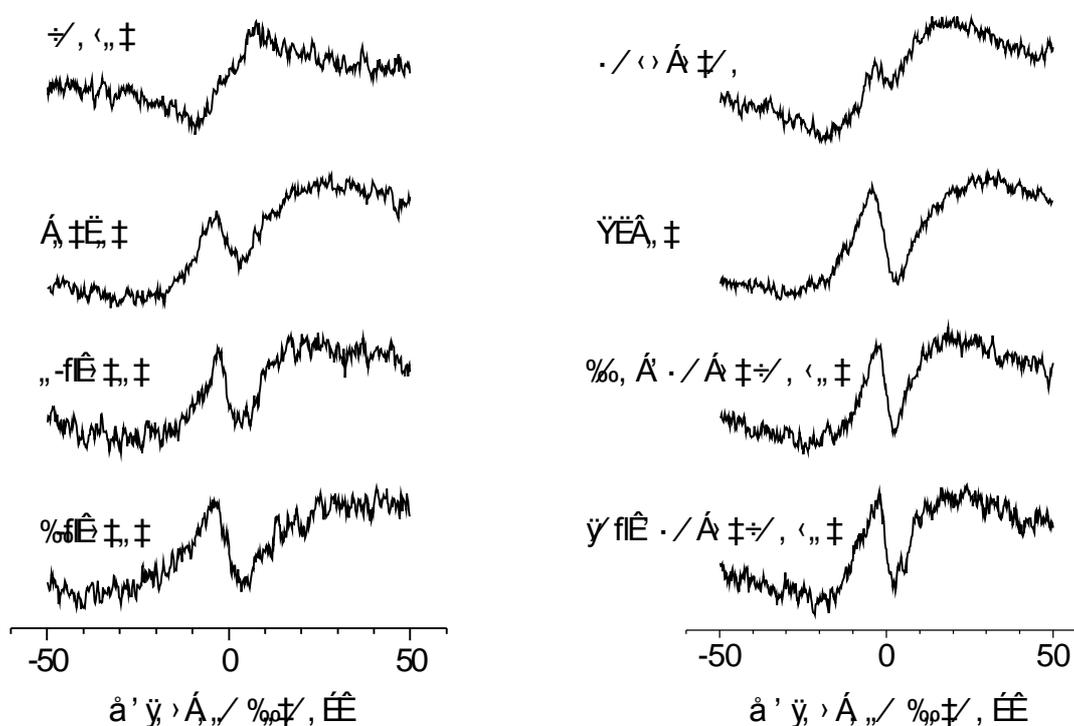
### Схема радиационно-химических процессов изучаемых алкановых растворов



где S - молекула растворителя, A и D - акцепторы отрицательного и положительного зарядов соответственно.

Рис. 1. Спектры растворов дурола в циклогексане в зависимости от концентрации.

Для всех изучавшихся веществ были сняты МАРИ спектры в зависимости от концентрации в диапазоне  $1 \times 10^{-4}$  М -  $1 \times 10^{-1}$  М. Типичное поведение спектров при этом представлено для дуrola на Рис. 1. Рабочей областью концентраций является диапазон от  $1 \times 10^{-3}$  М до  $1 \times 10^{-2}$  М. При более низких концентрациях катион-радикалов сигнал еще слишком мал для уверенной регистрации, а при более высоких концентрациях – линия МАРИ, как правило, существенно уширяется из-за ион-молекулярной перезарядки вплоть до полного ее исчезновения.



**Рис. 2. Спектры метилзамещенных бензолов в циклогексане при концентрации растворов  $1 \times 10^{-2}$  М.**

На Рис. 2 представлены типичные МАРИ спектры для всего ряда метилзамещенных бензолов. Для катион-радикалов бензола и мезитилена это первое экспериментальное наблюдение в алкановом растворе. Ранее попытки зафиксировать их магниторезонансными методами были безуспешными [3], что объяснялось их высокой

симметрией и связанной с этим Ян-Теллеровской релаксацией. Наиболее узкая ( $\sim 4$  Гс) линия была зарегистрирована для пентаметилбензола при концентрации  $5 \times 10^{-3}$  М. МАРИ линия в бензольном спектре отсутствует, что является единственным исключением из всего ряда исследуемых веществ. Для объяснения этого обстоятельства были проведены эксперименты с заменой бензола и толуола на их дейтерированные аналоги – Рис. 3. Ширина линии магнитного эффекта для дейтеробензола уменьшается и качественно согласуется с расчетной (наблюдаемая ширина магнитного эффекта для раствора бензола  $\sim 20$  Гс, для дейтеробензола  $\sim 8$  Гс), что позволяет говорить о наблюдении магнитного эффекта именно с участием катион-радикалов бензола. В спектре дейтеротолуола отсутствует МАРИ линия, т.к. второй момент спектра ЭПР и катион и анион радикалов в этом случае малы ( $\Delta$  для толуола- $d_8$  равна 7.6 Гс, а для дейтеропаратерфенила – 0.96 Гс). Это объясняет отсутствие МАРИ линии для бензола ( $\Delta = 6.5$  Гс).

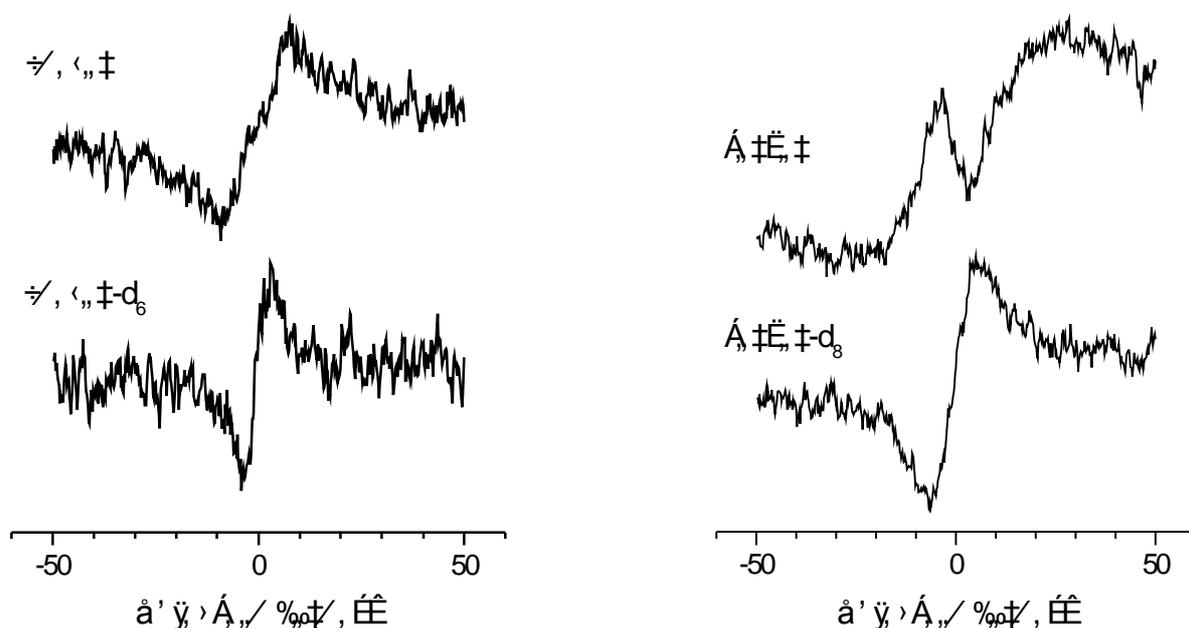


Рис. 3. Сравнительные МАРИ спектры для растворов бензола и толуола в циклогексане и их дейтерированных аналогов при концентрациях  $1 \times 10^{-2}$  М.

## Выводы

Методом МАРИ спектроскопии изучены катион-радикалы бензола и его метильных производных в циклогексане. Во всех изученных системах наблюдался магнитный эффект, ширина которого позволяет идентифицировать катион-радикал соответствующего акцептора. Для катион-радикалов бензола и мезитилена это первое экспериментальное наблюдение в алкановом растворе.

Для всех изученных акцепторов кроме бензола на кривой магнитного эффекта уверенно наблюдалась МАРИ линия в нулевом поле шириной 4-15 Гс. Наиболее узкая линия (~4 Гс) была получена для пентаметилбензола. Оптимальная концентрация акцепторов для наблюдения МАРИ линии оказалась равной  $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$  М.

Установлено, что отсутствие МАРИ линии для бензола связано с относительно малой величиной второго момента спектра ЭПР его катион-радикала. Влияние величины второго момента было показано сравнением МАРИ спектров толуола и толуола- $d_8$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 03-03-32331, и Минвуза, проект E02-5.0-49.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sviridenko F.B., Stass D.V., Molin Yu.N. - Molec. Phys., 101 (2003), 1839.
2. Dessau R.M., Shin C., Heiba E.I. Oxidation by metal salts. VI. – J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970), 412.
3. Григорянц В.М., Анисимов О.А., Молин Ю.Н. - ЖСХ, 23 (1982), 4.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ТРИГЛИЦИНА ОПРЕДЕЛЕННОЕ АНАЛИЗОМ  
НАБЛЮДАЕМЫХ КОНСТАНТ ДИПОЛЬ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Клочков А.В., Хайрутдинов Б.И., Тагиров М.С., Клочков В.В.

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [vladimir.klochkov@ksu.ru](mailto:vladimir.klochkov@ksu.ru)

Исследование конформаций олигопептидов и, в частности, трипептидов важно во многих отношениях. Прежде всего, олигопептиды можно рассматривать в качестве структурных блоков и знание их строения может быть использовано для предсказания конфигурации цепей полипептидов и дизайна протеинов de novo [1].

Традиционно изучение строения небольших органических соединений в растворах основано как на данных одномерной ЯМР спектроскопии, так и на использовании современных приемов в ЯМР спектроскопии, таких как динамический ЯМР [2], и двумерная ЯМР (COSY и NOESY модификации) спектроскопия [3,4]. Увеличение числа атомов в молекуле приводит к тому, что данные, получаемые методом ЯМР спектроскопии, не позволяют адекватно описать строение органических соединений в растворах. В публикации демонстрируется приложение подхода, основанного на анализе величин констант остаточного диполь-дипольного взаимодействия между магнитными ядрами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , к определению конформации триглицина, частично ориентированного в лиотропной среде.

С недавних пор этот подход активно используется при исследованиях методом ЯМР биохимических объектов, попадающих под условие медленного движения ( $\omega_0 * \tau_c \gg 1$ ,  $\tau_c$  - время корреляции,  $\omega_0$  - угловая скорость прецессии магнитных ядер) [5,6], что позволяет независимо судить о пространственном строении этих соединений. Приложения подобного приема к определению конформаций относительно небольших соединений ( $\omega_0 * \tau_c \ll 1$ ), в литературе не описаны, что подтверждается анализом информации, приведенной в обзорных работах [6,7]. Значимость самого подхода возрастает, если учесть, что применение вышеназванного метода двумерной NOESY ЯМР спектроскопии к относительно малым молекулам не всегда эффективно [3,4].

Известно, что в растворах диполь-дипольное взаимодействие между магнитными ядрами внутри молекулы полностью усредняется, как следствие хаотичного движения молекул. Если же молекулярная система растворена в лиотропной жидкокристаллической системе [5], то, вследствие соударения о магнитно-ориентированные молекулярные образования, поступательное и вращательное движение молекул перестает быть изотропным. Эта анизотропия приводит к тому, что диполь-дипольные взаимодействия между магнитными ядрами проявляются в ЯМР спектрах как остаточные константы диполь-дипольного взаимодействия [5,6]. Регистрируемая константа диполь-дипольного взаимодействия  $D_{IJ(\theta,\phi)}$  между двумя ядрами I и J, в этом случае, может быть выражена следующим образом [6]:

$$D_{IJ(\theta,\phi)} = D_a^{IJ} \{ (3\cos^2 \theta - 1) + 3/2 R \sin^2 \theta \cos 2\phi \} \quad (1),$$

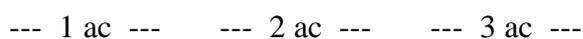
где

$$D_a^{IJ} = - (\mu_0 h / 16\pi^3) S \gamma_I \gamma_J \{ r_{IJ}^{-3} \} A_a \quad (2).$$

Здесь  $A_a = A_{zz} - (A_{xx} + A_{yy}) / 2$  - аксиальная компонента молекулярного тензора  $A$ , характеризующего преимущественное пространственное расположение молекулы относительно внешнего магнитного поля;  $R = (A_{xx} - A_{yy}) / A_{zz}$  ромбическая компонента;  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$  и  $A_{zz}$  - проекции молекулярного тензора  $A$ ;  $\theta$  и  $\phi$  - полярные координаты меж ядерного вектора (I и J ядра), связывающие главные оси молекулярного тензора и направление внешнего магнитного поля;  $S$  - параметр порядка, описывающий динамическую подвижность меж ядерного вектора;  $\gamma_I$  и  $\gamma_J$  - гироманнитные отношения ядер I и J;  $r_{IJ}$  - расстояние между магнитными ядрами.

Нематические фазы, ориентирующие биохимические объекты в магнитном поле, могут быть созданы на основе бромид n-цетил-n,n,n-триметиламмония, хлорид или бромид цетилпиридиния и n-гексанола; n-алкил-поли(этилен)гликолей и нормальных спиртов в воде. При некоторых условиях эти системы формируют ламеллярные жидкокристаллические фазы, обозначаемые как L, в которых плоскости молекулярных образований ориентированы в магнитном поле [6].

Описанный подход [5,6] использован при определении пространственной структуры триглицина в растворе, интерес к исследованию которого (и его производных) методом ЯМР не иссякает на протяжении трех десятилетий [8]:



Регистрация ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.43 МГц) спектров триглицина в изотропном растворителе и лиотропной жидкокристаллической смеси проводилась на ЯМР спектрометре "Unity-300" фирмы "Varian". При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  применялись  $20^\circ - 30^\circ$  импульсы и использовалась (или не использовалась) широкополосная развязка от протонов. Образцы представляли собой растворы соединений в соответствующих средах, концентрации веществ 5 - 10 % (весовых). Для определения остаточных констант диполь-дипольного взаимодействия между магнитными ядрами в триглицине использовалась смесь бромид цетилпиридиния в воде (5.5 % весовых) [9]; молярное отношение ( $\tau$ ) бромид цетилпиридиния к n-гексанолу было равно 0.203 при содержании 30 мМ соли NaBr в воде. Существование ламеллярной L -фазы подтверждалось наблюдением квадрупольного расщепления  $^2\text{H}$  ЯМР сигнала воды ( $\text{D}_2\text{O}$ ), входящей в состав жидкокристаллической системы [5].

ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр триглицина, растворенного в  $\text{D}_2\text{O}$ , состоит из шести сигналов, химические сдвиги ( $\delta_{\text{C}}$ ) которых сведены в Таблице. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сделано в соответствии с литературными данными [10].

Таблица. Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомов углерода ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д., относительно ТМС) и значения прямых КССВ ( $^1J_{\text{CH}}$ , Гц, нижняя строка) для триглицина, растворенного в изотропном растворителе и в лиотропной жидкокристаллической среде.

Среда	1 ac		2 ac		3 ac	
	C=O;	CH <sub>2</sub>	C=O;	CH <sub>2</sub>	C=O;	CH <sub>2</sub>
$\text{D}_2\text{O}$	167.7;	40.4	170.8;	42.2	176.4;	42.9
		144.2		140.4		139.4
БЦП + n-гексанол + NaBr + $\text{D}_2\text{O}$	167.7;	40.5	170.8;	42.4	176.4;	43.2
		142.2; 142.0		124.5; 124.1		133.4; 132.4

ЯМР спектроскопия позволяет описать пространственное строение триглицина в терминах расположения глициновых фрагментов относительно связей  $-\text{C}(\text{O}) - \text{NH} -$ , поскольку вращение вокруг этих связей сопряжено с преодолением высокого барьера (75-80 кДж/моль [1]), что позволяет в шкале ЯМР наблюдать "вымороженные" спектры транс и цис (ориентация  $\text{C}(\text{O})$  и  $\text{NH}$  связей) конформеров, как это наблюдается для фенил замещенных триглицинол [8]. Поскольку для исследуемого соединения наблюдается лишь индивидуальный ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр в воде, можно сделать вывод, что

триглицин, по данным ЯМР спектроскопии, существует в растворе в виде одного из четырех конформеров: транс-транс, транс-цис, цис-транс или цис-цис.

Для выяснения пространственного строения триглицина были рассмотрены взаимодействия между ядрами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , разделенные одной химической связью, в молекуле, растворенной в изотропном растворителе и лиотропной среде. В Таблице приведены величины прямых констант спин-спинового взаимодействия ( $^1J_{\text{CH}}$ ) для триглицина, полученных методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии в условиях отсутствия радиочастотной развязки от протонов. Константы диполь-дипольного взаимодействия ( $^1D_{\text{CH}}$ ) определенные из разницы наблюдаемой КССВ ( $^1J_{\text{CH}} + ^1D_{\text{CH}}$ ) [6] для магнитных ядер молекул, растворенных в лиотропной среде и изотропном растворителе, оказались следующими: 1 ас -  $^1D_{\text{CHA}} = -2.0$  Гц,  $^1D_{\text{CHB}} = -2.2$  Гц; 2 ас -  $^1D_{\text{CHA}} = -15.9$  Гц,  $^1D_{\text{CHB}} = -16.3$  Гц; 3 ас -  $^1D_{\text{CHA}} = -6.0$  Гц,  $^1D_{\text{CHB}} = -7.0$  Гц.

Анализ полученных констант диполь-дипольного взаимодействия ( $^1D_{\text{CH}}$ ) проводили по программе MODULE [11]. Программа позволяет, исходя из соотношения (1), связывать значения наблюдаемых констант и расположение меж ядерного вектора относительно внешнего магнитного поля в рамках известной конформации исследуемой молекулы. Критерием соответствия рассчитанной структуры реальной является линейная корреляция между наблюдаемыми и рассчитанными значениями констант диполь-дипольного взаимодействия.

Использование, в качестве исходных данных для программы MODULE координат атомов триглицина в конформации цис – транс (Схема 1), полученных в результате расчета по программе МОРАС 93 (метод РМ 3), и экспериментальных значений диполь-дипольных констант показало отсутствие корреляции между наблюдаемыми и рассчитанными значениями констант.

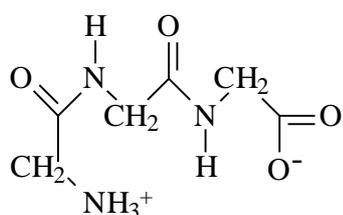


Схема 1

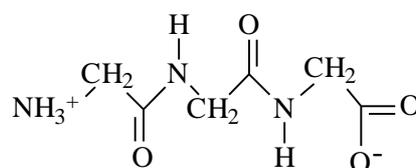


Схема 2

Изменение исходной конформации, путем поворота отдельных фрагментов относительно других, позволило выбрать единственную структуру (транс-транс) (Схема 2), для которой наблюдалось полное соответствие между константами диполь-дипольного взаимодействия (Рисунок). В этом случае параметры аксиальной и ромбической компонент молекулярного тензора равны  $A_a = 14.26$  и  $A_r = 8.25$ .

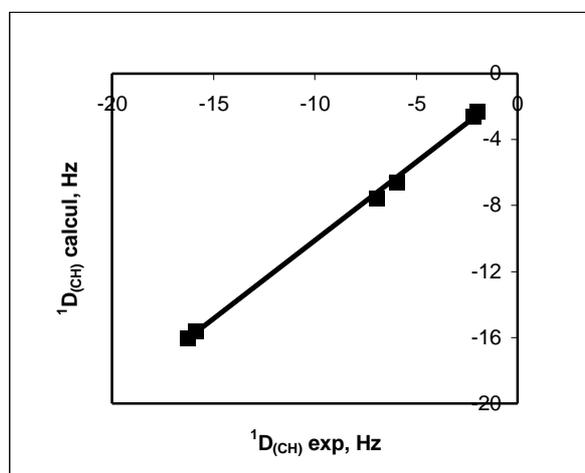


Рисунок. Зависимость между наблюдаемыми константами диполь-дипольного взаимодействия ( $^1D_{CH}$ ) для триглицина, растворенного в лиотропной среде, и рассчитанными значениями соответствующих констант в конформации транс-транс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-03-33112 а) и поддержке совместной программы CRDF и Министерства образования РФ (REC-007).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anishetty S., Pennathur G. // BMC Structural Biology. 2002. Vol. 2. P. 1472-6807.
- [2] Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / Eds. Jackman L.M., Cotton F.A. N.Y., San Francisco, London: Acad. Press, 1975. 660 p.
- [3] Ernst R.R., Bodenhausen B., Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford: Oxford University Press, 1987. 610 p.
- [4] Van der Ven, Frank J.M. Multidimensional NMR in liquids: basic principles and experimental methods. N-Y; Toronto: Wiley-VCH, 1995. 399 p.
- [5] Tjandra N.; Bax A. // Science. 1997. Vol. 278. P. 1111-1114.
- [6] E.Alba, N.Tjandra. // Progress in NMR Spectroscopy. 2002. Vol. 40. P. 175-197.
- [7] Шахатуни А.А., Шахатуни А.Г. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С 1132-1172.
- [8] Bradley E.K., Kerr J.M., Richter L.S., Figliozzi G.M., Goff D.A., Zuckermann R.N., Spellmeyer D.C., Blaney J.M.// Molecular Diversity. 1997. Vol. 3. P. 1-15.
- [9] Barrientos, L. G.; Dolan, C.; Gronenborn, A. M. // J. Biomol. NMR. 2000. Vol. 16. P. 329-337.
- [10] Wuthrich K. NMR of Proteins and Nucleic Acids. . N-Y: Wiley-VCH, 1986. 392 p.
- [11] Dosset P., Hus J.-C., Blackledge M. // J. Biomol. NMR. 2001. Vol. 20. P. 223-233.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Козлов А. В.<sup>+</sup>, Галиуллина Л. Ф.<sup>+</sup>, Еникеев К. М.<sup>\*</sup>, Аганов А. В.<sup>+</sup>, Латыпов Ш. К.<sup>\*</sup>,

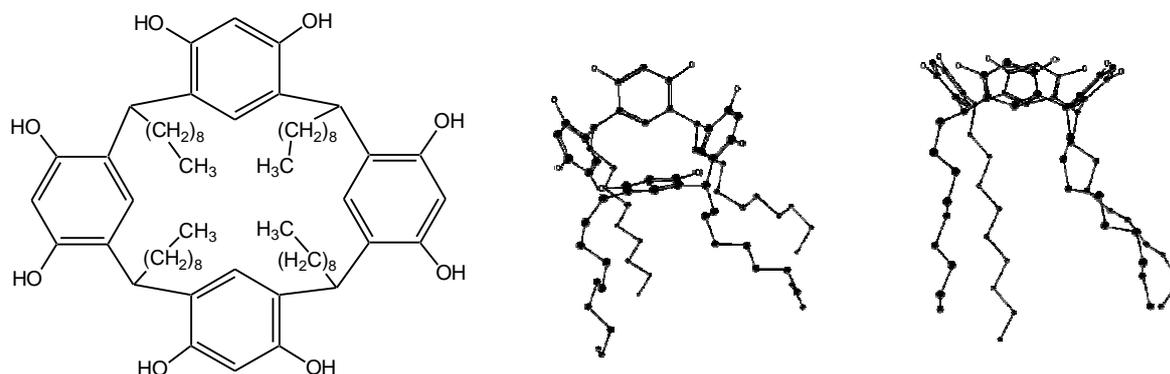
Рыжкина И. С.<sup>\*</sup>.

<sup>+</sup> Казанский Государственный Университет, г. Казань, 420008, Кремлевская, 18

<sup>\*</sup> ИОФХ КНЦ РАН, г. Казань, 420088, Арбузова, 8

e-mail: [AKozlov@land.ru](mailto:AKozlov@land.ru)

Интерес к каликс[4]резорцинаренам и подобным макроциклическим системам обуславливается рядом факторов. Одним из которых является способность образовывать комплексы с органическими и неорганическими катионами, анионами и нейтральными молекулами [1, 2]. Эти свойства обусловлены специфичным пространственным строением молекулы - она состоит из четырех фенильных групп, соединенных между собой посредством мостика, образуя замкнутый цилиндр или нанотрубку, таким образом, внутри образуется полость (рис. 1). В связи с такой пространственной структурой, эти соединения стали устойчиво называться «корзинками» (в частности **каликс** греч. - чашка).



*Рис. 1. Химическая формула и пространственная структура (две проекции одной конформации) исследуемого в работе каликс[4]резорцинарена.*

Благодаря своим свойствам, простоте синтеза и коммерческой доступности,

каликсарены могут с большим успехом применяться в качестве катализаторов, ингибиторов и экстрагентов не только в химии, но и в фармакологии, что особенно важно в связи с постоянно возрастающим вниманием к здоровью человека. Поэтому в последние годы наблюдается взрыв интереса в разработке препаратов на основе таких молекулярных систем.

Для рационального дизайна (построения) систем с заданными свойствами (например, кого-либо лекарственного препарата) необходимо знать несколько параметров, одним из которых является трехмерная (3D) структура соединения. Кроме того, нужно знать и структуру межмолекулярных комплексов, т.е. характер межмолекулярных взаимодействий, так как особенность этих соединений заключена как раз в специфике взаимодействий с другими объектами (химическими, биологическими). Кроме того, такие исследования необходимо вести в растворе, так как абсолютное большинство химических и биологических процессов происходят именно в жидкости.

В этом отношении, метод ЯМР спектроскопии высокого разрешения является одним из наиболее информативных и доступных при изучении тонких деталей структуры органических соединений в растворах. Более того, измерение ядерного эффекта Оверхаузера (яэО) может дать информацию как о наличии пространственной близости молекул в межмолекулярных комплексах, так и стабильности этих образований [3]. Передо мной была поставлена задача изучения структуры каликс[4]резорцинарена и его комплекса с поверхностно активным веществом (ПАВ) тритон X-100 (рис. 2), характера межмолекулярного взаимодействия этих соединений в растворе методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии и анализа изменения химических сдвигов за счет влияния соседних анизотропных групп. Каликс[4]резорцинарен - «хозяин», ПАВ тритон X-100 «гость» - взаимодействия типа «гость-хозяин».

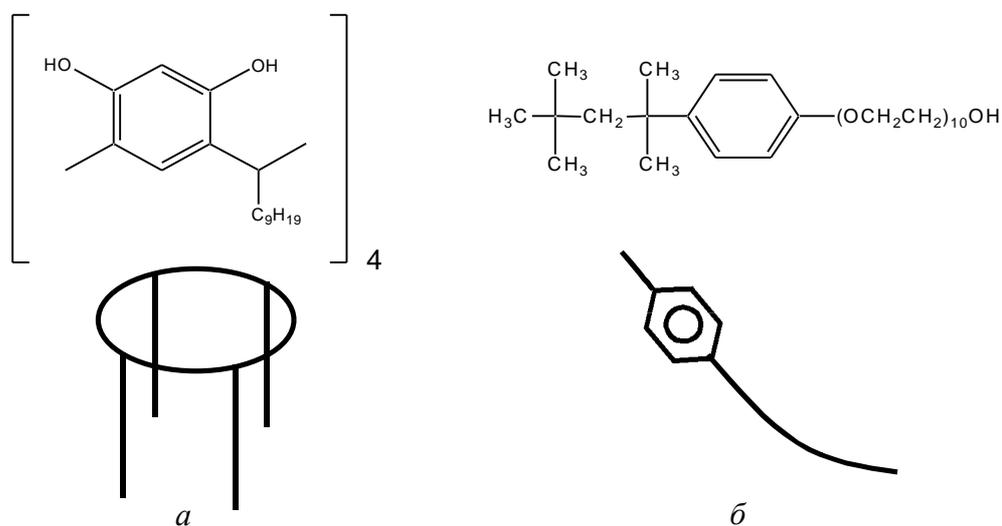


Рис. 2. Химические формулы и схематическое изображение пространственной структуры молекул: а – каликс[4]резорцинарена – «хозяина» (кольцо образовано фенильными группами, «хвостами» - радикалы при мостиках), б – ПАВ тритон X-100 – «гостя» (одна фенильная группа с длинным хвостом).

В работе был использован анализ яЭО за счет диполь-дипольных взаимодействий в условиях спин-лока (2D ROESY) и анализ анизотропных эффектов экранирования ароматических групп. Программа для расчета этих эффектов была написана моим коллегой Галиуллиной Лейсан Фаридовной в соавторстве со мной и моим научным руководителем.

Импульсная последовательность эксперимента двухмерной ROESY методики, основанной на яЭО представлена на следующем рисунке (рис 3.) [4, 5].

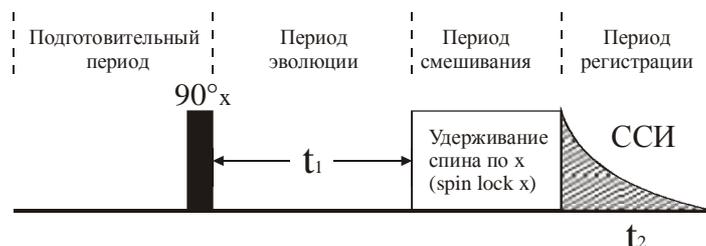


Рис. 3. Импульсная последовательность метода 2D ROESY.

Методика позволяет получить картину диполь-дипольных взаимодействий в исследуемой системе (смеси производного каликс[4]резорцинарена и неводного ПАВ тритон X-100). Поскольку диполь-дипольное взаимодействие осуществляется через пространство, то по наличию и отношению интенсивностей кросс-пиков в двумерном

ROESY спектре смеси можно судить о взаимном пространственном расположении протонов взаимодействующих молекул. Эти эксперименты осуществлялись на приборе фирмы «Bruker» MSL-400 расположенным в ЯМР лаборатории ИОФХ им. Арбузова.

Анализ анизотропных эффектов экранирования состоит из трех элементов:

1. Расчет изменения химических сдвигов в комплексе относительно химических сдвигов отдельного соединения.
2. Получение гипотетических структур для комплекса, соответствующих минимуму энергии при расчете на уровне молекулярной механики.
3. Расчет эффектов экранирования ароматических колец «хозяина» на протоны «гостя» в оптимизированных структурах комплексов.

Первый шаг представляет собой простое вычитание значений химических сдвигов соответствующих линий в спектре изолированного соединения и в спектре комплекса. Определение группы ядер молекулы «гостя», линии которых испытывают изменения (хим. сдвиг) при добавлении к «гостю» «хозяина», позволяет предполагать пространственную близость этих групп к фенильным группам хозяина.

Следующий шаг - минимизация энергии системы двух молекул с помощью программного продукта ChemOffice – алгоритм молекулярной механики – MM2. Результат минимизации стерической энергии с помощью этого алгоритма не является однозначным, а зависит от начальных условий (начальной ориентации молекул). Поэтому, меняя начальные условия, мы получили ряд предполагаемых конформаций комплекса, и выбрали конформацию с минимальной энергией.

Третий элемент - Расчет эффектов экранирования ароматических колец. Для того, чтобы оценить эффект экранирования и дезэкранирования протонов вследствие влияния ароматических колец, использовалась полуклассическая модель кольцевых токов, предложенная Полингом [6].

Расчет смещения линий тритона за счет эффектов экранирования и их сравнение

с одномерными спектрами уточняет выбор конформации комплекса.

В итоге мы имеем возможность сравнить результаты двух подходов: анализ диполь-дипольных взаимодействий (ROESY эксперимент) и анализ анизотропных эффектов экранирования; из чего мы делаем предполагаемый вывод о структуре межмолекулярного комплекса каликс[4]резорцинаренов и ПАВ тритон X-100.

Молекулы образуют комплексы, причем схему комплекса можно представить следующим образом (рис. 4)

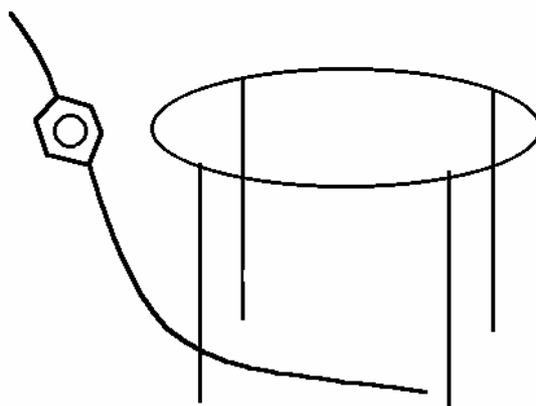


Рис. 4. Предполагаемое взаимное расположение молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Calixarenes 2001*. Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht-Boston-London, **2001**, **683**.
2. J. Cram, J.M. Cram. *Container molecules and their guests*. *Monographs in Supramolecular Chemistry*, UK, **1994**, **192**.
3. Гюнтер Х. *Введение в курс спектроскопии ЯМР*. М.: Мир, 1984
4. *Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости: Пер. с англ./Э.Бакс.-* Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, **1989**..
5. Atta-ur-Rahman. *One and two dimensional NMR spectroscopy* – Elsevier **1989**.
6. Johnson. C. E.; Bovey, F. A. *J. Chem. Phys.* **1958**, **29**,**1012-1014**.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ КОМПЛЕКСОВ  
ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Людмила Коробченко, Равиль Галлеев

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

e-mail: [korobchenko@kfti.knc.ru](mailto:korobchenko@kfti.knc.ru)

Представлены результаты исследования методом ЭПР межмолекулярных обменных и диполь - дипольных взаимодействий в некоторых супрамолекулярных соединениях. Контроль над межмолекулярными взаимодействиями, ответственными за самоорганизацию молекул в супрамолекулярные ансамбли, лежит в основе разработки молекулярных электронных и магнитных устройств и новых магнитных материалов.

Наряду с водородными связями,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими лигандами играют важную роль в самоорганизации супрамолекулярных архитектур и в передаче магнитных эффектов. Однако систематические экспериментальные и теоретические изучения этих взаимодействий отсутствуют.

С целью изучения взаимодействий с участием  $\pi$ - $\pi$  связей, проведены исследования соединений, молекулы которых собраны в цепочки и более сложные супрамолекулярные архитектуры за счет  $\pi$ - $\pi$  связи. На рисунке 1 приведена в качестве примера структура одного из таких соединений  $[\text{Mn}(\text{MAC})(\text{TCNQ})_2]$  [1]. Кристаллическая структура, исследованного комплекса состоит из нейтральных моноядерных комплексов ионов двухвалентного марганца. Сильное взаимодействие, которое реализуется через ближайшие радикалы  $\text{TCNQ}^\cdot$  соседних молекул, приводит к

образованию бесконечной цепочки, в которой ионы Mn(II) взаимодействуют через диамагнитные димеры (TCNQ)<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

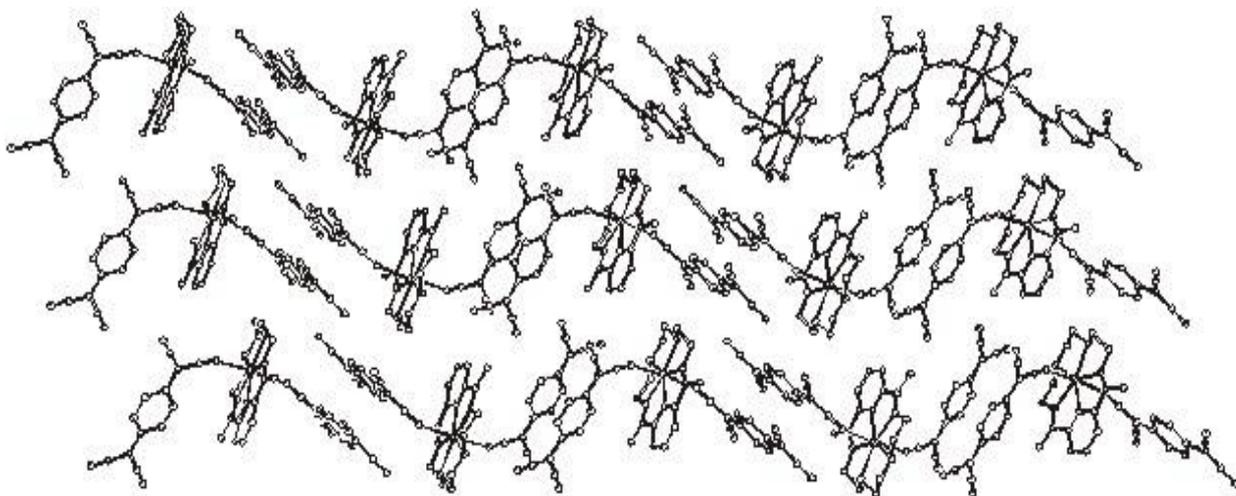


Рис.1. Структура супрамолекулярного [Mn(MAC)(TCNQ)<sub>2</sub>] соединения, построенного из моноядерных фрагментов двухвалентного марганца.

Все исследованные соединения можно разделить на три группы в зависимости от типа строительных блоков, из которых собраны супрамолекулярные архитектуры. В качестве таковых использовались моноядерные фрагменты двухвалентного марганца, моноядерные фрагменты двухвалентной меди и двухъядерные фрагменты меди. Взаимодействия ожидаются слабыми и в качестве метода исследования выбран ЭПР, который является эффективным для исследования слабых взаимодействий между парамагнитными молекулами. Для супрамолекулярных соединений ожидается реализация слабых взаимодействий по нескольким каналам.

Измерения проводились на спектрометрах ERS-230 и Varian в X- и Q-диапазоне в широком температурном диапазоне. Исследования показали, что спектры ЭПР соединения [Mn(MAC)(TCNQ)<sub>2</sub>] в X- и Q- диапазонах представляют собой одну широкую линию с полностью усреднённой тонкой структурой за счет обменного взаимодействия (рис.2.). Для соединения [Cu<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>L](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( где L: NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C=C-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> ) были наблюдаемы спектры с частично усреднённой тонкой структурой (рис.3.), которые не описываются чисто дипольным взаимодействием.

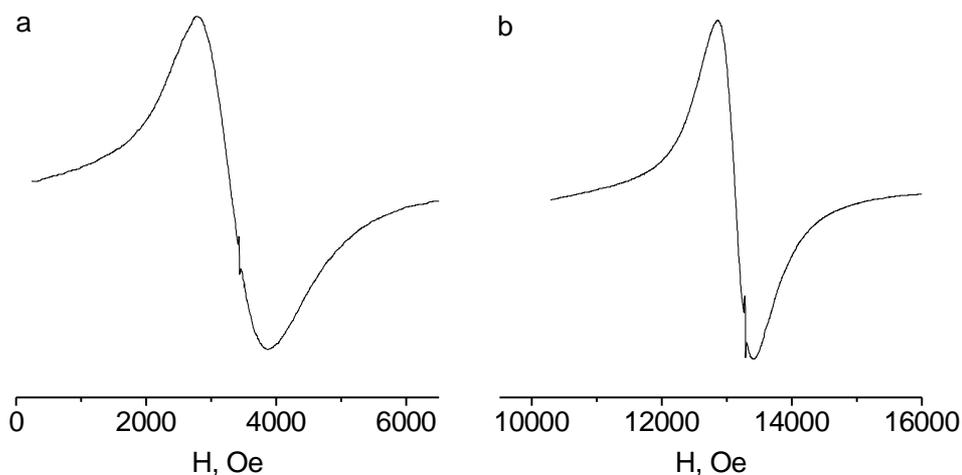


Рис.2. ЭПР спектры соединения  $[\text{Mn}(\text{MAC})(\text{TCNQ})_2]$  при комнатной температуре а) X-диапазон б) Q- диапазон.

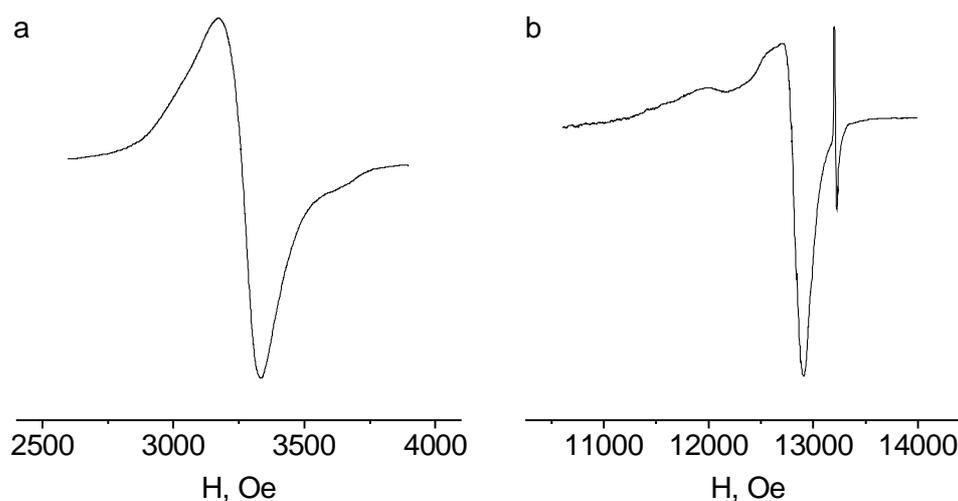
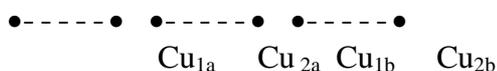


Рис.3. Спектры ЭПР соединения  $[\text{Cu}_2(\text{асас})_2(\text{phen})_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$  при комнатной температуре а) X - диапазон б) Q - диапазон.

Для интерпретации спектров исследуемых нами соединений была написана программа для моделирования спектров порошков. Эта программа учитывает как изотропные, так и анизотропные обменные и диполь - дипольные взаимодействия между ближайшими центрами в цепочках  $\text{Cu}_{2a} - \text{Cu}_{1b}$ :



Было так же учтено, что главные оси тензоров этих взаимодействий могут не совпадать с главными осями g-тензора. С помощью этой программы были рассчитаны модельные спектры порошка для случаев, учитывающих только дипольные взаимодействия, а также с учётом анизотропного обменного взаимодействия между ближайшими парамагнитными ионами. Учёт этих взаимодействий приводит к появлению тонкой структуры в спектрах. Однако в экспериментальных спектрах, изучаемых соединений, тонкая структура либо частично, либо полностью усреднена изотропным обменным взаимодействием. Эффект усреднения за счёт межмолекулярного взаимодействия был учтен в программе в рамках модели частотного обмена.

Анализ экспериментальных данных с учетом численных расчетов спектров позволил получить информацию об обменных взаимодействиях.

Образцы были синтезированы в группе профессора М. Андруха (Румыния, Бухарестский Университет).

Выражаем благодарность аспиранту Житейцеву Е.Р. за проведение измерений на спектрометре Varian (Казань, КФТИ КазНЦ РАН).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Augustin M. Madalan, Violeta Voronkova, Ravil Galeev, Ludmila Korobchenko, Herbert W. Roesky, Marius Andruh, Jörg Magull, Eur. J. Inorg. Chem, 2003, 1995-1999.

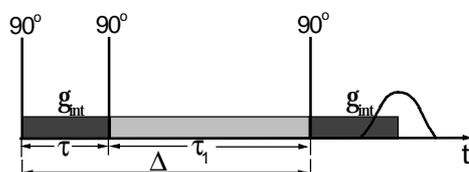
Работа проведена при финансовой поддержке фонда НИОКР РТ, проект №. 06-6.1-128 .

## ВНУТРЕННИЕ ГРАДИЕНТЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И САМОДИФФУЗИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Мутина А.Р.\* , Скирда В.Д.  
Казанский государственный университет  
\*e-mail: [Albina.Mutina@ksu.ru](mailto:Albina.Mutina@ksu.ru)

Получение подробной информации о характеристиках пористых сред (песчаники, нефтяные керны, угли, пористые стекла) становится все более актуальным не только в контексте решения научных задач, но и с точки зрения все более глубокого внедрения пористых материалов в промышленность, а также, что немаловажно, для решения задач, связанных с повышением эффективности нефте- и газоотдачи природных пластов. Усовершенствование технологий требует более точных знаний об используемых объектах с целью максимизации эффективности их применения. Одним из основных методов, позволяющих наиболее корректно получать информацию об основных характеристиках пористых сред (морфология, распределение пор по размерам, etc.), является метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Классическим подходом для нахождения данным методом, например, размера пор, является получение зависимости коэффициента самодиффузии  $D_s$  молекул диффузанта, введенного в пористую среду, от времени диффузии  $t_d$ . Такое поведение системы (наличие зависимости  $D_s(t_d)$ ) соответствует режиму ограниченной диффузии [1], и позволяет, с использованием соотношения Эйнштейна, определить средний размер пор.

В настоящее время происходит внедрение в практику проведения ЯМР экспериментов при изучении характеристик пористых сред принципиально нового методологического подхода. Этот подход связан с использованием внутренних



**Рис.1.** импульсная последовательность стимулированное эхо.

градиентов магнитного поля, возникающих в пористой среде во внешнем магнитное поле из-за различия в магнитных восприимчивостях материала пористой среды и молекул диффузанта. Распределение внутренних градиентов зависит от характеристик пористого пространства, и,

следовательно, в полной мере отражает свойства пористой среды: ее морфологию, геометрию, распределение пор по размерам, etc.

В работе исследовано распределение внутренних градиентов магнитного поля в песчанике с размерами пор 328 мкм (диффузант – тридекан). Исследования проводились на ЯМР-диффузомере с рабочей частотой для протонов 300 МГц, с использованием последовательности стимулированного эхо (рис.1). Исследования проводились в отсутствии внешнего импульсного градиента магнитного поля, в ходе экспериментов мы получали зависимости амплитуды сигнала спинового эхо от расстояния  $\tau$  между первым и вторым радиочастотными импульсами. Форма полученных таким образом диффузионных затуханий отражает распределение внутренних градиентов магнитного поля в исследуемой системе:

$$A(\tau, \tau_1, g_{int}) \propto \sum p_i \exp(-g^2 \tau^2 g_{int}^2 t_d D_s), \quad (1)$$

где  $t_d = \Delta - 1/3 \tau$ ,  $\tau$  - расстояние между первым и вторым радиочастотными импульсами,  $g_{int}$  – амплитуда внутреннего градиента магнитного поля,  $\tau_1$  - расстояние между вторым и третьим радиочастотными импульсами.

Тогда, в первом приближении, значения внутренних градиентов магнитного поля могут быть найдены как:

$$(g_{int}^i)^2 = |tg\alpha^i|, \quad где \quad \alpha^i = \Delta \ln A(\tau) / \Delta (g^2 \tau^2 t_d D_s). \quad (2)$$

Исследования проводились в диапазоне варьирования времени диффузии от 5мс до 320 мс. Для всех полученных диффузионных затуханий была проведена процедура (2), в соответствии с которой были построены распределения внутренних градиентов магнитного поля и приведены количественные оценки их значений. Исследование влияния трансляционных смещений молекул диффузанта показало наличие механизма «диффузионного усреднения» внутренних градиентов магнитного поля. Также показано, что распределение внутренних градиентов не соответствует теоретической гипотезе о параболическом внутреннем поле [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N. F., Self-diffusion in solutions and melts of polymers, p. 244, *Kazan: Kazan State University Press 1987.*
2. Pabitra N. Sen, Scott Axelrod, Inhomogeneity in local magnetic field due to susceptibility contrast, *Journal of Applied Physics*, **86**, No 8, pp. 4548-4554 (1999)

Работа выполнена при поддержке гранта REC 007

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФИБРИНА  
В НАТИВНОЙ ПЛАЗМЕ МЕТОДОМ ЯМР С ИГМП

Мутина А.Р.\* , Скирда В.Д.

Казанский государственный университет

\*e-mail: [Albina.Mutina@ksu.ru](mailto:Albina.Mutina@ksu.ru)

В последнее время становятся все более актуальными исследования процессов образования надмолекулярных структур (самоорганизации) в полимерных и биологических системах [1,2,3,4]. Важность исследования полимерных систем, способных при изменении внешних параметров изменять свои свойства (образование сетчатых структур, переходы коллапс-деколлапс, etc.) обусловлена, в основном, перспективами их промышленного использования. Процессы самоорганизации играют важную роль в функционировании биологических систем. Являясь, с одной стороны, необходимым физиологическим звеном в поддержании нормального состояния организма (свертывание крови при повреждении стенки сосуда), с другой стороны они могут служить патологией, обусловленной нарушением регуляции или изменением молекулярных механизмов функционирования биологических систем (амилоидные заболевания, тромбоз).

В работе приведены данные исследований процессов структурообразования в биологических системах на примере полимеризации белка фибрина в нативной плазме методом NMR PFG [5]. Фибрин представляет собой белок с молекулярной массой 340kDa, имеет форму эллипсоида с размерами 45×9 нм. Полимеризация фибрина является ключевым механизмом процесса свертывания крови. В работе исследована трансляционная подвижность молекул фибрина в несвернутой плазме крови и в нативной плазме в ходе процесса полимеризации фибрина. Показано, что, в несвернутой плазме диффузионное затухание представимо в виде суммы экспоненциальных составляющих и молекулы фибрина характеризуются коэффициентом самодиффузии  $D_f = 1,53 \cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ . В ходе процесса полимеризации фибрина диффузионное затухание плазмы принимает сложный неэкспоненциальный вид, причем спектр коэффициентов самодиффузии, описывающий трансляционную динамику молекул фибрина, может быть удовлетворительно описан log-norm распределением. Исследованы и проанализированы изменения, происходящие со

спектром коэффициентов самодиффузии (КСД) в ходе процесса полимеризации. Особенности поведения спектра КСД (симметричное уширение спектра на начальных этапах и симметричное сужение на конечных с сохранением значения наиболее вероятного коэффициента) объясняются на основе предположения об одновременном действии процессов полимеризации фибрина и фибринолиза.

Исследования проводились на ЯМР-диффузомере с рабочей частотой для протонов 300 МГц и максимальным значением импульсного градиента 15 Тл/м. Для получения зависимостей  $A(g^2)$  при различных временах диффузии  $t_d$  использовалась последовательность стимулированного эхо. Измерения проводились в диапазоне изменения времен диффузии от 50 мс до 150 мс при комнатной температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Skirda, V.D., Doroginikij, M.M., Sundukov, V.I., Maklakov, A.I., Fleischer, G., Housler, K.G., and Straube, E. *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, **9**, 603–607 (1998).
2. Gaphurov I.R., Skirda V.D., Maklakov A.I., Perevezentseva S.P., Zimkin E.A., *Vysokomol. Soed. (in russian)*, **31A**, 269-275 (1989).
3. Skirda, V.D., Aslanyan, I.Yu., Philippova, O.E., Karybians, N.S., Khokhlov A, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**,2152-2159, (1999).
4. Морозова Рош Л. А. “Структурные основы сворачивания белка и амилоидных конформационных болезней на примере лизоцимов”, автореферат на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Москва (Пушино), (2002)
5. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N. F., *Self-diffusion in solutions and melts of polymers*, p. 244, *Kazan: Kazan State University Press 1987*.

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS 00-445 и REC 007

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ГИДРАТАЦИИ НА КОНСТАНТЫ КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЕЙТРОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Павлова М.С.

198504 СПбГУ, г. Петродворец, ул. Ульяновская, д.1

e-mail: [MariaPavlova@mail.ru](mailto:MariaPavlova@mail.ru)

Одним из самых перспективных методов исследования систем с высокой молекулярной подвижностью, к которым относятся растворы электролитов, является метод регистрации процесса квадрупольной релаксации дейтронов, входящих в ионы и молекулы растворителя. Этот метод был успешно применён для изучения водных солевых растворов [1], для которых показано, что из данных протонного и дейтронного резонанса извлекается адекватная информация. В то же время при попытке перенести его на изучение водных растворов кислот возникает осложнение, связанное с изменением константы квадрупольной связи дейтронов в различных подструктурах [2]. Этот эффект можно учесть с помощью квантово-химического моделирования, которое позволяет определить сами величины и градиенты электрических полей в месте расположения ядер, входящих в различные молекулярные комплексы. В данной работе ядерная магнитная релаксация и квантово-химические расчёты используются как независимые и взаимодополняющие методы изучения влияния эффектов гидратации на константы квадрупольной связи дейтронов в водных растворах кислот.

Квадрупольная релаксация - это установление равновесного значения ядерной макроскопической намагниченности в статическом магнитном поле вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с флуктуирующими неоднородными электрическими полями в веществе. Механизм квадрупольной релаксации обычно

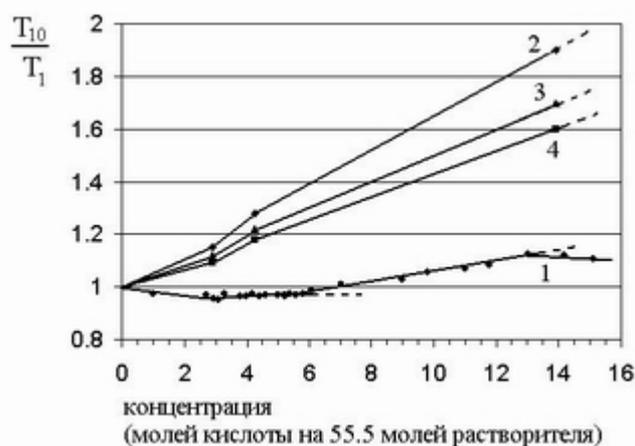
выражен гораздо сильнее по сравнению с магнитными механизмами релаксации. Скорость спин-решёточной релаксации квадрупольных ядер в случае быстрого молекулярного движения ( $w_0^2 t_c^2 \ll 1$ ) даётся формулой [3,4,5]:

$$\frac{1}{T_1} = \text{const}(eqQ)^2 t_c.$$

Здесь  $w_0$  - резонансная частота,  $t_c$  - время корреляции флуктуаций электрического поля, т.е. среднее время, за которое происходит переориентация молекулярных частиц,  $T_1$  - время спин-решёточной релаксации квадрупольных ядер,  $eqQ$  - константа квадрупольной связи ядер (в дальнейшем обозначается ККС), которая представляет собой произведение квадрупольного момента ядра  $eQ$  на неоднородность электрического поля  $q$  в месте расположения ядра, а в  $\text{const}$  входят универсальные постоянные. Таким образом, изучая скорости квадрупольной релаксации ядер, мы можем судить о структуре внутренних молекулярных полей.

На рис. 1 представлена степень влияния отношения ККС дейтронов иона гидроксония и молекулы воды, принадлежащей структуре чистого растворителя, на относительную скорость спин-решёточной релаксации дейтронов в растворе азотной кислоты. Величина  $a = \frac{eq'Q}{eqQ}$  описывает изменение ККС дейтронов, входящих в состав иона гидроксония, по сравнению с дейтронами, принадлежащими невозмущённой молекуле воды из области чистого растворителя. Для расчёта концентрационных зависимостей были использованы данные, полученные из протонного резонанса [1,5]. Экспериментальные данные о скорости спин-решёточной релаксации дейтронов для азотной кислоты были получены с помощью модернизированного спектрометра BRUKER SXP 4-100. Частота резонанса дейтронов составила 14 МГц.

Рис. 1 Экспериментальная (1) и расчётные концентрационные зависимости скорости спин-решёточной релаксации ядер  $^2\text{H}$  в водном растворе азотной кислоты при  $22^\circ\text{C}$ : для  $a = 1$  (2),  $a = 0.8$  (3) и  $a = 0.7$  (4)



Сильное расхождение расчётных и экспериментальной зависимости на рис. 1, по-видимому, объясняется использованием при расчёте завышенных значений относительных подвижностей молекул воды в первом и втором слоях гидратной оболочки иона гидроксония, полученных при изучении протонного резонанса. Эти величины были пересчитаны с использованием данных дейтронного резонанса и квантово-химического моделирования.

В данной работе квантово-химические расчёты величины электростатического потенциала, электрического поля и тензора градиентов электрического поля в месте расположения ядер дейтерия, входящих в ион гидроксония и молекулы воды из различных подструктур раствора, были выполнены с помощью метода Хартри-Фока, при этом использовались неэмпирические валентно-расщеплённые базисные наборы DZV и TZV с добавлением поляризирующих и диффузных функций. Расчёты проводились с использованием программ GAMESS и HYPERCHEM 7.0.

Табл. 1

молекулярный комплекс		электростат. потенциал (а.е.)	электрическое поле (а.е.)	константа квадрупольной связи (кГц)	отношение констант квадр. связи гидратированной молекулы (иона) и изолированной молекулы (иона)
$\text{H}_2\text{O}$	изолир. м-ла	-1.0126	0.0107	357	0.85
	+ 4 $\text{H}_2\text{O}$	-1.0182	0.0107	305	
$\text{H}_3\text{O}^+$	изолир. ион	-0.5876	0.0124	280	0.72
	+ 3 $\text{H}_2\text{O}$	-0.7552	0.0098	201	

В табл. 1 отражено влияние эффекта гидратации на константу квадрупольной связи дейтронов иона гидроксония и молекулы воды из области чистого растворителя. Значение ККС для "гидратированной" молекулы воды, равное 305 кГц, хорошо согласуется с экспериментальными данными (308 кГц). Это даёт основание полагать, что применённый метод расчёта достаточно корректен.

В данной работе было получено, что ККС дейтронов, входящих в состав не связанной с ионами молекулы воды, заметно отличается от ККС дейтронов, входящих в молекулу воды из гидратной оболочки иона гидроксония. Исходя из квантово-химических расчётов, получены величины  $a = 0.8$  для изолированных иона гидроксония и молекулы воды и  $a = 0.7$  для гидратированных иона гидроксония и молекулы воды. Второе значение более точно, так как учитывает влияние ближайшего окружения. Имеются экспериментальные свидетельства изменения ККС дейтронов молекулы воды, входящих в гидратную оболочку иона  $\text{SO}_4^{2-}$  [6] и в первый слой гидратной оболочки иона  $\text{Ca}^{2+}$ , что согласуется с результатами квантово-химического моделирования этих молекулярных комплексов.

Сравнение экспериментальных данных о скоростях квадрупольной релаксации дейтронов в растворах кислот и солей с результатами квантово-химических расчётов позволяет сделать выводы о степени воздействия некоторых ионов на структуру внутренних электрических полей в молекуле воды и уточнить скорости переориентации молекул воды в гидратной оболочке ионов.

Работа поддержана грантами РФФИ 01-03-32768 и Минобразования России УР-01.01.070 и Е02-5.0-83.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chizhik V.I. *Molec. Physics*, 1997, Vol. 90, № 4, p. 653-659.

2. Павлова М.С. Труды Российской молодёжной научной школы "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений", Казань, 20 – 22 ноября 2002г., с. 114-116.
3. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963, 551 с.
4. Сликтер Ч. Основы теории ядерного магнитного резонанса (2-ое издание, дополненное и исправленное). М., 1981, 448 с.
5. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация (2-ое издание, исправленное и дополненное). СПб: Изд. СПбГУ, 2000, 390 с.
6. Chizhik V.I., Egorov A.V., Komolkin A.V., Vorontsova A.A. *J. Molec. Liquids*, 2002, Vol. 98-99, p. 173-182.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

А.К. Смирнов\*, Т.В. Смотрина\*, Г.А. Вихорева\*\*, Грунин Ю.Б.\*

\* Марийский государственный технический университет

\*\*Московский государственный текстильный университет

В настоящее время широко используют и активно исследуют композиционные полимерные материалы. При их создании имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте. Формирование полезных свойств смесей может быть достигнуто применением различных методов механических воздействий.

Целью настоящей работы явилось изучение характера изменения структурно-сорбционных свойств хитозана, целлюлозы и их эквимольных смесей модифицированных в условиях воздействия сдвиговых деформаций и высокого давления. Большую информативность в данном случае имеет метод измерения протонной релаксации с помощью импульсных методов, позволяющий получать информацию о морфологии и молекулярном движении в полимерных системах.

В работе использовали древесную целлюлозу с  $MM=1,1 \cdot 10^5$ , хитозан из панцирей крабов со степенью деацетилирования 0,86 и  $MM=4,4 \cdot 10^5$  и их эквимольные смеси, размолотые в аппаратах 3-х типов: двухшнековом экструдере (при 0 и  $100^0C$ ) без добавок и со сшивающим агентом - диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида марки 522-2-100 (ДЭО), смесителе Брабендера (при 50, 100 и  $150^0C$ ) и на наковальнях Бриджмена (при  $25^0C$ , сжимающее давление 2 ГПа, угол поворота  $200^0$ ).

Параметры ЯМР-релаксации измеряли на импульсном релаксметре с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Времена спин-спиновой релаксации протонов воды определяли с помощью многоимпульсной последовательности Карра-Парселла,

времена спин-решеточной релаксации - путем снятия кривой восстановления продольной намагниченности.

Сравнение различных методов обработки показало резкое увеличение сорбционной способности образцов индивидуальных полисахаридов при переходе от экструзии к размолу на наковальнях Бриджмена, что согласуется с данными ЯМР (рис.1, табл.)

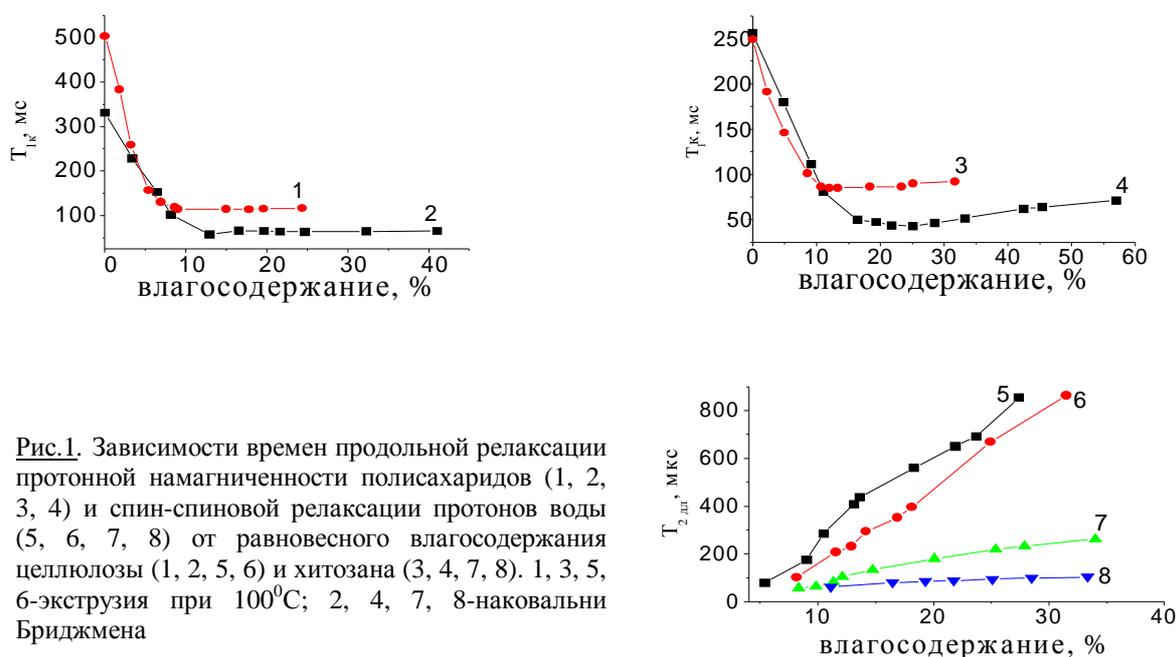
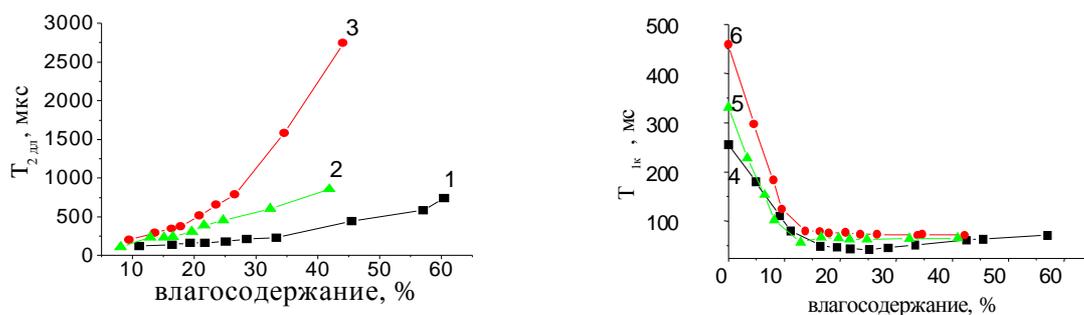


Рис.1. Зависимости времен продольной релаксации протонной намагниченности полисахаридов (1, 2, 3, 4) и спин-спиновой релаксации протонов воды (5, 6, 7, 8) от равновесного влагосодержания целлюлозы (1, 2, 5, 6) и хитозана (3, 4, 7, 8). 1, 3, 5, 6-экструзия при 100<sup>0</sup>С; 2, 4, 7, 8-наковальни Бриджмена

Отмечается смещение минимумов зависимостей времен спин-решеточной релаксации протонов полимеров в сторону больших величин влажностей (рост числа подвижных функциональных групп - центров релаксации), а также снижение трансляционной подвижности молекул сорбированной воды, проявляющееся в уменьшении времен спин-спиновой релаксации протонов воды ( $T_{2дл}$ ) во всем диапазоне исследуемых влагосодержаний.

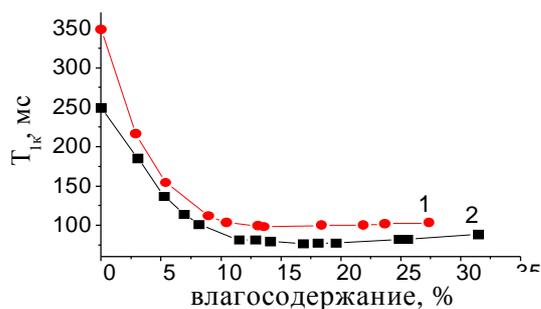
Для полимеров обработанных на наковальнях Бриджмена смесь характеризуется меньшей водосорбционной способностью, чем исходные компоненты, близкой к сорбции целлюлозы. Можно предположить увеличение доли NH<sub>2</sub>-групп хитозана, являющихся более активными центрами сорбции в образовании водородных связей с молекулами целлюлозы за счет более полного сближения макромолекул при

совместном действии высокого давления и сдвиговых деформаций, что косвенно согласуется со сходным характером спада времен продольной релаксации протонов целлюлозы и смеси от равновесного влагосодержания на участке заполнения первичных центров сорбции, являющихся одновременно центрами релаксации. Трансляционная подвижность молекул сорбированной воды в случае смеси занимает промежуточное положение (рис. 2.).

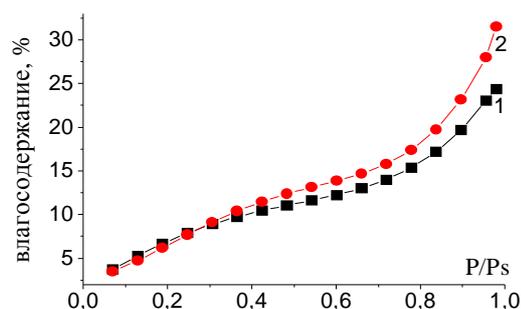


**Рис.2.** Зависимости времен спин-спиновой релаксации протонной намагниченности воды (1, 2, 3) и спин-решеточной релаксации полисахаридов (4, 5, 6) от равновесного влагосодержания целлюлозы (3, 6), хитозана (1, 4) и эквимольной смеси (2, 5) обработанных на наковальнях Бриджмена

Введение ДЭО в процессе экструзии ведет к образованию внутри- и межмолекулярных сшивок, преимущественно взаимодействуя с аминогруппами хитозана [1]. На это указывает характер зависимостей времен спин-решеточной релаксации от равновесного влагосодержания образцов и данные сорбционного метода (рис. 3., 4.).



**Рис.3.** Зависимости времен спин-решеточной релаксации протонов эквимольной смеси хитозан-целлюлоза от равновесного влагосодержания. 1 - экструзия; 2 - экструзия с ДЭО



**Рис.4.** Изотермы сорбции хитозан-целлюлозных смесей. 1 - экструзия; 2 - экструзия с ДЭО

Для композиций обработанных в смесителе Брабендера температура размола не оказывает существенного размола на количество доступных сорбционных центров. На трансляционную подвижность молекул сорбированной воды существенное влияние

оказывает лишь разбол при 150 °С, ведущий к уменьшению сродства данной смеси к воде.

С целью изучения релаксационных переходов экструзионно размолотых целлюлозы и хитозана нами измерялись температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  для исходных и дейтерированных образцов. Для препаратов целлюлозы прослеживается выравнивание скоростей продольной релаксации исходного и дейтерированного образцов при температуре ~215 °С, несколько меньшей, согласно литературным данным, чем температура стеклования целлюлозы [2]. Это может быть связано с увеличением кинетической гибкости макромолекул, возникающей в связи с разупорядочением структуры под действием механических напряжений, в результате разрыва меж- и внутримолекулярных связей, в частности, водородных (рис.5.).

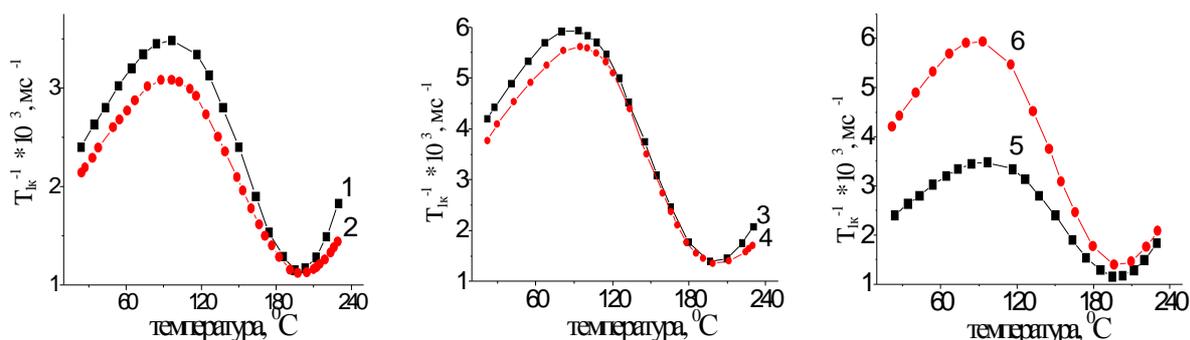


Рис. 5. Зависимости времен продольной релаксации целлюлозы (1, 2, 5) и хитозана (3, 4, 6) от температуры, подвергнутых экструзии при 100°С. 1, 3, 5, 6-исходные образцы; 2, 4-дейтерированные образцы.

С другой стороны, каждый тип движений, в том числе и в области перехода, должен характеризоваться максимумом скоростей продольной релаксации на температурной зависимости. В нашем случае при 215 °С мы фиксируем минимум  $T_1^{-1}$ , что свидетельствует лишь о начале процесса растекловывания аморфной фазы полимера и возникновении лишь той минимальной подвижности цепей в сухой целлюлозе, характеризующей первые признаки высокоэластических деформаций [3].

Интерес представляет вид зависимостей скоростей продольной релаксации для исходного и дейтерированного препаратов хитозана. Начиная с температуры  $\sim 120$  °С наблюдается выравнивание  $T_1^{-1}$  для исходного и дейтерированного образцов. Теоретический расчет температур переходов по формуле Аскадского-Слонимского, согласующийся с экспериментом [4] показывает, что в хитозане могут иметь место три температурных перехода (при  $-25$ ,  $70$  и  $110$  °С), указывающих на дискретное увеличение подвижности структурных элементов в аморфной фазе и связанных с разрушением систем водородных связей различной прочности. Это позволяет предположить более раннее возникновение сегментальной подвижности макромолекул хитозана, проявляющейся для целлюлозы при более высокой температуре.

Сопоставление характера зависимостей скоростей продольной релаксации для препаратов целлюлозы и хитозана позволяет предположить, что более высокие значения  $T_1^{-1}$  для хитозана связаны с особенностями его надмолекулярной организации (структурные неоднородности, дефектные кристаллиты), а также наличием дополнительных боковых заместителей ( $-\text{NH}_2$  и  $-\text{NH}-\text{COCH}_3$  группы).

Таблица

Метод обработки	$T, ^\circ\text{C}$	Образец	$w_{\min}^*, \%$	$w_{\max}^*, \%$	$N_{\text{дост.а.ц.}}^* \cdot 10^{21} \text{г}^{-1}$	Соотношен. инт. полос (1634/2900)
<b>Экструзия</b>	100	целлюлоза	5,42	20,70	3,62	0,62
	100	хитозан	7,90	27,99	5,28	0,74
	150	смесь	6,98	24,39	4,66	0,78
<b>Смеситель Брабендера</b>	50	смесь	$\sim 8,62$	27,44	$\sim 5,76$	0,85
	100			28,2		0,86
	150			29,94		0,90
<b>Наковальни Бриджмена</b>	25	целлюлоза	11,20	42,21	7,48	-
		хитозан	13,63	57,00	9,10	
		смесь	9,56	41,01	6,39	
<b>Экструзия с ДЭО</b>	70-85	хитозан	8,10	35,59	5,41	1,06
		смесь	8,04	31,50	5,37	0,95

\*  $w_{\min}$  - влагосодержание, соответствующее заполнению первичных доступных центров сорбции;

$w_{\max}$  - предельная величина сорбции из паровой фазы;  $N_{\text{дост.а.ц.}}$  - число доступных сорбционных центров

## ЛИТЕРАТУРА

1. Получение целлюлозно-хитозановых смесей под действием сдвиговых деформаций и высокого давления / Роговина, С.З. Аكوпова, Т.А. Вихорева, Г.А. Горбачева, И.Н. Зеленецкий, С.Н. // Высокомолек. соед.-2000.-Т.54, №9. С.1489-1494.
2. Кленкова, Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н.И. Кленкова.- Л.: Наука, 1976.-367 с.
3. Смотрина, Т.В. Влияние высокотемпературных воздействий на структурно-физическое состояние целлюлозы и ее сорбционные свойства: Дисс...канд. хим. наук: 02.00.04. / Т.В.Смотрина.- Йошкар-Ола, 1999.-149с.
4. Исследование температурных переходов хитозана / Кайминь, И.Ф. Озолия, Г.А. Плиско, Е.А. // Высокомолек. соед.-1980.-Т.22, №1. С.151-156.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СВОЙСТВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ

Смотрина Т.В.

Марийский государственный технический университет

e-mail: [nmr@marstu.mari.ru](mailto:nmr@marstu.mari.ru)

Методом ПМ-релаксации изучено влияние различных видов размола на структурно-сорбционные свойства целлюлозы, хитозана и их эквимольных композиций. Показано, что с позиций улучшения гидрофильных свойств и упрочнения связи сорбент-сорбат наиболее предпочтительным оказался размол полисахаридов на наковальнях Бриджмена. Проанализированы температурные зависимости скоростей релаксации образцов в диапазоне температур от 20 до 230 °С. Обнаружено, что в указанной температурной области для данных полимеров проявляются сходные типы движений. Полученные результаты находятся в согласии с данными сорбционного метода и ИК-спектроскопии.

ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИАЦИИ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ, ВХОДЯЩИХ В  
СОСТАВ МАКРОМОЛЕКУЛ, МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Харламов С.В., Нафикова А.А.<sup>+</sup>, Аганов А.В., Михайлов А.С.<sup>+</sup>, Резник В.С.<sup>+</sup>,

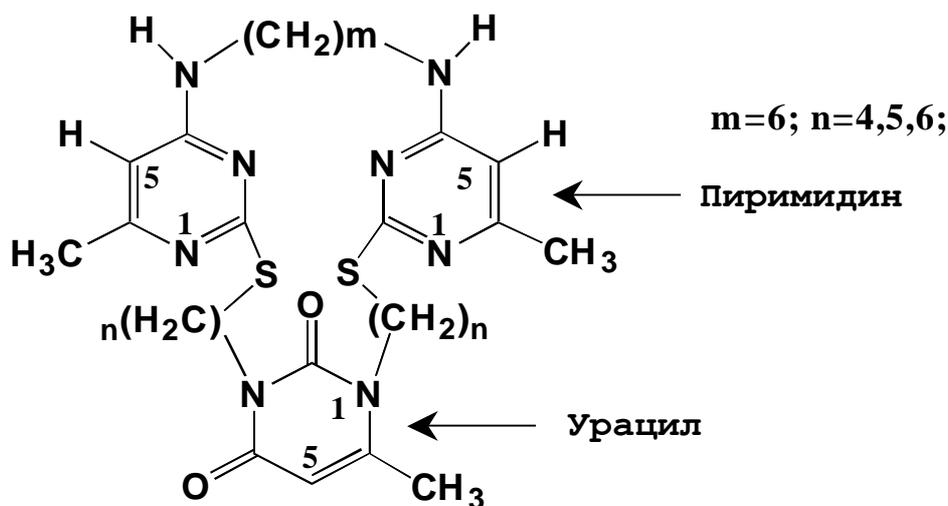
Латыпов Ш.К.<sup>+</sup>

Казанский Государственный Университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

+Институт органической и физической химии КНЦ РАН, Казань, 420088, Арбузова, 8

e-mail: [nmr@iopc.kcn.ru](mailto:nmr@iopc.kcn.ru)

Данная работа является очередным шагом на пути к поставленной ранее цели:  
изучение пространственной структуры следующих соединений (см. рис. 1) при  $n=4$ .



**Рис. 1. Макроциклические соединения, синтезированные на базе пиридино-  
оснований нуклеиновых кислот**

Эти вещества (см. рис. 1) относятся к наиболее перспективному классу фармакологических препаратов, используемых при лечении онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний, обнаруживая при этом высокую физиологическую активность. Как указывалось ранее [2], качественно высокую активность исследуемых

соединений можно объяснить тем, что в их состав входят пиримидиновые основания, которые активно используются в органических клетках при построении ДНК, РНК и их кодировании. Пространственная структура соединений данного типа определяется нековалентными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями различных фрагментов молекулы (в том числе и так называемыми *стэкинг взаимодействиями*).

Из совокупности результатов экспериментов, проведенных ранее, мы сделали предположение, что стэкинг взаимодействие пиримидиновых оснований, входящих в состав исследуемых соединений, может играть решающую роль в определении структуры молекулы. При таком предположении были построены теоретические модели данного соединения с использованием метода оптимизации геометрии «Молекулярная механика» (ММ2), учитывающего данный тип взаимодействия. Моделирование показало, что исследуемая структура обладает наименьшей стерической энергией при сворачивании в капсулу. Кроме того, аналогичное моделирование показало способность исследуемых соединений в форме капсул образовывать строго упорядоченную надмолекулярную структуру.

В связи с этим была поставлена следующая задача: ***изучение ассоциации пиримидиновых оснований, входящих в состав макроциклических соединений*** (см. рис. 1, n=4).

Таким образом, к началу настоящей работы мы выдвинули предположение о вероятной внутримолекулярной ассоциации исследуемых соединений (см. рис. 1), что получило определенное подтверждение как в теоретической модели, так и в соответствующих экспериментах (см. [2]).

Сама задача установления пространственной структуры биомолекул является весьма нетривиальной. Дело усложняется не только сложной химической структурой исследуемых веществ (например, белков), но и тем, что коллективное поведение изучаемых объектов часто не является суперпозицией индивидуальных, а число

факторов, определяющих пространственную структуру тех или иных молекул нередко настолько велико, что учет каждого вклада является крайне сложной задачей.

Ниже речь пойдет об одной из широко используемых методик для изучения биообъектов: измерении *времен спин-решеточной релаксации*  $T_1$  (или скорости релаксации  $R_1 = \frac{1}{T_1}$ ) магнитных моментов ядер, входящих в состав исследуемых молекул. Наиболее полно, на наш взгляд, техника эксперимента по измерению времен релаксации применительно к биологии изложена в обзоре группы итальянских исследователей во главе с Росси [1].

Как известно, основным механизмом, определяющим скорость релаксации ядер водорода  $^1\text{H}$  в жидкости, является диполь – дипольное взаимодействие магнитного момента (спина) рассматриваемого ядра со спиновой системой решетки. Характерной особенностью при этом является то, что из-за большой величины магнитного момента ядер  $^1\text{H}$  энергия диполь – дипольного взаимодействия протонов может оставаться достаточно большой даже для ядер, удаленных друг от друга на расстояние до 4 Å (принадлежащих различным частям молекулы, разным молекулам). Это приводит к ощутимому вкладу в скорость релаксации рассматриваемого протона действия магнитных моментов относительно удаленных от него ядер. Это обстоятельство обеспечивает возможность определения расстояний между несвязанными группами протонов (как указывалось в [2], степень диполь-дипольного взаимодействия определяется характером молекулярного движения и *расстоянием* между взаимодействующими ядрами), но вместе с тем усложняет анализ релаксационных параметров ядер  $^1\text{H}$ , поскольку требует одновременного учета большого числа прямых релаксационных и кросс-релаксационных взаимодействий.

Рассмотрим систему магнитных моментов, участвующих в диполь-дипольном взаимодействии. Как показано в [1] в такой системе имеют место следующие соотношения (для  $i$ -го ядра, взаимодействующего с  $j$ -м):

$$R_1^{ns} - R_1^{sel} = \sum_{i \neq j} S_{ij}, \quad (1)$$

$$R_1^{bs} - R_1^{sel} = S_{ij}, \quad (2)$$

где  $R_1^{ns}$ ,  $R_1^{sel}$ ,  $R_1^{bs}$  – соответственно неселективная, селективная и биселективная скорости релаксации,  $S_{ij}$  – кросс-релаксационный вклад взаимодействия  $i$ -го ядра с  $j$ -м.

Итак, проведение трёх экспериментов с измерением неселективных, селективных и биселективных скоростей релаксации даёт возможность выделить определённые релаксационные вклады, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием одной соответствующей пары магнитных ядерных моментов или небольшой группы протонов. Анализ этих вкладов существенно проще по сравнению с анализом всей системы вкладов.

На данном этапе нами измерены неселективные скорости спин-решеточной релаксации для всех групп ядер исследуемого соединения (см. рис. 1) и селективные скорости для следующих протонных групп:  $H_5^{мп}$  (протоны у пятых углеродов пиримидиновых оснований),  $H_5^{yp}$  (протоны у пятых углеродов урацила-основания),  $CH_3$ -группы у шестого углерода пиримидинового основания,  $CH_2$ -группы у азота (рядом с тем же основанием),  $CH_2$ -группы в составе метиленовых цепочек, соединяющих пиримидиновые основания и основание-урацил. Соответствующие значения скоростей  $R_1^{ns}$ ,  $R_1^{sel}$ , их разности приведены в таблице, где также указаны теоретически найденные значения упомянутых разностей.

Таблица. Результаты эксперимента по измерению скоростей спин-решеточной релаксации

Линия	$R_1^{ns}, c^{-1}$	$R_1^{sel}, c^{-1}$	$(R_1^{ns} - R_1^{sel})_{\text{эксп}}, c^{-1}$	$(R_1^{ns} - R_1^{sel})_{\text{теор}}, c^{-1}$
$H_5^{мп}$	<b>0.72</b> <b>0.68</b>	<b>0.65</b> <b>0.63</b>	<b>0.08</b> <b>0.04</b>	<b>0.04-0.05</b>
$H_5^{yp}$	<b>0.34</b>	<b>0.31</b>	<b>0.03</b>	<b>0.03</b>
$NCH_2$	<b>2.62</b>	<b>2.34</b>	<b>0.28</b>	<b>0.25</b>
$C_6-CH_3$	<b>1.46</b>	<b>1.42</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>
$CH_2^{8,9}$	<b>2.76</b>	<b>2.60</b>	<b>0.16</b>	<b>0.12-0.14</b>

На настоящий момент не было возможности измерить времена корреляции молекулярного движения  $\tau_c$  (из [1] известно, что  $R_1 \sim \tau_c$ ) для различных групп протонов исследуемого соединения. Используя величины  $\tau_c$ , измеренные ранее для соединения сходной структуры из анализа времен спин-решеточной релаксации ядер  $^{13}\text{C}$ , были проанализированы полученные нами значения  $(R_1^{\text{ns}} - R_1^{\text{s}})$  модельной структуры, полученной для исследуемого соединения (см. рис. 1) методом молекулярной механики (ММ2), о чем говорилось выше. Теоретические значения  $(R_1^{\text{ns}} - R_1^{\text{s}})$ , указанные в таблице, рассчитаны на уровне тривиальных взаимодействий (с учетом предполагаемого  $\tau_c$ ). Иными словами, учтены кросс-релаксационные вклады лишь от диполь-дипольного взаимодействия исследуемого ядра с ближайшим окружением (см. выражение (1)). Так для расчета  $(R_1^{\text{ns}} - R_1^{\text{s}})$  для протона у пятого углерода пиримидинового основания (см. рис. 1) учтены кросс-релаксационные вклады от взаимодействия его с ближайшей  $\text{CH}_3$ -группой и группой  $\text{NH}$ .

Как видно из приведенной таблицы, рассчитанные теоретически и найденные экспериментально величины  $(R_1^{\text{ns}} - R_1^{\text{s}})$  близки по своим значениям друг к другу. Это говорит о том, что при нашем предположении относительно времен корреляции  $\tau_c$  пока не удастся обнаружить вклад нетривиальных диполь-дипольных взаимодействий. В связи с этим наши дальнейшие планы связаны с измерением точного значения  $\tau_c$ . Это можно сделать, как указывалось выше, измеряя соответствующие времена релаксации для углерода  $^{13}\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Claudio Rossi. Selective Relaxation Techniques in Biological NMR. Department of Chemistry University of Siena, Italy.*
2. *Харламов С.В., Нафикова А.А., Аганов А.В., Михайлов А.С., Резник В.С., Латыпов Ш.К. 1D и 2D корреляционная и релаксационная ЯМР - спектроскопия в изучении строения макроструктурных физиологически активных соединений. Сборник работ российской молодежной научной школы «Новые аспекты применения магнитного резонанса», Казань, 20 – 22 ноября 2002, с. 77.*

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА АЗОТА В  
СПИНАЛЬНЫХ ГАНГЛИЯХ КРЫСЫ МЕТОДОМ ЭПР

Гусева Д.С.<sup>1</sup>, Зверев Д.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский Государственный Медицинский Университет

<sup>2</sup>Казанский Государственный Университет

e-mail: [Dmitry.Zverev@ksu.ru](mailto:Dmitry.Zverev@ksu.ru)

**Введение**

Оксид азота (NO) по своей химической природе относится к двухатомным нейтральным молекулам. Малые размеры и отсутствие заряда обеспечивают этой молекуле высокую проницаемость через мембраны клеток и субклеточных структур. NO, в отличие от других медиаторов, свободно диффундирует от места своего образования без участия какого-либо специального механизма освобождения [1, 2]. Наличие одного электрона с неспаренным спином придает молекуле NO высокую реакционную способность и, соответственно, малое время жизни ( $T_{1/2} \approx 4-6$  сек).

Видимо, в связи со своей уникальностью NO в организме имеет повсеместное распространение и выполняет многочисленные функции. Из наиболее изученных – сигнальная функция в центральной и периферической нервных системах [3–8]. NO, так же, является медиатором воспаления и участвует в бактерицидном и противоопухолевом эффектах лейкоцитов [9–12], участвует в процессах миорелаксации гладкомышечных клеток [13–16].

Весьма успешным методом для изучения свободных радикалов является метод электронного парамагнитного резонанса, основным преимуществом которого является чувствительность порядка  $10^{10}$  спин/Гс. Такая высокая чувствительность открывает

новые возможности для исследования веществ с низкими концентрациями парамагнитных центров, что в первую очередь характерно для биологических объектов.

Объектом нашего исследования являлись спинальные ганглии L4-L5, периферические отростки чувствительных нейронов которых входят в состав седалищного нерва, и, таким образом, представляют собой удобную модель для исследования процессов регенерации нервных клеток.

Цель настоящей работы – поиск наиболее подходящего способа формирования детектируемого при помощи ЭПР парамагнитного комплекса NO-Fe-ДЭТК<sub>2</sub> для определения количественного содержания NO в спинальных ганглиях крысы, позволяющего оценить роль NO в процессах регенерации нервной ткани.

### ***Экспериментальные результаты и обсуждение***

Для определения содержания NO в спинальных ганглиях крысы были апробированы различные методики формирования комплекса NO-Fe-ДЭТК<sub>2</sub> [17–19], однако, положительный результат бы получен только при использовании метода, разработанного группой А.Ф.Ванина [20].

Исследования проводили на белых крысах-самцах массой 200-250 гр. Спиновые ловушки формировали за 30 минут до забора материала. Для этого животным вводили 400 мг/кг диэтилдитиокарбамат (ДЭТК, внутривенно) и цитрат железа (40 мг/кг сульфата железа + 200 мг/кг цитрата натрия, подкожно). ДЭТК, цитрат железа и NO формируют стабильный во времени, детектируемый при помощи ЭПР комплекс (NO-Fe-ДЭТК<sub>2</sub>).

Спустя 30 минут после введения препаратов животных декапитировали, извлекали ганглии, которые помещали в полиэтиленовые трубки с внутренним диаметром 5 мм и сразу замораживали в жидком азоте. Перед измерением спектров ЭПР трубки отогревали и образец помещали в кварцевый дьюар ER 167FD-Q (Bruker, Германия), заполненный жидким азотом.

Спектры ЭПР записывали при температуре жидкого азота с использованием промышленного ЭПР спектрометра Bruker ESP-300 (Bruker, Germany). При этом использовали следующие параметры записи спектров: частота микроволнового

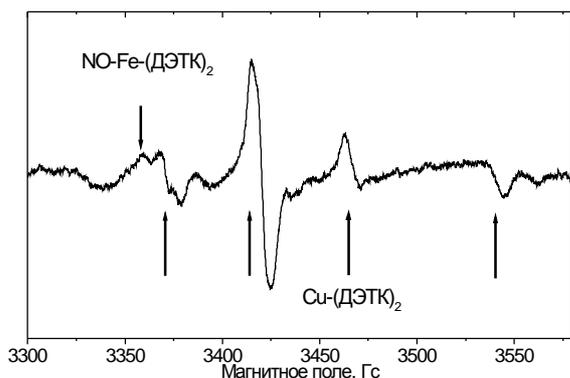


Рис. 1. Типичный спектр ЭПР в ганглиях.

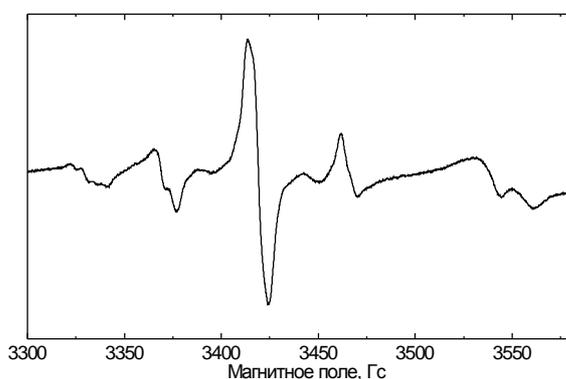


Рис. 2. Спектр от образца, содержащего исключительно  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$  комплекс.

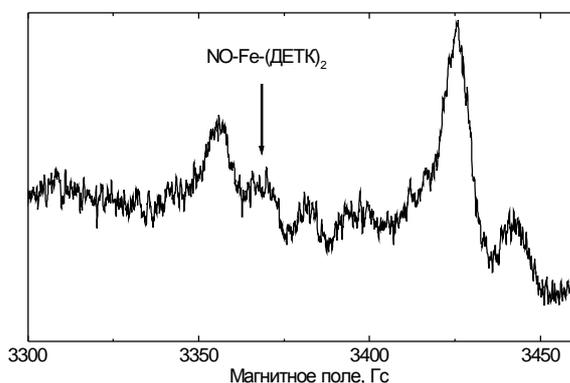


Рис. 3. Результат вычитания спектра от  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$ .

излучения 9.61ГГц (резонатор ER-4105DR,  $\text{TE}_{104}$ ), мощность микроволнового излучения 5 мВт и 50 мВт, частота модуляции магнитного поля 50кГц, амплитуда модуляции магнитного поля 5 Гс, коэффициент усиления  $10^5$ , время записи спектра 10 мин, постоянная времени интегрирования 600 мсек.

Точность протягивания магнитного поля контролировалась при помощи ЯМР гауссметра ER 035M. Типичный спектр ЭПР от ганглиев представлен на рисунке 1.

Было замечено, что форма сигнала ЭПР от образца к образцу практически не изменяется, и меняется лишь соотношение интенсивностей между сигналами от  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$  и  $\text{NO-Fe}-(\text{ДЭТК})_2$ .

Концентрация  $\text{NO-Fe}-(\text{ДЭТК})_2$  определялась при помощи двойного интегрирования спектров и сравнения с

эталонной концентрационной зависимостью. Для определения концентрации комплекса  $\text{NO-Fe-(ДЭТК)}_2$  необходимо исключить из спектра сигнал  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  из-за наличия наложения сигнала  $\text{NO-Fe-(ДЭТК)}_2$  на одну из линий от  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$ . Таким образом, вначале производили вычитание сигнала  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  из измеренных спектров. Для этого записывали спектр от образца, содержащего только  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  комплекс (в животное вводили только раствор ДЭТК) (Рис. 2). Типичный результат вычитания спектра от  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  представлен на рисунке 3. Сигнал в поле 3425 Гс – это не до конца вычтенный сигнал от  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$ , так как форма линии от  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  незначительно изменяется от образца к образцу. Затем получившийся сигнал от  $\text{NO-Fe-(ДЭТК)}_2$  дважды интегрировали и нормировали на специальный множитель, зависящий от параметров образца (масса, длина) и фактора заполнения резонатора. Полученное значение сравнивали с эталонной величиной, определенной из измерения концентрационной зависимости полученной для  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$ , и, таким образом, определяли концентрацию комплекса  $\text{NO-Fe-(ДЭТК)}_2$  в образце.

### Измерение концентрационной зависимости (калибровка спектров)

Синтез  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$ : к водному раствору 0.05 моля  $\text{Et}_4\text{NCS}_2\text{Na}$  в 100 мл воды добавляли по каплям при перемешивании 25 мл слегка подкисленного раствора 0.025

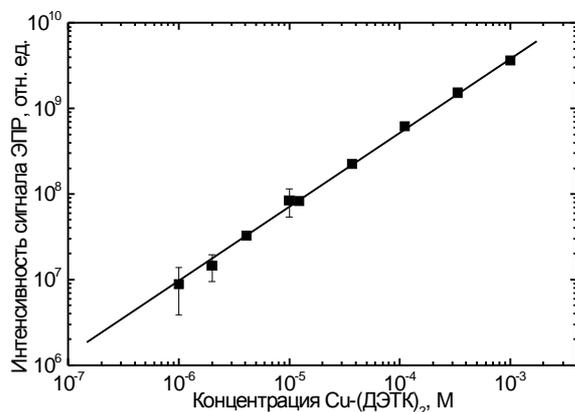


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности сигнала  $\text{Cu-(ДЭТК)}_2$  от концентрации.

моля  $\text{CuSO}_4$ . Выпавший черный осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. После перекристаллизации из  $\text{CCl}_4$  выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали  $\text{CCl}_4$  и высушивали. Кристаллы имеют вид блестящих, крупных темно-коричневых пластин,  $T_{\text{пл}} = 192^\circ \text{C}$ .

Для получения калибровочной зависимости относительной интегральной интенсивности линий ЭПР от содержания меди(II) готовили серию растворов различной концентрации  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$  в толуоле. Использовался перегнанный толуол, который высушивался и хранился над молекулярными ситами 4Å. Фондовый раствор готовили путем продолжительного растворения точной навески кристаллов  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$  в фиксированном объеме толуола в плотно закупоренной посуде. Остальные растворы получали из фондового способом последовательного разбавления и использовали в свежеприготовленном состоянии. Концентрации  $\text{Cu}-(\text{ДЭТК})_2$  в калибровочной серии изменялись от  $10^{-3}$  моль/л до  $10^{-6}$  моль/л. Все полученные растворы замораживались при температуре жидкого азота для получения высококачественных стекол и спектров ЭПР.

Обработка результатов концентрационной серии проводили аналогично определению концентрации  $\text{NO-Fe}-(\text{ДЭТК})_2$  в исследуемых образцах. Затем строили зависимость интегральной интенсивности линии с  $g=2.005$  от концентрации (Рис. 4).

Определение содержания оксида азота в спинальных ганглиях показало, что у интактных животных концентрация составила  $7.31 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Авторы выражают благодарность Штырлину В.Г. за изготовление концентрационной серии, а так же Силкину Н.И., Чельшеву Ю.А за общее руководство в выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке грантов CRDF (BRNE REC-007), ФЦП “Интеграция” ИНТ–17 и Фонда НИОКР Республики Татарстан (проект 06–6.6–231).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Palmer R.M.J., Ashton D.S., Moncada S. Nature **333**, 664 (1988).
2. Radomski M.W., Palmer R.M.J., Moncada S. Proc. Natl. Acad. Sci. **87**, 5193 (1990).
3. Гуляева Н.В. Нейрохимия. **12**, 3, 63 (1995).
4. Реутов В.П., Сорокина Е.Г., Охотин В.Е., Косицын Н.С. М.: Наука.(1997)., 159 с.

5. Уразаев А.Х., Зефиоров А.Л. Успехи Физиол. Наук. **30**, 1, 54 (1999).
6. Bredt D.S., Snyder S.Y. Neuron. **8**, 1, 3 (1992).
7. Schuman E.M., Madison D.V. Annu. Rev. Neurosci. **17**, 153 (1994).
8. Grozdanovik Z., Baumgarten H.G. Histol. Histopathol. **14**, 243 (1999).
9. Marletta M.A. Trends Biol. Sci. **14**, 488 (1989).
10. Amin A.R., Vyas P., Attur M., Leszczyanska-Piziak J., Patel I.R., Weissmann G., Abramson S.B. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **92**, 55 (1995).
11. Hooper D.C., Ohnishi S.T., Kean R., Numagami Y., Dietzschold B., Koprowski H. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **92**, 12, 5312 (1995).
12. Star R.A., Rajora N., Huang J., Stock R.C., Catania A., Lipton J.M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **92**, 12, 8016 (1995).
13. Palmer R.M.J., Ferrige A.G., Moncada S. Nature. **327**, 524 (1987).
14. Rapoport R.M., Drazin M.B., Murad F. Nature. **306**, 174 (1983).
15. Bredt D.S., Snyder S.H. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **87**, 682 (1990).
16. Hecker M., Boese M., Schini-Kerth V.B., Muelsch A., Busse R. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **92**, 10, 4671 (1995).
17. Цапин А.И., Степаничев М.Ю., Либе М.Л., Гуляева Н.В. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. **1**, 39 (1994).
18. Zhang D., Xiong J., Hu J., Li Y., Zhao B. Appl. Magn. Reson. **20**, 345 (2001)
19. Sheu F.S., Zhu W., Fung P.C.W. Biophys J., **78**, 3, 1216 (2000).
20. Mikoyan V.D., Kubrina L.N., Serezhenkov V.A., Stukan R.A., Vanin A.F. Biochim. Biophys. Acta **1336**, 225 (1997).

СВЕРХИЗЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОСПИНОВЫХ МОЛЕКУЛ  
В ПЕРЕМЕННОМ ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Каганов И.В., Хеннер В.К.

Пермский госуниверситет, Пермь, 614600, Букирева, 15

Email: [kag@pspu.ac.ru](mailto:kag@pspu.ac.ru)

Хорошо известный в оптике [1] эффект сверхизлучения существует и в радиочастотной области [2,3], хотя и менее доступен наблюдению в связи со значительно меньшей интенсивностью когерентного излучения. В этой области быстрые релаксационные процессы (в частности поперечная блоховская релаксация) маскируют когерентные процессы.

Примером системы, где когерентные процессы наблюдаемы, являются сравнительно недавно открытые [4,5,6,7] молекулярные наномангниты из высокоспиновых молекул. Последние представляют собой кристаллы органических молекул, содержащих порядка 10 атомов переходного металла, связанных внутри молекулы косвенным обменным взаимодействием. В результате каждая молекула обладает большим спином и микрокристалл ведет себя как суперпарамагнетик. Радиационное трение приводит к сверхизлучению, которое в таких кристаллах может быть одним из основных механизмов релаксации ввиду того, что при низких температурах время поперечной релаксации велико [8,9].

Когерентная релаксация в постоянном поле подчиняется закону  $M_z \propto \text{th}\left(\frac{t-t_0}{t}\right)$  [3,10], где  $M_z$  — продольная компонента магнитного момента. Рассмотрим явление когерентной релаксации (сверхизлучения) парамагнетика в переменном поле

$\mathbf{H} = (0, 0, H_0 \cos wt)$ ,  $w \ll gH_0$ . Обратим внимание на то, что модулируется продольная, а не поперечная составляющая магнитного поля.

Уравнение движения магнитного момента  $\mathbf{M}$  кристалла будет иметь вид

$$\dot{\mathbf{M}} = \mathbf{M} \times g \left( \mathbf{H} + b \frac{M_z}{V} \hat{z} - \frac{1}{2c^2 V^{1/3}} \overset{\bar{I}}{\mathbf{I}} \mathbf{M} + \frac{2}{3c^3} \overset{\bar{R}}{\mathbf{R}} \right) + \mathbf{R} \quad (1)$$

где  $\hat{z}$  — единичный вектор вдоль оси  $Oz$ ,  $b$  — коэффициент анизотропии,  $V$  — объем образца,  $I_{ij}$  — тензор, определяемый формой образца,  $\mathbf{R}$  — член, описывающий поперечную блоховскую релаксацию,  $g$  — гиромагнитное отношение. Второй член в круглых скобках определяет поле анизотропии (он возникает из члена  $DS_z^2$  в гамильтониане  $H = -\mathbf{H}\mathbf{S} - DS_z^2$  как в уравнениях Ландау — Лившица [11]), третий и четвертый возникают как разложение поля запаздывающего потенциала по степеням  $gH_0 V^{1/3} / c$  [12]. Третий член описывает сдвиг резонансной частоты, а четвертый — радиационное трение.

Будем в дальнейшем считать поле  $\mathbf{H}$  и поле анизотропии большими по величине по сравнению со всеми остальными полями в кристалле. Тогда вращение  $\mathbf{M}$  вокруг эффективного поля  $\mathbf{H} + b \frac{M_z}{V} \hat{z}$  является наиболее быстрым движением, тогда как все остальные эффекты сравнительно медленны. Усредняя (1) по быстрому движению и обезразмеривая, а также пренебрегая сдвигом резонансной частоты благодаря третьему члену в (1), получим окончательные уравнения движения

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \chi r^2 (\cos \Omega t + Kn_z)^3; \\ \dot{y} &= -r \left( 1 + \chi n_z (\cos \Omega t + Kn_z)^3 \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $r^2 = n_x^2 + n_y^2$ ,  $n_{x,y,z} = M_{x,y,z} / M(0)$  — нормированные компоненты магнитного

момента,  $K = \frac{bM(0)}{VH_0}$  — коэффициент анизотропии,  $\chi = T_2 / T_R$  ( $T_R = \frac{3c^3}{2g^4 H_0^3 M(0)}$ ) —

отношение блоховского времени поперечной релаксации и характерного времени

продольной релаксации благодаря радиационному трению (спин-решеточным взаимодействием мы пренебрегаем),  $\Omega = \omega T_2$ ,  $n_z(0) = \cos J(0)$  ( $J(0)$  — начальный угол отклонения от оси  $Oz$ ); время измеряется в единицах  $T_2$ .

Рассмотрим подробно случай  $K = 0$  (отсутствие анизотропии) и  $x \rightarrow \infty$  (медленная поперечная релаксация). Этот случай может быть реализован при низких температурах. Тогда уравнения (2) решаются аналитически и дают

$$n_z(t) = \text{th} \left( \frac{x}{12\Omega} (9 \sin \Omega t + \sin 3\Omega t) + \frac{1}{2} \ln \frac{1+n_z(0)}{1-n_z(0)} \right). \quad (3)$$

Пример такого решения приведен на Рис. 1. Обращают на себя внимание практически прямоугольные импульсы переключения, которые потенциально могут быть использованы в различных микроскопических триггерных устройствах.

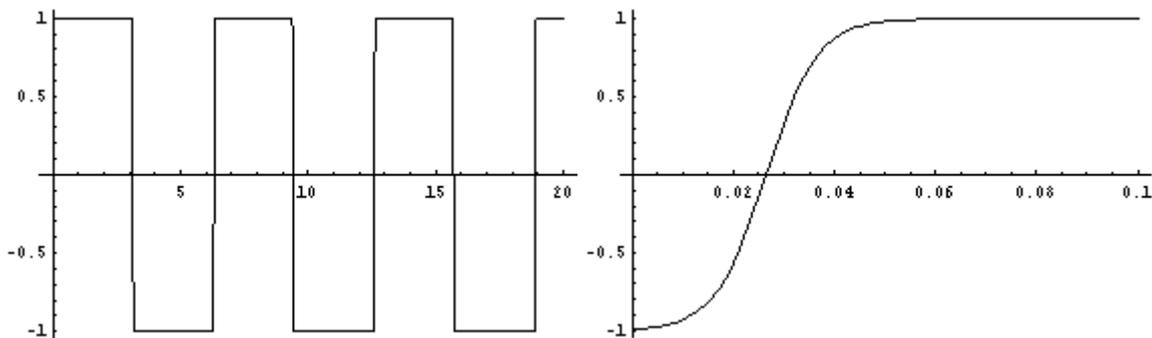


Рис. 1. Функция  $n_z(t)$  при  $x = 100, \Omega = 1, n_z(0) = -0.99$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] R.H. Dicke, Phys. Rev. **93**, 99 (1954).
- [2] Г.В. Скороцкий, А.А. Кокин, ЖЭТФ **10**, 572 (1960).
- [3] C.L. Davis, I.V. Kaganov, V.K. Henner, Phys. Rev. B **62**, 12328 (2000).
- [4] T. Lis, Acta Crystallogr., Sec. B, **36**, 2042 (1980).
- [5] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, Phys. Rev. Lett., **76**, 3830 (1996).

- [6] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater., **140 - 144**, 379 (1995).
- [7] J.M. Hernandez, E. del Barco, J. Tejada, E.M. Chudnovsky, G. Bellessa, Europhys. Lett., **47**, 722 (1999).
- [8] V.K. Henner, I.V. Kaganov, Phys.Rev. B **68**, 144420 (2003).
- [9] E.M. Chudnovsky, D.A. Garanin, Phys. Rev. Lett. **89**, 157201 (2002).
- [10] V.I. Yukalov, Laser Phys. **12**, 1089 (2002).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1992.
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория поля*, М.: Наука, 1988.

## ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛУПРОВОДНИКЕ



Карелин С.Ю.

Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины

e-mail: [buran@ire.kharkov.ua](mailto:buran@ire.kharkov.ua)

В представленной работе проведено исследование полупроводников типа  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с высоким содержанием хрома, хранившихся три года в нормальных условиях, методом ЭСР. Целью работы было исследование перехода в фазу спинового стекла, обнаруженного в этом веществе в предыдущих исследованиях, и изучение изменения его свойств после длительного хранения. Определено, что после столь длительного хранения переход в фазу спинового стекла исчезает из-за уменьшения в нем концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . При температуре  $T < 150\text{K}$  обнаружена неоднородно уширенная ассиметричная линия ферромагнитного резонанса, объясняемая наличием включений  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , не наблюдавшаяся в предыдущих исследованиях.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ  $\text{LaGaO}_3:\text{Mn}^{3+}$ 

Коновалов А.А

КФТИ КазНЦ РАН

e-mail [alexey@kfti.knc.ru](mailto:alexey@kfti.knc.ru)

Методом высокочастотной перестраиваемой ЭПР спектроскопией в диапазоне (65-400 ГГц) были исследованы образцы  $\text{LaGaO}_3$  допированные ионами Mn. В диапазоне 150 – 250 ГГц было обнаружено большое число резонансных переходов, предположительно принадлежащих ионам  $\text{Mn}^{3+}$ . Полученные спектры свидетельствуют о наличие нескольких парамагнитных центров, с различными g-факторами. Однако из-за неоднозначной ориентации кристалла на сегодняшний день мы не можем четко определить структуру этих центров.

Предметом представляемого доклада является обсуждение предварительных экспериментальных результатов.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС  $\text{Yb}^{3+}$   
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  И  $\text{CsCaF}_3$

<sup>1</sup> Фалин М.Л., <sup>1</sup> Латыпов В.А., <sup>2</sup> Леушин А.М., <sup>3</sup> Хайдуков Н.М., <sup>4</sup> Callens F,  
<sup>4</sup> Vrielinck H, <sup>5</sup> Hofstaetter A.

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт, Казань 420029, Сибирский тракт, 10/7

<sup>2</sup> Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии, Москва 117907, Ленинский проспект, 31

<sup>4</sup> University of Ghent, B-9000 Ghent, Belgium

<sup>5</sup> I. Physics Institute, University of Giessen, Giessen D-35392, Germany

e-mail: [vlad@kfti.knc.ru](mailto:vlad@kfti.knc.ru)

Представлены результаты исследований ДЭЯР кубического парамагнитного центра иона  $\text{Yb}^{3+}$  в монокристаллах фторэльпасолита  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  и перовскита  $\text{CsCaF}_3$ . Определены параметры суперсверхтонкого взаимодействия  $\text{Yb}^{3+}$  с ионами фтора и цезия ближайшего окружения.

В отличие от широко исследуемых хлор- и бромэльпасолитов, активированных примесными редкоземельными ионами РЗИ), фторэльпасолитам уделяется значительно меньшее внимание. В основном это обусловлено сложными техническими проблемами синтеза таких соединений. В то же время комплексное исследование РЗИ в таких системах методами магнитного резонанса и оптической спектроскопии наряду с другими фторидами, например, с перовскитами, чьи структурные данные весьма близки к фторэльпасолитам, имеет большое значение для понимания магнито-оптических свойств различных веществ, активированных РЗИ. Ион  $\text{Yb}^{3+}$  в кубическом монокристалле  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  был исследован методами ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) в [1]. Следует отметить, что в данной работе полученные знаки параметров взаимодействия  $\text{Yb}^{3+}$  с ионами фтора и цезия (суперсверхтонкое взаимодействие – ССТВ) вызывают сомнение в правильности их определения, поскольку они противоречат результатам в подобных матрицах [2]. В [3] были представлены данные по оптической спектроскопии  $\text{Yb}^{3+}$  в этой же матрице. Исследования ЭПР и оптической спектроскопии  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CsCaF}_3$  были проведены в [4]. Настоящая работа представляет предварительные результаты исследования парамагнитных центров (ПЦ) кубической симметрии  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  и  $\text{CsCaF}_3$

методом ДЭЯР. Данное исследование представляет интерес, поскольку эти кристаллы имеют одинаковое ближайшее окружение иона  $\text{Yb}^{3+}$  и практически одинаковые расстояния между ионом  $\text{Yb}^{3+}$  и ионами  $\text{F}^-$  ближайшего окружения ( $R_{\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-} = 2.262 \text{ \AA}$  и  $2.257 \text{ \AA}$  для  $\text{CsCaF}_3$  [5] и  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  [6], соответственно).

Монокристаллы  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ , активированные 0.01, 0.1, 1.0 и 10.0 ат. %  $\text{Yb}^{3+}$  были синтезированы в ходе химической реакции водных растворов щелочных фторидов с примесью  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при температуре 750 К и давлении 100-150 МПа. Кристаллы  $\text{CsCaF}_3 : \text{Yb}^{3+}$  выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере. Активация кристаллов осуществлялась введением 1.5 мол.%  $\text{YbF}_3$  в шихту. На Рис. 1 представлены фрагменты кристаллических структур двух исследуемых матриц.

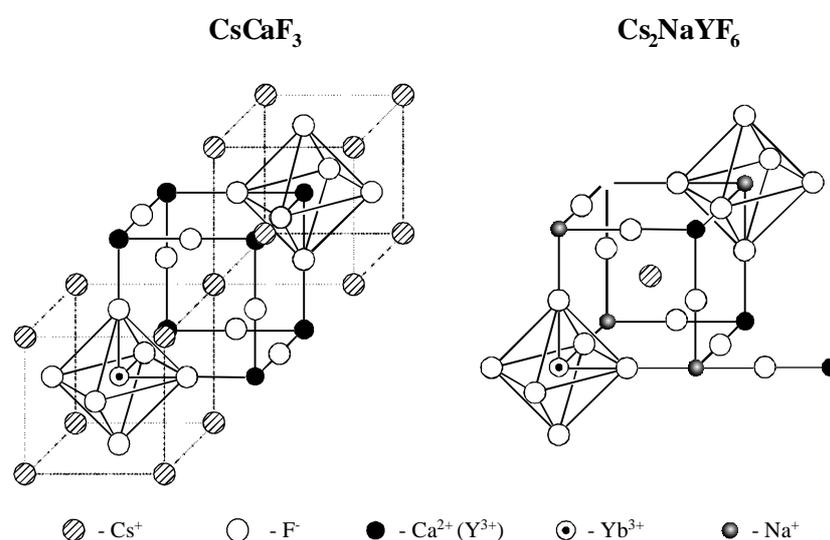


Рис. 1. Фрагменты кристаллических решеток кристаллов  $\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$

Измерения ЭПР и ДЭЯР проводились на модифицированном трехсантиметровом спектрометре ERS-231 (Германия) [7] и Bruker Elexsys E500 при  $T = 4.2 - 10\text{K}$ . Анализ спектров ЭПР и ДЭЯР показал, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  образуют один ПЦ кубической симметрии в  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  и замещают  $\text{Y}^{3+}$ . В  $\text{CsCaF}_3$  выделено три типа ПЦ  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}(\text{I})$ ,  $\text{Yb}^{3+}(\text{II})$ ,  $\text{Yb}^{3+}(\text{III})$ , находящихся в структурно-неэквивалентных позициях. ПЦ  $\text{Yb}^{3+}(\text{I})$  и  $\text{Yb}^{3+}(\text{II})$  представляют комплексы кубической симметрии (замещая  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ , соответственно), а  $\text{Yb}^{3+}(\text{III})$  - состоит из четырех магнито-неэквивалентных комплексов тригональной симметрии. Спектры ДЭЯР снимались при вращении магнитного поля  $H$  в плоскости (001) на четном изотопе  $\text{Yb}^{3+}$ . Для точной идентификации линий ДЭЯР по

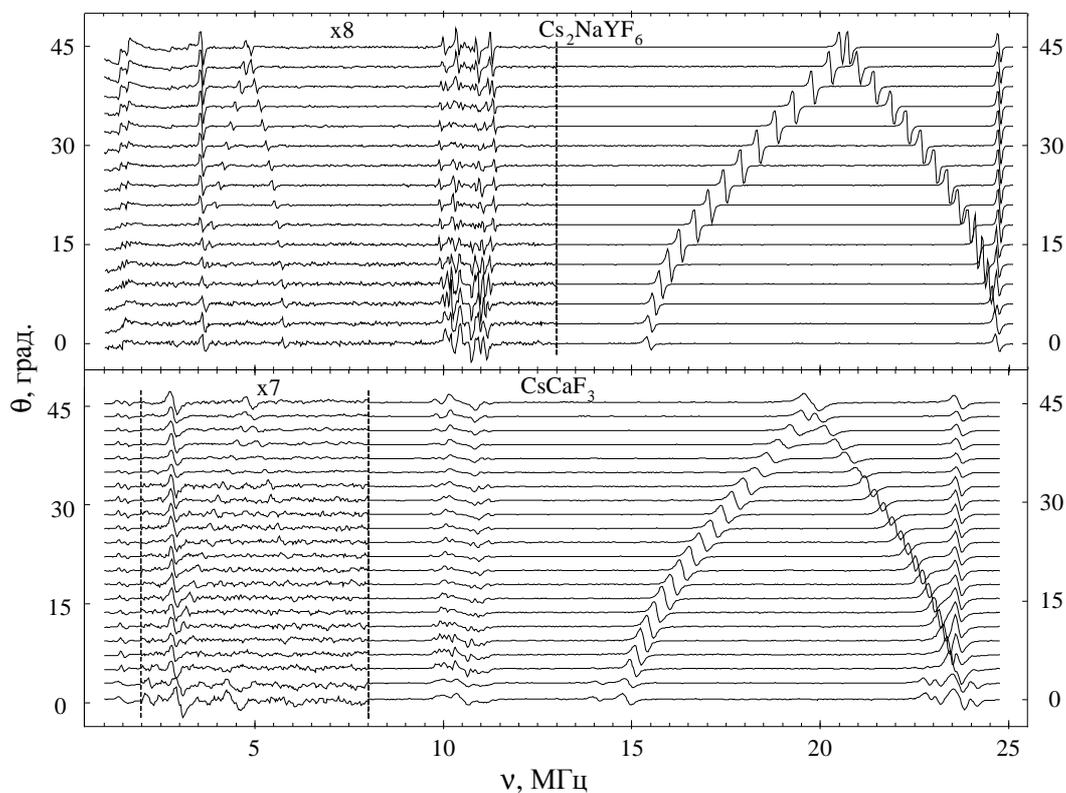


Рис. 2. Экспериментальная угловая зависимость линий ДЭЯР  $\text{Yb}^{3+}(\text{I})$  в  $\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  при вращении магнитного поля  $\text{H}$  в плоскости (001).  $0^\circ$  - [100],  $45^\circ$  - [110].

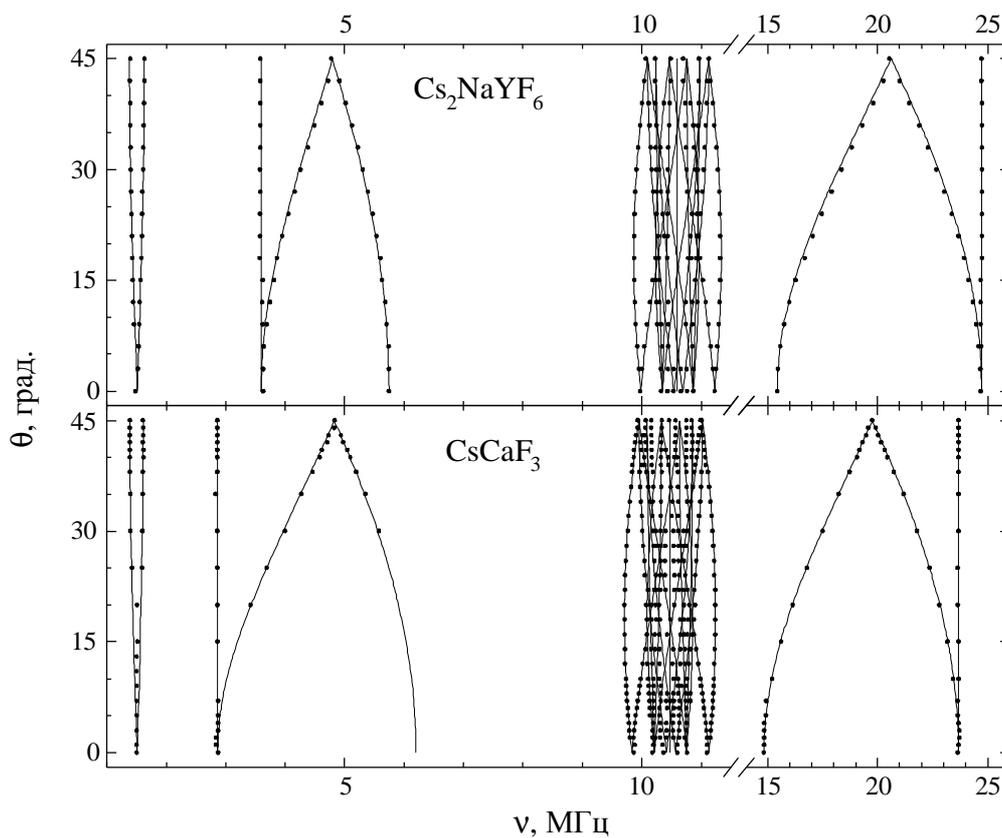


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая угловые зависимости линий ДЭЯР в плоскости (001).  $\bullet$  – эксперимент, — - теория на основе параметров ССТВ из Таблицы.  $0^\circ$  - [100],  $45^\circ$  - [110].

угловая зависимость (Рис. 2 и 3). Параметры аксиального спин-гамильтониана ССТВ приведены в Таблице, где  $A_s$  и  $A_p$  изотропная и анизотропная части ССТВ. В этой же Таблице для сравнения приведены данные для  $Yb^{3+}$  в  $KMgF_3$  [2]. Для определения знаков параметров ССТВ использовалась методика, развитая в [8].

Таблица. Экспериментальные значения параметров ССТВ (в МГц)  $Yb^{3+}$

с ионами фтора и цезия.  $a_0$  - постоянная решетки.

	g-фактор	Ион	Корд. сфера	$A_s$	$A_p$	
$CsCaF_3$ $a_0 = 4.523 \text{ \AA}$ [5]	(-) 2.581	F Cs	I I	20.577 (10) 0	- 5.963 (10) 0.223 (10)	настоящая работа
$Cs_2NaYF_6$ $a_0 = 9.026 \text{ \AA}$ [6]	(-) 2.590	F Cs	I I	22.111 (10) 0	- 6.208 (10) 0.221 (10)	настоящая работа
$Cs_2NaYF_6$	2.581	F Cs	I I	- 22.07 - 0.006	6.198 0.239	[1]
$KMgF_3$ $a_0 = 3.973 \text{ \AA}$	(-) 2.584	F	I	23.279	- 5.932	[2]
$KZnF_3$ $a_0 = 4.040 \text{ \AA}$	(-) 2.584	F	I	23.065	- 5.965	[2]

Как видно из таблицы, значения параметров ССТВ для  $Cs_2NaYF_6 : Yb^{3+}$ , определенные в данной работе, совпадают с данными [1], но противоположны по знаку. Установлено, что параметры ССТВ  $Yb^{3+}$  для фторэल्पасолитов и перовскитов имеют одинаковый знак, т.е. механизмы связи примесный редкоземельный ион-лиганд в данных фторидных соединениях имеют общий характер [9].

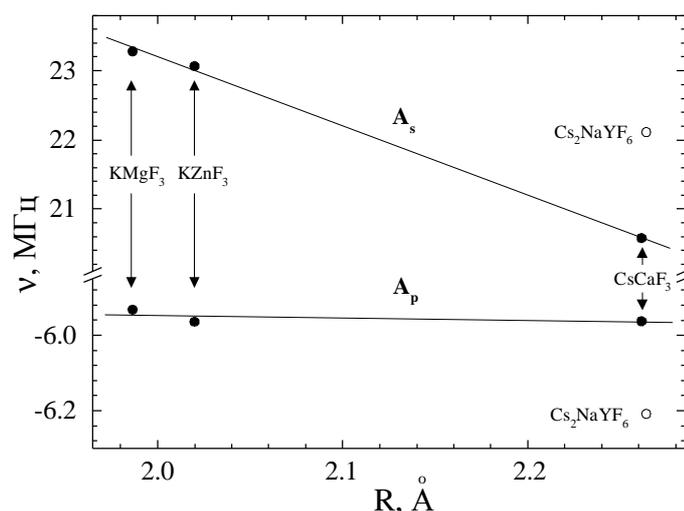


Рис.4. Зависимость  $A_s$  и  $A_p$  от расстояния  $Yb^{3+}$  и иона фтора ближайшего окружения.

Несмотря на практически полное совпадение структурных параметров ближайшего окружения  $Yb^{3+}$  для исследуемых матриц обнаружено резкое несоответствие значений

$A_s$  и  $A_p$  на зависимости этих параметров от расстояния  $Yb^{3+}-F^-$  для кристаллов типа перовскита и эльпасолита (Рис. 4). Имеющиеся различия, по-видимому, обусловлены разными катионными окружениями, следующими за ближайшими к  $Yb^{3+}$  координационными сферами  $F^-$  и  $Cs^+$ . Отметим, что подобная аномальная зависимость наблюдается также для параметров кристаллического поля  $V_4$  и  $V_6$  [3].

Работа поддержана РФФИ (№ 02-02-16648) и ISTC 2121.

- [1] Th. Pawlik, J.-M. Spaeth, M. Otte, H. Overhof 1995 *Rad. Effects and Defects in Solids* **135** 547
- [2] M.L. Falin, V.P. Meiklyar, A.L. Konkin 1980 *J. Phys. C: Solid. St. Phys.* **13** 1299
- [3] М.Л. Фалин, К.И. Герасимов, В.А. Латыпов, А.М. Леушин, Н.М. Хайдуков, F. Callens, H. Vrielinck 2002 *Труды второй научной молодежной школы "Оптика-2002"* Санкт-Петербург 45
- [4] В.Ф. Беспалов, М.Л. Фалин, Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, И.Р.Ибрагимов, Г.М. Сафиуллин 1996 *Appl. Magn.Res.* **11** 125
- [5] R.W.G. Wyckoff 1963 *Crystal Structure* vol. 2, N.Y. Second Edition, Interscience
- [6] K.Feldner, R.Hoppe 1980 *Z. Anorg. Allg. Chem* **417** 131
- [7] M.L.Falin, K.I. Gerasimov, B.N. Kazakov, M.A. Yakshin 1999 *Appl. Magn. Res.* **17** 103
- [8] М.М. Зарипов, В.П. Мейкляр, М.Л. Фалин 1979 *Письма ЖЭТФ* **29** 265
- [9] M.L.Falin, V.A. Latypov, A.M. Leushin, B.N. Kazakov, H. Bill, D. Lovy 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9441

ЭПР МАРГАНЦА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ 

Волнянский М.Д., Омельченко К.С.

Днепропетровский национальный университет,

Днепропетровск, 49050, ул. Научная, 13, Украина

e-mail: [omelchenko@ua.fm](mailto:omelchenko@ua.fm)

Исследовались кристаллы литий-натрий тетрагерманата  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ , выращенные методом Чохральского. Известно, что при комнатной температуре соединение  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  находится в параэлектрической фазе и имеет орторомбическую кристаллическую ячейку ( $R\text{cca} - D_{2h}^8$ ). Переход в сегнетоэлектрическую фазу происходит при  $T_C = 112,7 \text{ K}$  [1]. Введение в кристаллы  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  примеси марганца приводит к появлению яркой фотолюминесценции. Спектр люминесценции при  $T=300 \text{ K}$ , полученный при ультрафиолетовом возбуждении образцов ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ), приведен на рис.1. Видно, что этот спектр неэлементарный - в нем разрешены полосы с максимумами излучения на длинах волн 580нм, 664нм и 678нм. Это свидетельствует о

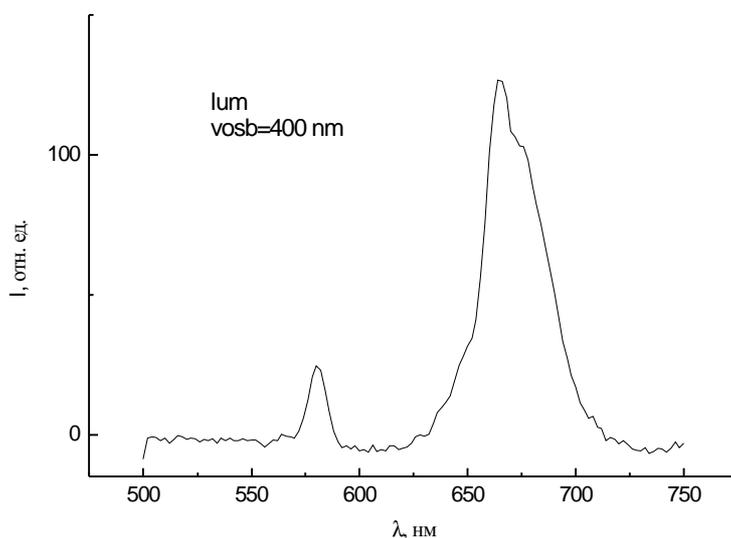


Рис. 1

том, что примесные ионы марганца, внедряясь в кристаллическую решетку  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ , могут занимать несколько типов структурно-неэквивалентных позиций. Какие это позиции? Какое зарядовое состояние у примесных ионов марганца? Для ответа на эти взаимосвязанные вопросы нами был использован метод ЭПР. Исследования спектров ЭПР проводились на радиоспектрометре “Radiopan” SE/X – 2543. При комнатной температуре в спектрах ЭПР исследуемых кристаллов в магнитных полях до 600 мТл наблюдаются три группы линий СТС марганца. Для выяснения природы и симметрии локального окружения парамагнитных центров были проведены исследования угловой зависимости спектров ЭПР. Следует отметить, что угловые зависимости всех групп линий ЭПР при вращении магнитного поля в трех главных плоскостях кристаллов (100), (010) и (001) отличаются друг от друга незначительно и показывают сильную анизотропию (рис.2). Понятно, что локальная симметрия окружения парамагнитных центров марганца является, как минимум, орторомбической. Значения  $g$ -факторов,  $g_{xx} = 4,2439$ ,  $g_{yy} = 4,2439$ ,  $g_{zz} = 1,9716$  были определены по положению группы линий СТС с наибольшей интенсивностью. Следует также отметить анизотропный характер сверхтонкого взаимодействия.

О чем могут свидетельствовать эти первые предварительные результаты

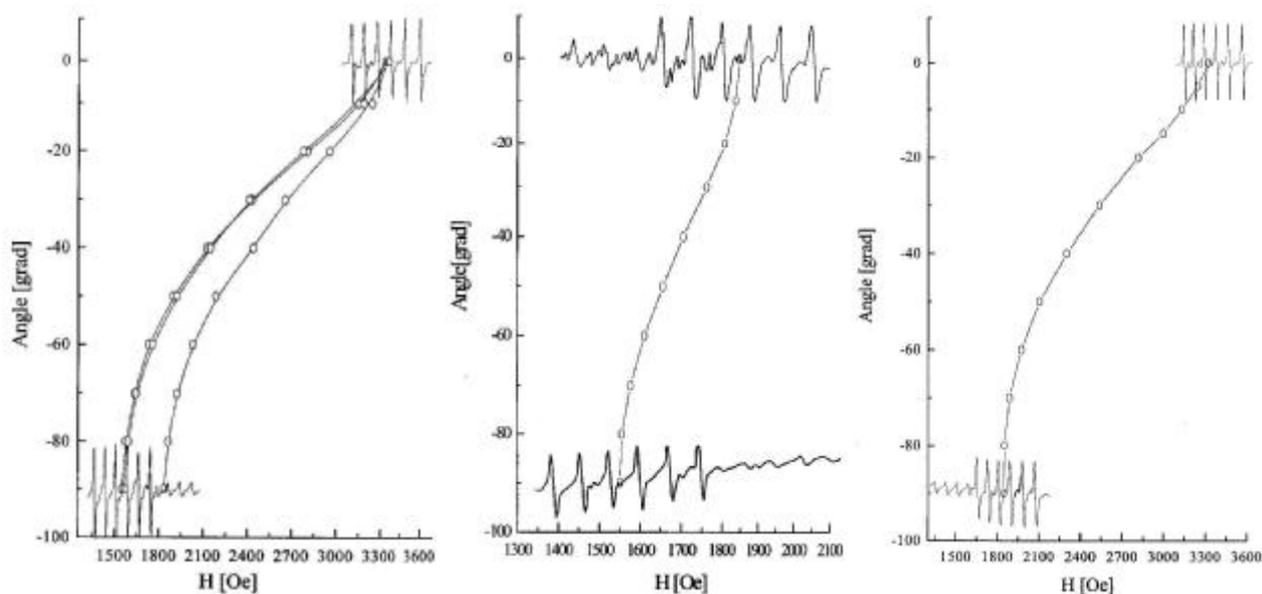


Рис. 2

экспериментов?

С одной стороны, можно предположить, что все три наблюдаемые группы линий СТС являются переходами тонкой структуры парамагнитных центров одинаковой природы. Это могут быть ионы марганца  $Mn^{4+}$  со спином  $S = 3/2$ , электронной конфигурацией  $3d^3$  и зарядовым состоянием  $+4$ . Такой случай мог бы иметь место при изовалентном замещении марганцем позиций четырехвалентных ионов германия. Но тогда не совсем понятными являются такие факты как наблюдаемое соотношение интенсивностей линий разных групп СТС и практически одинаковый характер их угловой зависимости.

С другой стороны, можно считать, что все три группы линий СТС принадлежат трем разным центрам, образованных ионам марганца в разных позициях. Спин парамагнитных центров в этом случае  $S = 1/2$ . Это может быть в двух случаях. Или электронная конфигурация марганца -  $3d^1$  и зарядовое состояние  $+6$ , а это очень маловероятно, или если мы имеем дело со случаем низкоспинового состояния парамагнитных центров который, как известно [ 2 ], реализуется в сильных кристаллических полях, что в исследуемых кристаллах является вполне реальным.

Тестовым экспериментом для выбора правильного ответа может быть изучение поведения спектра ЭПР при переходе через температуру фазового перехода. Действительно, на рис.3 представлен спектр ЭПР в кристалле после его перехода в сегнетоэлектрическую фазу (77 К). Можно видеть, что характерное расщепление линий спектров ЭПР электрическими полями наблюдается только для одного из трех переходов. Это свидетельствует о том, что в исследуемых кристаллах парамагнитные центры марганца размещаются в трех различных позициях, причем две из них должны находиться в местах кристаллической решетки, нечувствительных к появлению электрического поля поляризации. Относительно зарядового состояния примесных ионов в случае реализации низкоспинового состояния можно утверждать, что они не

будут находиться в кристаллах в виде ионов  $Mn^{4+}$ , так как сильное кристаллическое поле не приводит к изменениям спина  $S = 3/2$ . Спин  $S = 1/2$  в сильных кристаллических полях может быть только у ионов  $Mn^{2+}$  [ 2 ].

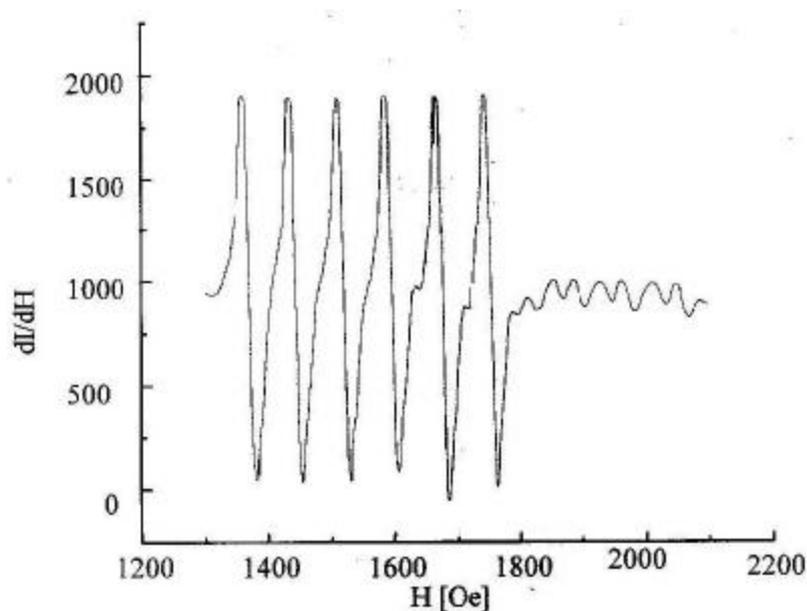


Рис. 3

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю. //ФТТ.1990. Т.33.№6.1903-1908с.
2. Абрагам А., Блани Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер с англ. М., «Мир», 1972

## КАРТИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОРЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ.

Рычагова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

e-mail: [vfrolov@pobox.spu.ru](mailto:vfrolov@pobox.spu.ru)

### **Введение**

Однородность магнитостатического поля имеет первостепенное значение как для ЯМР-спектроскопии, так и для ЯМР-томографии. Обычно степень однородности магнитного поля контролируется по ширине линии спектра, однако этот метод не позволяет получить значения поля как функцию координат, поэтому такой метод оценки неоднородности не всегда дает достаточную информацию. Прямым методом определения точной картины распределения, является сканирование поля с помощью перемещения небольшого образца по объему магнитной системы и поточечного измерения поля. Недостаток этого метода в его трудоемкости и необходимости специального оборудования для его выполнения, не поставляемого фирмами производителями. С другой стороны понятно, что неоднородность поля должна отражаться на ЯМР-томограммах, поэтому можно попытаться так организовать эксперимент, чтобы из него можно было извлечь информацию о картине пространственного распределения магнитного поля (топограмме). Данная работа посвящена разработке метода получения топограммы магнитного поля на основе низкочастотной ядерной магнитнорезонансной томографии.

### **Описание метода**

В процессе работы проведен теоретический анализ того, как именно картина пространственного распределения поля отражается на ЯМР-изображениях, при использовании различных последовательностей градиентных и радиочастотных импульсов. В выражении для спектра сигнала, определяющего ЯМР-изображение, удалось разделить вклады от исходной неоднородности магнитостатического поля и приложенных в эксперименте импульсных градиентных полей. В результате можно сформулировать условие, накладываемое на временные параметры импульсной последовательности с целью ее использования не для получения отображения

пространственного распределения спиновой плотности, а для получения карты поля в пределах образца. В описанных в литературе методах для нахождения картины пространственного распределения поля использовались стандартные импульсные последовательности  $90^\circ$ - $180^\circ$  [1,2]. Оригинальным в предлагаемом подходе является возможность использования для этой цели импульсной последовательности градиентного эха без  $180^\circ$ -градусных радиочастотных импульсов, точная реализация которых в условиях томографического эксперимента всегда затруднительна из-за большого объема образца и неизбежной неоднородности радиочастотного поля в нем. Предложенный метод использует импульсную последовательность, формирующую градиентное эхо: сразу после  $90^\circ$ -импульса, последовательно подаются два импульса градиентов равных по амплитуде и противоположных по знаку (рис.1). Выборка сигнала начинается после включения градиентов  $G_x$  через время, равное удвоенной длительности первого импульса градиента  $2t_G$  («строб» на рис.1). Наличие неоднородности магнитного поля приводит к дополнительному набегу фазы в каждом элементе объема.

Сигнал от однородного образца в одномерном случае имеет следующий вид

$$s(t) = \int \rho(x) e^{i\omega t} dx$$

Определим значение фазы

$\varphi = i\omega t = i[\gamma\Delta\omega 2t_G] + i[\gamma\Delta\omega + \gamma G_x x] t$ , где  $\Delta\omega$ -локальная расстройка, вызванная неоднородностью поля.

Пусть  $\gamma\Delta\omega 2t_G = \varphi_0$ , а  $\gamma\Delta\omega + \gamma G_x x = \omega'$ , тогда  $\varphi = i\varphi_0(x) + i\omega'(x)t$ ;

Тогда спектр выражается таким образом

$$S(\omega) = \int s(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Мы рассматриваем идеальный случай, то есть в принципе, функция  $s(t)$  задана и известна на всем бесконечном протяжении оси времен.

$S(\omega) = \int \exp(-i\omega t) dt \int [\exp\{i\varphi_0(x)\} \cdot \exp\{i\omega'(x)t\}] dx$ , изменим порядок интегрирования

$$S(\omega) = \int \exp\{i\varphi_0(x)\} dx \int \exp\{i(\omega'(x) - \omega)t\} dt$$

Используя понятие  $\delta$ -функции Дирака, получаем  $\int \exp\{it(\omega'(x) - \omega)\} dt = \delta(\omega - \omega'(x))$ ,

отсюда следует  $S(\omega) = \int \exp\{i\varphi_0(x)\} \delta(\omega - \omega'(x)) dx$ .

Из выражений для  $\omega$  и  $\omega'$ :  $\omega'(x) = \gamma\Delta\omega + \gamma G_x x$ ,  $\omega = \gamma G_x x'$

Если выполняется условие  $|\Delta\omega| \ll |G_x x|$ , тогда  $\omega'(x) = \gamma\Delta\omega + \gamma G_x x = \gamma G_x x'$

$$S(\omega) = \int \exp\{i\varphi_0(x)\} \delta[\gamma G_x(x' - x)] dx$$

Теперь пользуясь свойством  $\int f(x) \delta(x' - x) dx = f(x_0)$ , отсюда

$$S(\omega) = \exp\{\varphi_0(x)\} = \exp[2it_G \gamma \Delta\omega] = S'(x)$$

Тогда функция распределения статического поля:

$$\Delta\omega = \arctg \frac{\operatorname{Re} |S'(x)|}{\operatorname{Im} |S'(x)|} 2\gamma t_G$$

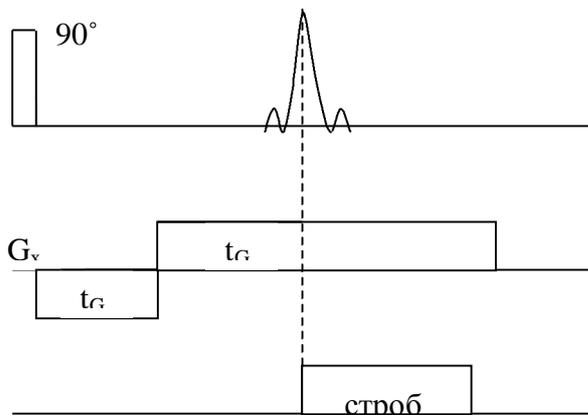


Рис.1

### Численное моделирование.

Поскольку метод является приближенным, представляло интерес выполнить численное моделирование для частных случаев в среде Mathcad.

На рис.2,3 приведен результат моделирования для одного значения градиента, рассматривался одномерный случай, неоднородность поля вводилась в виде градиента.

По форме линии на рис.2 можно сделать вывод о распределении магнитного поля, а

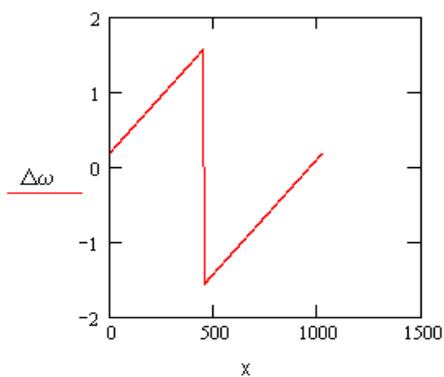


Рис.2

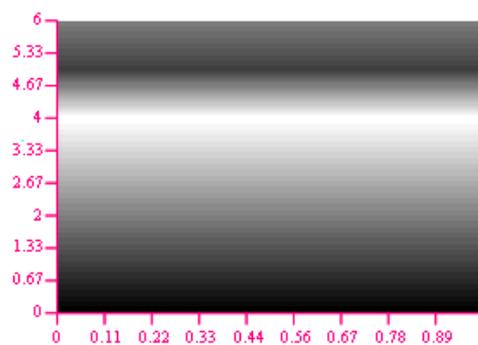


Рис.3

вертикальный участок кривой соответствует набегу фазы, равной  $2\pi$ . Такого рода разрывы можно использовать для построения изолиний магнитного поля. На рис.3 представлена двумерная карта распределения магнитного поля.

Численное моделирование показало пригодность используемого метода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Maudsley A.A., Simon H.E. and Hilal S.K. Magnetic field measurement by NMR imaging/ J. Phys. E: Sci. Instrum., 1984.
2. Sekihara K., Matsui S. and Kohno H. A new method of measuring static field distribution using modified Fourier NMR imaging/ J. Phys. E: Sci. Instrum., 1985.

## ИССЛЕДОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУИЗОЛИРУЮЩИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ 4Н SiC МНОГОЧАСТОТНЫМИ МЕТОДАМИ ЭПР

Д. В. Савченко, С. Н. Лукин, Е. Н. Калабухова

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАНУ,

Пр. Науки, 45, 03028, Киев, Украина,

e-mail: [katia@i.kiev.ua](mailto:katia@i.kiev.ua)

### **Введение**

В последние годы разработка технологии получения монокристаллов карбида кремния (SiC) с полуизолирующими свойствами приобретает особую важность. Этот материал используется в качестве подложек при производстве микроволновых приборов высокой мощности, основанных на SiC и GaN, а также в качестве драгоценных камней. Материал с полуизолирующими свойствами должен иметь высокое сопротивление, что может быть достигнуто путем понижения концентрации и компенсации мелких донорных и акцепторных примесей. Компенсация остаточных примесей достигается введением примесей или дефектов, имеющих глубокие уровни залегания в запрещенной зоне. Такими примесями являются ванадий и марганец, которые образуют ряд уровней в середине запрещенной зоны. Глубокие уровни могут также создаваться дефектами роста. Однако природа этих дефектов остается пока не выясненной, что не позволяет управлять процессом роста кристаллов и проводить ее оптимизацию. Поэтому целью настоящей работы является установление природы ростовых дефектов, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне полуизолирующего 4Н SiC.

### **Эксперимент.**

Исследовались две группы монокристаллов 4Н SiC. Первая группа это полуизолирующий материал SiC, выращенный газотранспортным методом на фирме “CREE” (США). Вторая группа кристаллов это монокристаллы 4Н SiC n-типа, выращенные сублимационным сэндвич методом с нарушенным стехиометрическим составом в сторону избытка углерода за счет большой скорости роста кристаллов в лаборатории ФТИ РАН им. А. Ф. Иоффе.

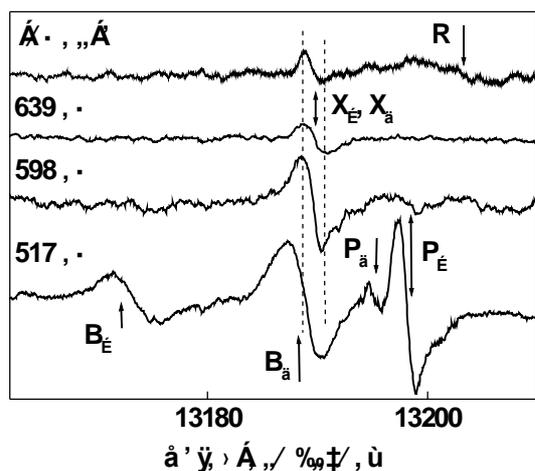
При исследовании полуизолирующего материала SiC, в котором до освещения межзонным или межпримесным светом практически не наблюдаются сигналы ЭПР, использовался метод фото ЭПР, включающий в себя метод фотовозбуждения и фотоотжига спектров ЭПР.

Для освещения образцов использовались два источника света: лампа ДРШ-250 и 100 Вт ксеноновая лампа в комбинации со стеклянными и интерференционными фильтрами, что дало возможность проводить эксперименты по фото ЭПР в диапазоне длин волн от 380 нм до 1000 нм. Сфокусированный линзой свет поступал в резонатор через световод, на торце которого устанавливался образец, ориентированный так, что ось  $c$  кристалла была перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля.

Для успешного анализа лигандной структуры спектра ЭПР дефектов была использована техника высокополевого/высокочастотного (ВП/ВЧ) ЭПР: спектрометр ЭПР D-диапазона с рабочей частотой 140 ГГц, обладающий высокой разрешающей способностью по  $g$ -фактору (в 14 раз выше, чем в X-диапазоне) и повышенной чувствительностью при регистрации спектров ЭПР. Спектрометр D-диапазона был оборудован полуконфокальным резонатором, состоящим из сферического и плоского зеркала, на которое приклеивался образец.

### Результаты.

На Рис. 1 приведен спектр ЭПР полуизолирующего образца 4Н SiC, зарегистрированного на частоте 37 ГГц при  $T = 77$  К. В темноте наблюдался одиночный сигнал ЭПР, который при  $H_0 \parallel c$  расщеплялся на два  $X_r$  и  $X_k$ , соответствующих двум неэквивалентным позициям дефекта в решетке 4Н SiC. Параметры дефекта приведены в Таблице 1. Широкая одиночная линия, обозначенная R, связана с поверхностным дефектом, который отжигается при  $T = 1400$  °С [1].



**Рис.1.** Поведение спектров ЭПР в полуизолирующем 4Н SiC, на частоте 37 ГГц при  $T = 77$  К в темноте и при возбуждении образца светом различной длины волны.  $H_0 \perp c$ .  $B_k, B_r$  - спектры ЭПР бора В.

При облучении полуизолирующих образцов 4Н SiC светом, в спектре ЭПР обнаруживался целый ряд фоточувствительных парамагнитных центров с параметрами, приведенными в Таблице 1, которые возникают или исчезают под действием света определенной длины волны.

Так, при освещении образца светом с энергией фотонов 2.11 эВ (598 нм) интенсивность сигнала ЭПР от X центра начинает падать, одновременно в спектре ЭПР возникают линии ЭПР от бора В в квазикубической  $I_k^B$  и гексагональной  $I_r^B$  позициях решетки с неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС) ( $A_{\perp}^k = 0.9$  Э,

$A_{\perp}^{\Gamma} = 1.2 \text{ Э}$ ), имеющих симметрию  $C_{3V}$  при температуре выше 50 К [2]. Трансформацию ЭПР сигнала от X центра в сигнал ЭПР бора в квазикубической позиции можно легко проследить на Рис. 1 благодаря различной ширине их линий:

$$\Delta H_{\perp}(X)=1,6 \text{ Э}; \Delta H_{\perp}(B_{\kappa})=3 \text{ Э}.$$

**Таблица 1.** Характеристики парамагнитных дефектных центров, наблюдаемых в полуизолирующих 4H SiC образцах и E15 центра, наблюдаемого в 4H SiC p - типе, облученного электронами [3].

Центр	$g_{\parallel}$	$g^{\wedge}$	Сим-метрия	DT, К	S	Заряд	Модель	E <sub>в.з.</sub> + E <sub>i</sub> , эВ	
								Экспер.	Теор. [4]
<b>E15</b>	2.0032	2.0048	$C_{3V}$	25-140	1/2/0	1+/0	$V_C^+$	1.47	г: 1.53 к: 1.41
<b>X<sub>Г</sub></b>	2.0025	2.0044	$C_{3V}$	25-100	0/1/2	0/1-	$V_C^-$	2.11	1.90
<b>X<sub>К</sub></b>	2.0028	2.0043	$C_{3V}$	25-100	0/1/2	0/1-	$V_C^-$	2.11	2.09
<b>P<sub>Г</sub></b>	2.0048	2.0030	$C_{3V}$	50-77	0/1/2	2-/3-	$V_{Si}^{3-}$	2.11	2.26
<b>P<sub>К</sub></b>	2.00365	2.00365	$T_d$	50-77	0/1/2	2-/3-	$V_{Si}^{3-}$	2.11	2.14
<b>B<sub>К</sub></b>	2.0063	2.0046	$C_{3V}$	50 - 77	0/1/2	1-/0	$B_{Si}^- - C^+$	0.3	-
<b>B<sub>Г</sub></b>	2.0019	2.0070	$C_{3V}$	50 - 77	0/1/2	1-/0	$B_{Si}^- - C^+$	0.3	-

Кроме того, в спектре ЭПР появляются две одиночные линии от дефектного центра P в двух неэквивалентных позициях решетки 4H SiC P<sub>Г</sub> и P<sub>К</sub> с параметрами, приведенными в Таблице 1. Учитывая тот факт, что отжиг X центра и появление P центра в спектре ЭПР происходит приблизительно при одной и той же энергии фотонов 2.11эВ, можно определить уровни залегания центров в запрещенной зоне, взяв пороговую энергию фото возбуждения P центра и фото отжига X центра, как энергетическое расстояние их уровней залегания от валентной зоны:

$$E_p \approx E_x = E_{з.п.} - 1,15 \text{ эВ} = E_{в.з.} - 2,11 \text{ эВ}$$

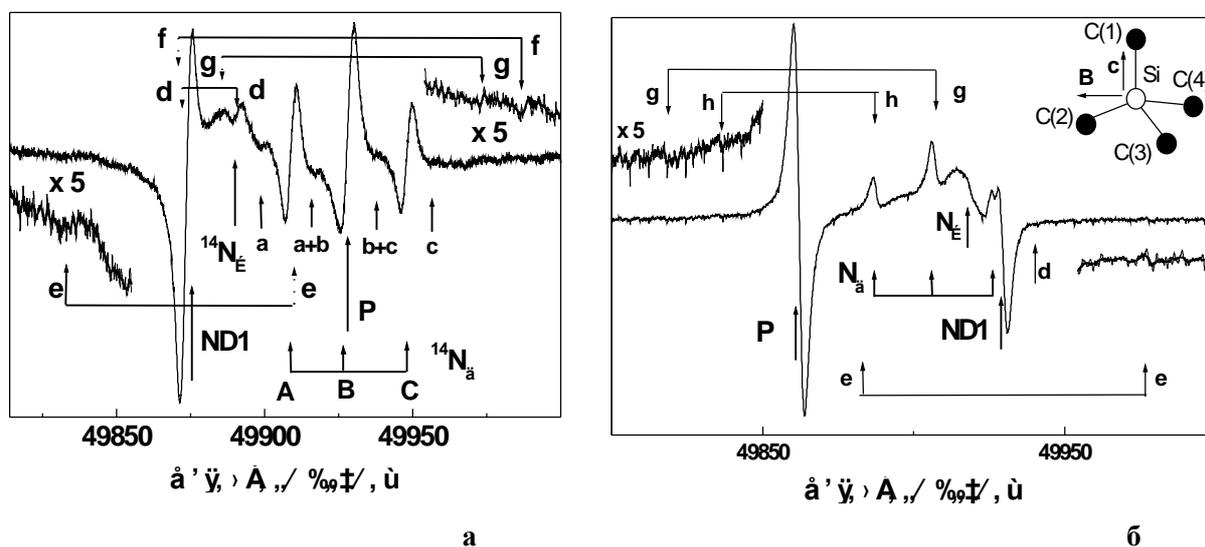
Таким образом, было установлено, что наблюдаемые дефекты являются центрами со спиновым состоянием  $S = 1/2$  и уровнями залегания в верхней половине запрещенной зоны. Изотропная ширина линии поглощения дефектов, свидетельствующая об отсутствии СТС, дает основание отнести их к моновакансиям, образующихся в процессе роста кристаллов SiC в различных зарядовых состояниях. Сделанный вывод подтверждается высокой термической стойкостью изученных

дефектов, которые не отжигаются по крайней мере до температуры отжига образца  $1800^{\circ}\text{C}$ , в то время как, вакансионные комплексы уже распадаются при таких высоких температурах отжига.

На вопрос к какому типу вакансии относятся дефекты к углеродной или кремниевой ответ может дать исследование лигандного окружения дефектов, которое проявляется в спектре ЭПР, как суперсверхтонкая структура (ССТС), обусловленная взаимодействием неспаренного электрона дефекта с окружающими его ядрами  $^{29}\text{Si}$  ( $I = 1/2$ , 4.7%) и  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ , 1.1%). Однако зарегистрировать ССТС в полуизолирующем 4Н SiC не удастся из-за малой концентрации дефектов. Концентрация X и P дефектов, оцененная из их интегральной интенсивности ЭПР сигналов, составляет  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , соответственно.

ССТС в спектре ЭПР P дефекта удалось зарегистрировать при исследовании эпитаксиальных слоев (ЭС) 4Н SiC n-типа, в которых P центр наблюдается вместе со спектром ЭПР азота и ростовым дефектом ND-1, обусловленным нарушением стехиометрии в ЭС в сторону избытка углерода [5].

В ЭС 4Н SiC концентрация P дефекта оказалась на порядок выше и в спектре ЭПР P центра на частоте 140 ГГц при  $T = 4.2 \text{ K}$  удается разрешить одну из компонент пары суперсверхтонких (ССТ) сателлитов, тогда как вторая компонента оказывается скрытой внутри спектра ЭПР азота и дефектов. Как видно из Рис. 2, в спектре ЭПР наблюдаются высокополевые компоненты ССТ пар линий g, f при  $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{c}$  и низкополевая компонента ССТ пары линий h при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ , относящихся к P центру. ССТ пары линий a, b, c связаны с азотом, замещающим квазикубическую позицию в решетке 4Н SiC [5].



**Рис.2.** ЭПР спектр ЭС 4Н SiC.  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\nu = 140 \text{ ГГц}$ . а -  $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{c}$ , б -  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ . g, f, h - линии от сателлитов, обусловленные ССТВ с ядрами  $^{13}\text{C}$ , относятся к P центру.

Наблюдаемое в эксперименте отношение интенсивности одной линии g ССТС по отношению к центральной составляет около 0.005. Из статистического расчета следует, что для одного ядра  $^{13}\text{C}$  интенсивность одной ССТ линии по отношению к центральной линии должна составлять 0.55 %. Следовательно, линии g обусловлены суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) между электронным спином дефекта и ядерным спином одного из четырех атомов углерода  $^{13}\text{C}(1)$ , находящихся в ближайшем окружении Р центра.

Другие три атома углерода  $^{13}\text{C}(2,3,4)$ , см. вставку на Рис.2, оказываются эквивалентными при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$  и дают вклад в одну и ту же ССТ пару линий f, имеющую в три раза большую интенсивность, чем интенсивность линии g (0.018). Таким образом, полученные данные дают основание утверждать, что Р центр является изолированной кремниевой вакансией, в ближайшем окружении которой находятся атомы углерода.

Теоретические расчеты электронной структуры вакансий, проведенные в [4] для 4H SiC, показали, что кремниевые и углеродные вакансии в спиновом состоянии  $S = 1/2$ , имеющие уровень залегания в верхней половине запрещенной зоны, могут находиться в зарядовом состоянии -3 и -1 соответственно. Отсюда следует, что Р центр нужно отнести к кремниевой вакансии в отрицательном зарядовом состоянии 3-, т. е.  $\text{V}_{\text{Si}}^{3-}$ , в то время как относительно X центра можно высказать предположение, что он относится к углеродной вакансии в зарядовом состоянии -1, т. е.  $\text{V}_{\text{C}}^-$ . Близость параметров спектров ЭПР X и E15 центра, наблюдаемого в образцах 4H SiC p- типа, облученных электронами, см. Таблицу 1, и идентифицированного как  $\text{V}_{\text{C}}^+$ , также подтверждает сделанное заключение.

Работа поддержана УНТЦ проектом № P092.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P.J. Macfarlane, M.E. Zvanut, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (4), 1627, 1999.
2. Greulich-Weber S., Feege F., Kalabukhova E.N., Lukin S.N., Spaeth J.-M., Adrian F.J. Semicond. Sci. Technol. **13**, 59 - 70, 1998.
3. N.T. Son, B. Magnusson, E. Janzen, Appl.Phys. Lett. Vol. 81 (2002), p. 3945.
4. L.Torpo, M. Marlo, T.E. M. Staab, R.M. Nieminen// J.Phys.: Condens. Matter **13**, 6203-6231, 2001.
5. Kalabukhova E.N., Lukin S.N., Savchenko D.V., Mitchel W.C. Physica B 2003 (принято к публикации).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЕ  $\text{PrF}_3$  – ЖИДКИЙ  $^3\text{He}$ 

К.Р. Сафиуллин, А. Н. Юдин, М. С. Тагиров

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [kajum@inbox.ru](mailto:kajum@inbox.ru)

Предложение об использовании диэлектрических ван-флековских парамагнетиков для динамической поляризации ядер жидкого  $^3\text{He}$  было высказано в работе [1]. В настоящей работе проводится изучение возможности такой динамической поляризации ядер жидкого  $^3\text{He}$  в контакте с кристаллом  $\text{PrF}_3$ .

Диэлектрический ван-флековский парамагнетик  $\text{PrF}_3$  обладает некоторыми важными свойствами, которые позволяют ему иметь некоторое преимущество перед остальными твердотельными субстратами [2].

Во-первых, кристаллы  $\text{PrF}_3$  имеют плоскости спайности и, следовательно, можно ожидать, что поверхность кристаллического порошка атомно-гладкая.

Во-вторых, симметрия кристалла  $\text{PrF}_3$  низкая (кристалл  $\text{PrF}_3$  относится к пространственной группе симметрии  $C_{6V}^3$ ), что приводит к анизотропии эффективного гиромагнитного отношения ядерных спинов ван-флековских ионов. Поэтому,  $g$ -тензор ядер  $^{141}\text{Pr}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  имеет ярко выраженную анизотропию:  $g_x/2\pi=3.322$  кГц/Э,  $g_y/2\pi=3.242$  кГц/Э,  $g_z/2\pi=10.035$  кГц/Э. Причем, следует отметить, что две из трех компонент  $g$ -тензора ядер  $^{141}\text{Pr}$  имеют значения  $g_x/2\pi=3.322$  кГц/Э,  $g_y/2\pi=3.242$  кГц/Э, близкие к гиромагнитному отношению ядер жидкого  $^3\text{He}$   $g/2\pi=3.243$  кГц/Э.

Данные факты позволяют предположить, что между ядрами  $^{141}\text{Pr}$  кристаллического порошка  $\text{PrF}_3$  и с ядрами жидкого  $^3\text{He}$ , находящихся в контакте между собой возможно существование резонансной магнитной связи.

В кристалле  $\text{PrF}_3$  у ядер  $^{141}\text{Pr}$  присутствует начальное расщепление уровней энергии в отсутствие магнитного поля. Во внешнем магнитном поле эти уровни еще больше расщепляются и имеют вид нелинейных функций в магнитном поле. По известным зависимостям уровней энергии  $^{141}\text{Pr}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  от приложенного внешнего постоянного магнитного поля [2], были просчитаны соответствующие зависимости частот переходов между уровнями (рис. 1-3).

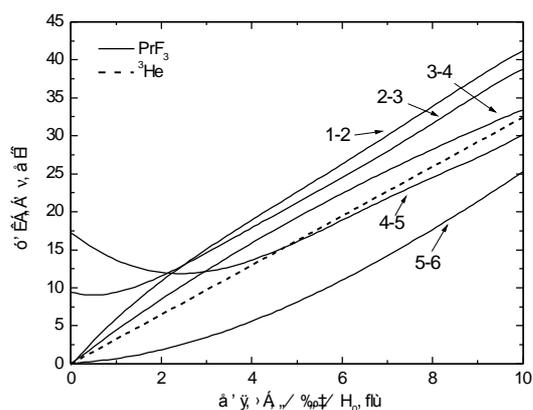


Рис. 1. Частоты переходов между ядерными уровнями энергии  $^{141}\text{Pr}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  при температурах жидкого гелия в магнитном поле  $H_0 \parallel x$ . Сплошные кривые – для ядра  $^{141}\text{Pr}$ , пунктирная – для ядра  $^3\text{He}$ .

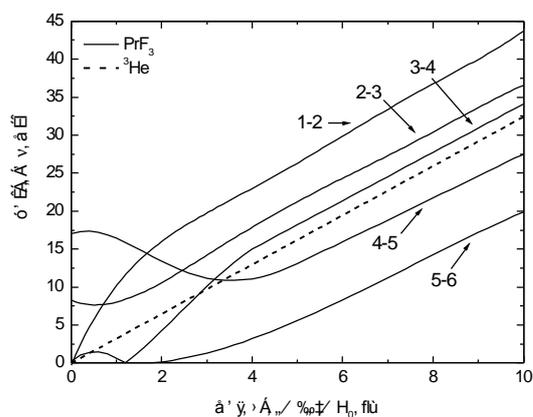


Рис. 2. Частоты переходов между ядерными уровнями энергии  $^{141}\text{Pr}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  при температурах жидкого гелия в магнитном поле  $H_0 \parallel y$ . Сплошные кривые – для ядра  $^{141}\text{Pr}$ , пунктирная – для ядра  $^3\text{He}$ .

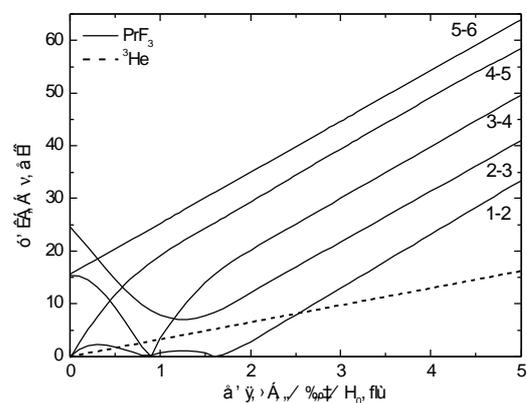


Рис. 3. Частоты переходов между ядерными уровнями энергии  $^{141}\text{Pr}$  в кристалле  $\text{PrF}_3$  при температурах жидкого гелия в магнитном поле  $H_0 \parallel z$ . Сплошные кривые – для ядра  $^{141}\text{Pr}$ , пунктирная – для ядра  $^3\text{He}$ .

кривые – для ядра  $^{141}\text{Pr}$ , пунктирная – для ядра  $^3\text{He}$ .

По этим частотам, зная ширины линий ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  [3] можно получить зависимости вероятностей кросс-релаксационных переходов между ядрами жидкого  $^3\text{He}$  и ядер  $^{141}\text{Pr}$  кристалла  $\text{PrF}_3$  от величины приложенного внешнего постоянного магнитного поля. Вероятности были рассчитаны для 3-х ориентаций внешнего магнитного поля: вдоль оси симметрии кристалла (z), а также вдоль двух перпендикулярных к оси симметрии кристалла осей (x,y).

Для увеличения доли контактирующих между собой ядер, а значит и для усиления эффекта, разумно выбрать образец в виде порошка. Поэтому результаты были усреднены для случая мелкодисперсного кристаллического порошка  $\text{PrF}_3$  (рис. 4).

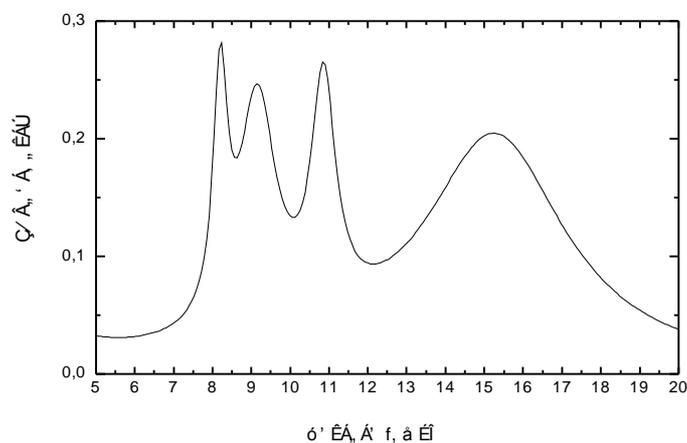


Рис. 4. Вероятность кросс-релаксационных переходов.

При проведении эксперимента, в качестве образцов были выбраны два мелкодисперсных кристаллических порошка  $\text{PrF}_3$  и  $\text{LaF}_3$ , которые были приготовлены механическим перемалыванием в сапфировой ступке. Характерные размеры порошинок 45 – 56 мкм. Порошок  $\text{LaF}_3$  был взят для наблюдения «фоновой» релаксации ядер жидкого гелия. Таким образом, сравнивая времена релаксации ядер жидкого  $^3\text{He}$  при взаимодействии с разными порошками, можно пронаблюдать изменение магнитной связи ядер  $^3\text{He}$  и кристаллического порошка. Проводилось измерение времен продольной и поперечной релаксации ядер  $^3\text{He}$  при различных величинах магнитного поля при температуре  $T = 1.5\text{K}$ .

Эксперимент показал, что в контакте с  $\text{PrF}_3$  релаксация ядер гелия происходит быстрее, чем в контакте с  $\text{LaF}_3$ . Так  $T_1^{-1}$  в контакте с  $\text{PrF}_3$  выше в 2 раза, а  $T_2^{-1}$  выше на 2 порядка (рис. 6). А значит, скорее всего, существует дополнительная магнитная связь между ядрами жидкого  $^3\text{He}$  и ядрами  $^{141}\text{Pr}$  кристалла  $\text{PrF}_3$ . Образцы помещались как в однородное поле, так и в магнитное поле с неоднородностью. Оказалось, что в случае неоднородного поля спад поперечной намагниченности описывается не одной экспонентой, а суммой двух экспонент (рис. 7). Поэтому были измерены времена продольной релаксации соответствующие разным экспонентам. Одно значение  $T_1$  соответствует участку  $T_2$ , описываемой первой экспонентой, или коротким временам, другое значение – описываемой второй экспонентой, долгим временам.

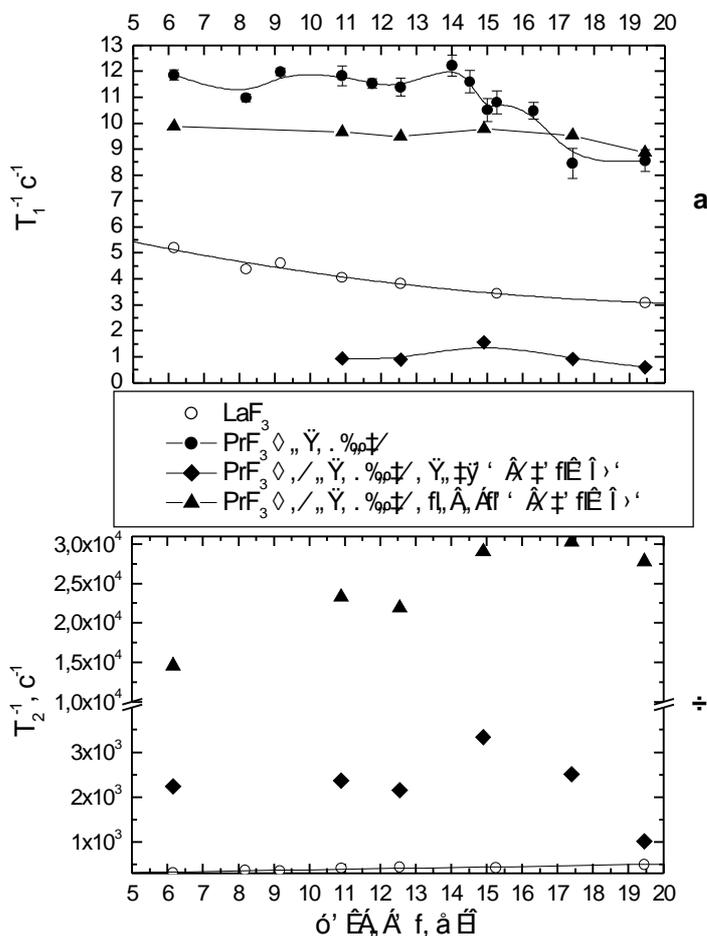


Рис. 6. Скорости продольной (а) и поперечной (б) релаксации ядер жидкого  $^3\text{He}$  в контакте с порошком  $\text{PrF}_3$  (45-56 мкм) при температуре  $T=1.5$  К в зависимости от частоты.

Однако характер зависимостей  $T_1^{-1}$  от поля не сходен с теоретической. По всей видимости, это результат проведения упрощений при подсчетах вероятностей кросс-релаксационных переходов и недостатка сведений о ширине линий ЯМР  $^{141}\text{Pr}$ .

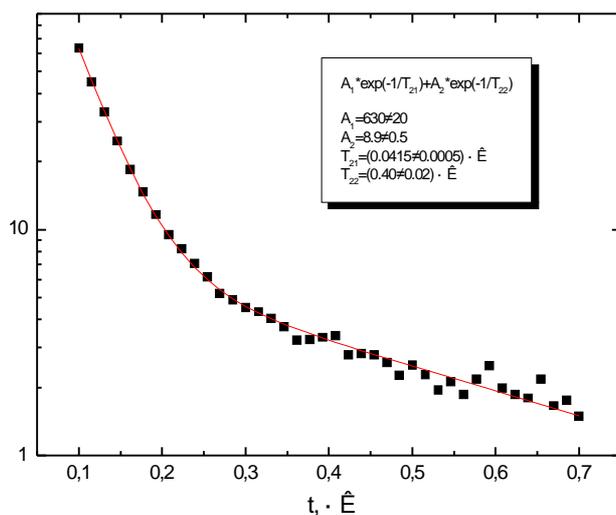


Рис. 7. Спад  $T_2$  ядер жидкого  $^3\text{He}$  в контакте с порошком  $\text{PrF}_3$  (45-56 мкм) на частоте  $f_0 = 10.9$  МГц при температуре  $T=1.5$  К.

### Выводы

Результаты исследования говорят в пользу того, что резонансная магнитная связь между ядрами жидкого  $^3\text{He}$  и ядрами  $^{141}\text{Pr}$  кристалла  $\text{PrF}_3$  действительно существует.

Данная работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра КГУ (REC-007)

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, Письма в ЖЭТФ, **61**, 652, (1995)
- [2] И. Г. Большаков, М. А. Теплов, Ядерный магнитный резонанс  $^{141}\text{Pr}$  в  $\text{PrF}_3$ . Казань, 1979, - 19 с. Рукопись передана Казанским университетом. Деп. ВИНТИ 10 апр. 1979, №1274-79.

- [3] С. А. Альшулер, А. В. Дуглав, А. Х. Хасанов, И. Г. Большаков, М. А. Теплов.  
Ядерный акустический резонанс  $^{141}\text{Pr}$  в ван-флековском парамагнетике  $\text{PrF}_3$ . Письма  
в ЖЭТФ, Т.29, вып. 11, с. 680-683.

**ЯМР  $Al^{27}$  В СМЕШАННЫХ ГРАНАТАХ  $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ .**

**Содель Н.Г., Григорьев В.А.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504,  
Ульяновская, 1

e-mail: [sodeln@mail.ru](mailto:sodeln@mail.ru)

В настоящее время все большее внимание ученых привлекают исследования физических свойств смешанных кристаллов. Особое место среди них занимают смешанные растворы на основе алюмоиттриевого граната, которые широко применяются в компьютерной технике, при создании источников и приемников света, в системах отклонения светового луча, используются в качестве акустических линий задержки, при создании лазеров, изучаются как модельные системы [1-3].

При изучении твердых растворов различными экспериментальными методами необходимо учитывать влияние типа и степени упорядочения, образующегося вследствие замещения редкоземельными атомами компонент узлов кристаллической решетки, поскольку от этого в значительной степени зависят их свойства.

Традиционно определение структуры и электронной плотности проводится методами рентгеноструктурного анализа или нейтронографии. Однако эти методы могут дать информацию о среднестатистической структуре твердых растворов. В отличие от них метод ЯМР позволяет изучать локальные характеристики твердых тел. Особой чувствительностью к особенностям микроструктуры и характеру химической связи обладают такие параметры, как градиенты электрических полей и химические сдвиги линий ЯМР.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров ЯМР  $Al^{27}$  в кристаллах  $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$  при  $x = 0.05, 0.5, 1.5$ . Измерения проводились на промышленном спектрометре широких линий РЯ-2301 в постоянном магнитном поле 1 Тл при комнатной температуре.

Взаимодействие квадрупольного момента  $Al^{27}$  (спин ядра  $5/2$ ) с градиентами внутрикристаллических полей в гранатах приводит к сдвигам линий ЯМР, описываемых в 1-м и 2-м порядке теории возмущения следующим образом [4]:

$$\nu_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}}^1 = \nu_0 \pm (3\cos^2 q - 1) \frac{3e^2qQ}{40h} + \frac{1}{16\nu_0} \sin^2 q (5 - 21\cos^2 q) \left(\frac{3e^2qQ}{20h}\right)^2$$

$$\nu_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^1 = \nu_0 + \frac{1}{2\nu_0} \sin^2 q (1 - 9\cos^2 q) \left(\frac{3e^2qQ}{20h}\right)^2$$

где  $Q$  – квадрупольный момент ядра,  $e$  – заряд электрона,  $eq$  – компонента  $V_{zz}$  тензора градиентов внутрикристаллического электрического поля,  $\nu_0$  – ларморовская частота,  $q$  – угол между осью симметрии кристаллического поля на ядре и внешним постоянным магнитным полем.

В результате проведенных исследований получены ориентационные зависимости сдвигов линий ЯМР  $Al^{27}$  для кристаллов с концентрациями скандия  $x = 0.05$  и  $x = 0.50$  (рис 1, 2). Определены константы квадрупольной связи  $e^2qQ$  для d-позиции ионов алюминия в этих образцах, равные  $(6.02 \pm 0.01)$  МГц и  $(5.9 \pm 0.1)$  МГц, соответственно. В кристалле с концентрацией Sc  $x = 1.5$  ни при одной ориентации кристалла в магнитном поле не зарегистрированы не только сателлиты, но d-центральные компоненты спектра, что свидетельствует о большой неоднородности градиентов электрического поля.

Отношение интегральных интенсивностей a- и d-центральных компонент спектра ЯМР  $Al^{27}$  при направлении магнитного поля вдоль оси [100] увеличилось с 2 до 3 при увеличении содержания Sc от 0.05 до 0.5. Этот эффект может быть обусловлен возникающей при внедрении ионов  $Sc^{3+}$  в a-позиции кристаллической решетки большой неоднородности градиентов электрического поля, что приводит к

расщеплению  $d$  центральных и возникновению дополнительных линий, не регистрируемых в спектре ЯМР  $Al^{27}$ .

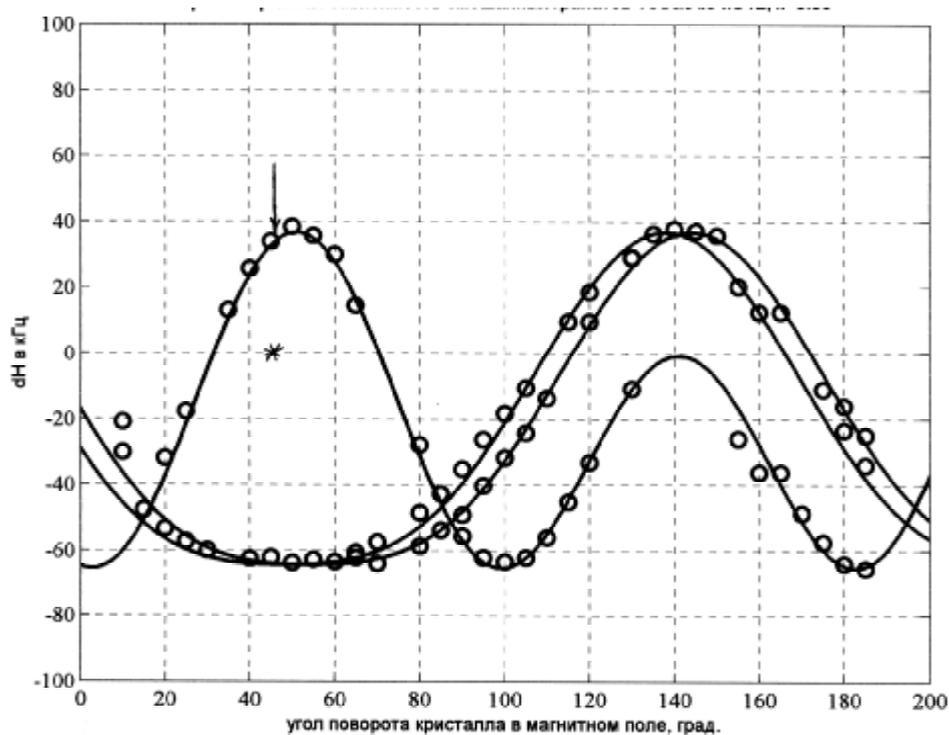


рис 1  $x=0.05$

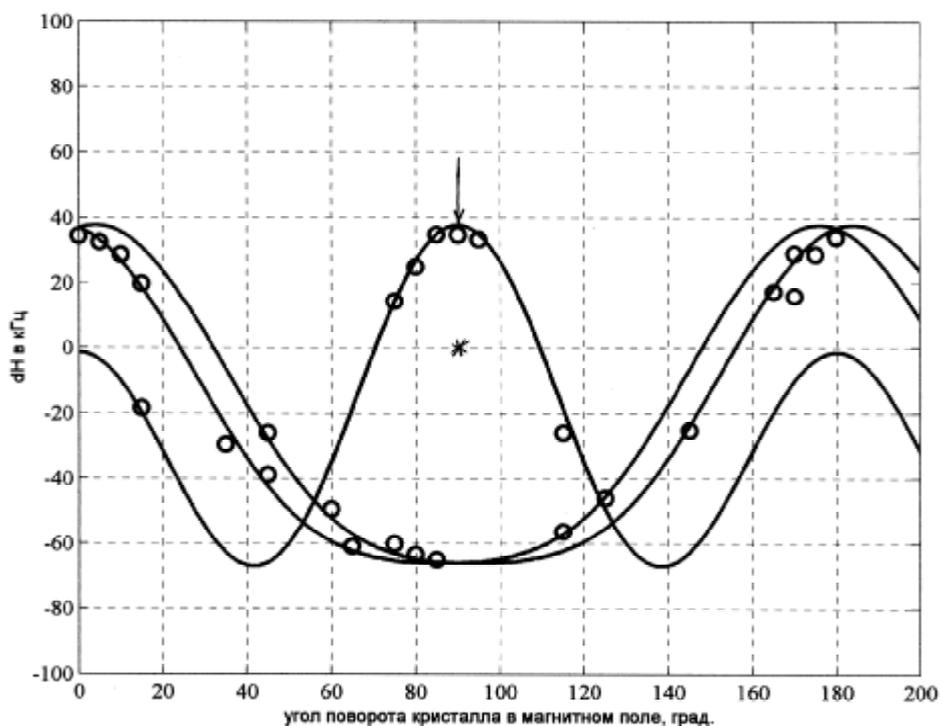


рис. 2  $x=0.5$

Для проверки этой гипотезы проведены расчеты тензоров градиентов электрического поля (ГЭП) в рамках неэмпирического кластерного метода Хартри-

Фока-Рутаана для d-позиции ионов  $Al^{27}$ . Установлено, что при внедрении  $Sc^{3+}$  в решетку граната, параметр асимметрии  $\eta$  становится отличным от 0, а константа квадрупольной связи практически не изменяется.

Расчеты показали, что каждая d-центральная линия является суперпозицией 6-ти компонент, две из которых при ориентации [100] не дают вклада в регистрируемую интегральную интенсивность d-компоненты спектра. При вычислении изменения интегральной интенсивности d-компоненты спектра для концентраций  $x=0.05$  и  $x=0.5$ , вызванного возникновением дополнительных линий, исходили из предположения равновероятного распределения ионов скандия по узлам кристаллической решетки.

Полученное в результате проведенных расчетов отношение интегральных интенсивностей a- и d- центральных компонент спектра хорошо согласуется с найденным из эксперимента. Таким образом, модель неупорядоченного твердого раствора адекватно описывает все экспериментальные данные.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аванесов А.Г., Данилов А.А., Денисов А.Л. и др. Кристаллы YAG с Cr и Nd как материал для активных сред твердотельных лазеров. – Докл. АН СССР, 1987, т. 295, № 5, с. 1098-1101.
2. Батыгов С.Х. Рентгенолюминисценция иттрий-скандий-алюминиевых гранатов. – Оптика и спектроскопия, 1989, т. 67, № 4, с. 839-844
3. Lutts G.B., Denisov A.L., Zharikov E.V., Zagumennyi A.I., Kozlikin S.N., Lavrishchev S.V., Samoylova S.A. GSAG and YAG: a study on isomorphism and crystal-growth. – Optical and Quantum Electronics, 1990, V. 22, SI, pp. S269- S281.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963, 552с.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ЭПР ИОНОВ  $Mn^{2+}$  В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

С. А. Омельченко, О. В. Хмеленко

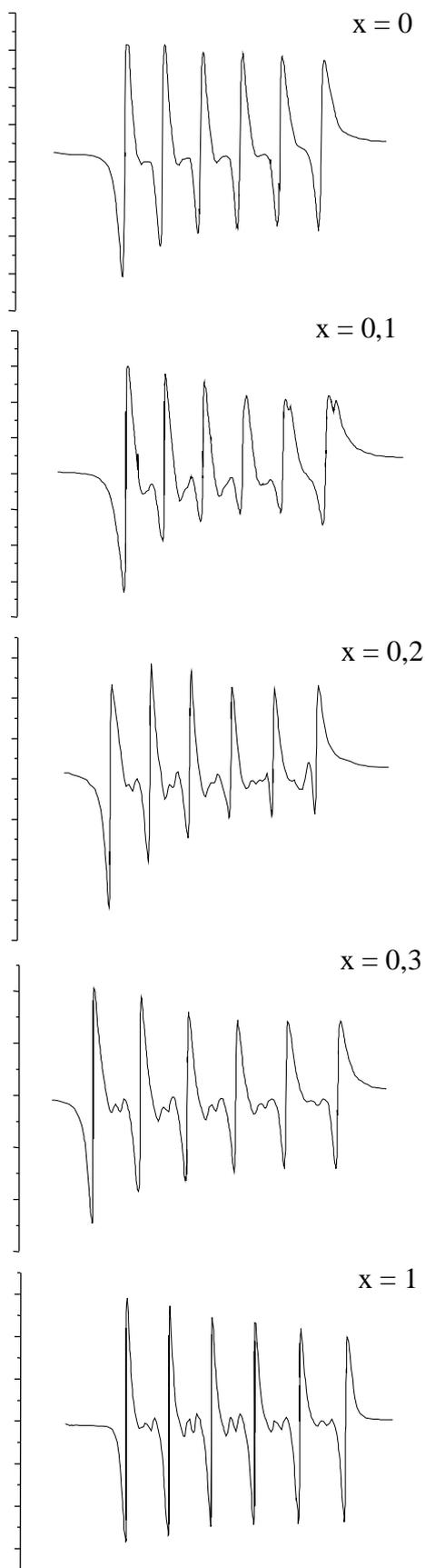
Днепропетровский национальный университет, 49050, пер. Научный, 13,

Днепропетровск, Украина

Данная работа была проведена на кристаллах  $ZnS_xSe_{1-x}$  выращенных из расплава под давлением аргона. Активатор вводился в шихту. Кристаллы выращивали во всем диапазоне изменения  $x$  с  $\Delta x = 0,1$ . Концентрация ионов  $Mn^{2+}$  составляла  $10^{-4}$  вес. %.

ЭПР – исследования проводились на серийном спектрометре Radiopan – SE/X – 2542, фотолюминесцентные измерения проводились на люминесцентной установке с фотоэлектрической регистрацией (охлаждаемый ФЭУ-136) в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДКсШ – 1000, обладающая сплошным спектром излучения. В канале возбуждения использовался монохроматор МДР – 2; в канале регистрации – МДР – 12. Вся установка имела автоматизированную систему управления КАМАК, сопряженную с РС 486 DX.

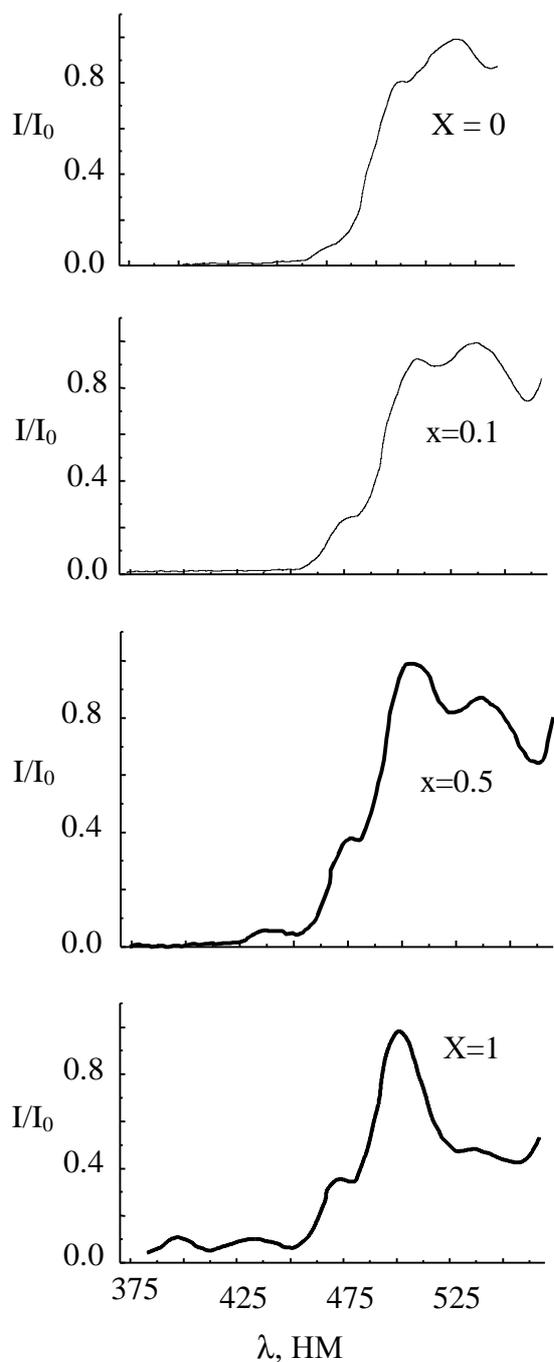
Известно, что ионы  $Mn^{2+}$  изовалентно замещают цинк как в  $ZnS$  так и  $ZnSe$ . При разбавлении  $ZnSe$  атомами серы будет происходить постепенная замена атомов селена на атомы серы, что будет менять окружение ионов марганца и что не может не сказаться на спектрах ЭПР  $Mn^{2+}$ . В таком случае должны наблюдаться спектры ионов  $Mn^{2+}$  характерные для различных окружений. К таким окружениям можно отнести: ионы марганца в окружении 4-х атомов селена; в окружении 4-х атомов серы; и в промежуточном – когда ион  $Mn^{2+}$  окружают как атомы серы, так и атомы селена.



$x = 0$  Экспериментальное исследование спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  показало, что нового спектра, характерного для смешанного окружения, не возникает (рис.). При возрастании  $x$  от  $x=0$  к  $x=0,1$  в спектрах ЭПР  $Mn^{2+}$  в окружении атомов селена ( $x=0$ ) появляется меньший по интенсивности спектр, характерный для ионов  $Mn^{2+}$  в окружении атомов серы. При дальнейшем увеличении  $x$  до  $x=0,2$  спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в окружении серы преобладает над спектром, характерным для окружения атомами селена. При  $x \geq 0,3$  спектра, характерного для ионов  $Mn^{2+}$  в окружении селена не наблюдается (рис.). Такое поведение спектра ЭПР  $Mn^{2+}$  может говорить о том, что: либо ионы марганца вытесняются в окружение ионов серы, либо данные кристаллы не являются твердыми растворами.

Для ответа на этот вопрос параллельно ЭПР-исследованиям были проведены исследования люминесцентных характеристик (спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции ионов  $Mn^{2+}$ ). Спектры возбуждения фотолюминесценции ионов марганца в зависимости от состава смешанных кристаллов имели от 2-х ( $ZnSe:Mn$ ) до 5-ти ( $ZnS:Mn$ )

максимумов, причем с увеличением  $x$  от 0 до 1 изменения в спектрах возбуждения происходят плавно (рис.).



Такое поведение спектров возбуждения характерно для плавного изменения ширины запрещенной зоны: от  $E_g = 2,8$  эв (ZnSe) до  $E_g = 3,7$  эв (ZnS). Это в свою очередь говорит о том, что данные кристаллы являются твердыми растворами.

При анализе спектров фотолюминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах сульфоселенидов наблюдался небольшой сдвиг максимума спектра фотолюминесценции ионов марганца в коротковолновую/новолновую область при увеличении  $x$  ( $\lambda_{max} = 592$  нм для ZnSe:Mn, и  $\lambda_{max} = 585$  нм для ZnS:Mn). Учитывая внутрицентральной характер люминесценции ионов  $Mn^{2+}$  это вполне понятно, и является подтверждением слабого влияния кристаллических полей на ионы  $Mn^{2+}$ .

## ВЛИЯНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СПИНОВУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В МАНГАНИТАХ

Кочелаев Б.И., Шилова Е.В.

Казанский госуниверситет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Helen.Shilova@ksu.ru](mailto:Helen.Shilova@ksu.ru)

### 1. Гамильтониан задачи

Исследование орбитальных, спиновых и решеточных степеней свободы в манганитах представляет значительный интерес для понимания их уникальных свойств, включая явление колоссального магнетосопротивления. В последние годы были предприняты активные исследования манганитов методом ЭПР, однако интерпретация этих экспериментов весьма противоречива. В настоящем сообщении мы анализируем результаты измерений ширины линии ЭПР в слабо допированных образцах манганита  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  в зависимости от температуры и ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Представим гамильтониан системы в виде:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + m_B \sum_i \hat{\mathbf{H}}_g \hat{\mathbf{S}}_i + \hat{H}_{\text{int}} \quad (1)$$

Первое слагаемое отвечает за изотропное суперобменное взаимодействие  $J_{ij}$  между соседними спинами  $S_i$  and  $S_j$ . Для  $\text{LaMnO}_3$  оно сводится к ферромагнитному  $J_{ij} = J_{ab} > 0$  для ближайших соседей в плоскости  $ac$  и антиферромагнитному  $J_{ij} = J_b < 0$  для ближайших соседей вдоль оси  $b$ . Для упрощения нашей модели мы положили  $J_{ij} = 0$  для всех других пар. Второй вклад – это энергия Зеемана спинов во внешнем магнитном поле  $\hat{\mathbf{H}}$ . Последнее слагаемое  $\hat{H}_{\text{int}}$  содержит все вклады, которые не сохраняют общий спин, такие как кристаллическое поле (КП), взаимодействие Дзалошинского-Мория (ДМ), анизотропный обмен (АЕ) и диполь-дипольное взаимодействие. Значительный вклад в стабилизацию ферромагнитного состояния допированного манганата вносит анизотропный обмен ДМ [1,2]. Эти взаимодействия приводят к расщеплению и уширению парамагнитного резонансного спектра. Но сильный изотропный обмен усредняет их влияние, приводя в результате к одной резонансной линии суженой обменом.

Пользуясь методом моментов мы можем вычислить ширину линии ЭПР.

## 2. Температурная зависимость ширины линии вблизи кооперативного фазового перехода Яна-Теллера.

Ион  $Mn^{3+}$  имеет основное состояние  ${}^5D$  с суммарным орбитальным моментом  $L=2$  и общим спином  $S=2$  вырожденное по  $d$  - орбиталям в кубическом поле. Октаэдрическое поле расщепляет терм  ${}^5D$  на орбитальный дублет и триплет. Понижение упругой энергии удлинённых в одном направлении октаэдров в кристалле достигается за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера.. Чтобы учесть орбитальный порядок возникающий после структурного фазового перехода  $O \rightarrow O'$  индуцированного кооперативным эффектом Яна-Теллера представим эффективный спиновый гамильтониан с учетом спин-орбитального взаимодействия в основном состоянии  $Mn$  на узле  $R_j$  в следующей форме:

$$H_{CF}^j = \cos^2(R_j Q_{JT}/2) \left\{ D(S_j^x)^2 + E \left[ (S_j^y)^2 - (S_j^z)^2 \right] \right\} + \sin^2(R_j Q_{JT}/2) \left\{ D(S_j^y)^2 + E \left[ (S_j^x)^2 - (S_j^z)^2 \right] \right\} \quad (2)$$

Здесь  $Q_{JT}=(p/d;p/d;0)$  – вектор Яна-Теллера, отражающий чередующиеся искажения соседних  $MnO_6$  октаэдров в  $ac$  плоскости;  $d$  – параметр решетки неискаженной кубической перовскитной структуры, он похож на расстояние между соседними  $Mn$  узлами;  $D$  и  $E$  – параметры расщепления в нулевом поле. Система координат в (2) определена положениями  $Mn$  исходного неискаженного кубического перовскита, т.е. оси  $x$  и  $y$  повернуты на  $p/4$  вокруг  $b||z$  относительно стандартных  $a$  и  $c$  осей орторомбической элементарной ячейки.

Вблизи кооперативного эффекта Яна-Теллера температурная зависимость ширины линии содержится явно в знаменателе корреляционной функции

$$K(t-t') = - \frac{\langle [S^a, H_{int}]_t [S^a, H_{int}]_{t'} \rangle}{\hbar^2 \langle S^a S^a \rangle}, \quad (3)$$

который можно выразить через статистическую спиновую восприимчивость  $\langle S^a S^a \rangle = k_B T c(T)$ . В числителе корреляционной функции температурная зависимость содержится неявно через параметры кристаллического поля  $D(T)$  и  $E(T)$ , для которых вблизи структурного перехода можно предположить температурную зависимость вида  $t = 1 - T/T_{JT}$  т.е.  $D = D_0 t^a$ ,  $E = E_0 t^a$ , где  $a$  - критический показатель. Спиновые корреляторы могут быть оценены в пределе  $T \ll T_{JT}$ . Хубер и др. [3] показали, что обменная частота, оцененная по методу моментов изотропна и, следовательно, вдали от магнитного фазового перехода угловая зависимость ширины линии от ориентации внешнего магнитного поля целиком содержится в  $M_2(\mathbb{Y})$ .

Исходя из неискаженной перовскитной структуры, орторомбическая структура получается из трех последовательных малых поворотов октаэдра вокруг  $x$ - $y$ - $z$  осей на углы  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ . При этом все повороты изменяют знак для последовательных октаэдров за исключением вращения на угол  $g$  вокруг оси  $z$ , который не меняется для последовательных плоскостей как и орбитальное упорядочение за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера. Повернув должным образом гамильтониан (2) мы получаем для скорости спиновой релаксации в этой области температур следующий результат:

$$\Gamma_{reg}(T) = \frac{C}{Tc(T)} \Gamma_{CF}(\infty) t^{2a} f_{reg}(J, j) \quad (4)$$

где

$$\Gamma_{CF}(\infty) = \frac{[4S(S+1)-3]D_0^2}{100\hbar\sqrt{6S(S+1)}\langle J^2 \rangle}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} f_{reg}(J, j) = 0.5 \{ & [1-3z+2g(1+z)]^2 [1-\sin^2(J)\sin^2(j)] + \\ & + [1-3z-2g(1+z)]^2 [1-\sin^2(J)\cos^2(j)] + \\ & + (1+z)^2 [2+3\sin^2(J)] \} \end{aligned} \quad (6)$$

### 3. Анизотропия $g$ – фактора

Наиболее точный способ определения величины  $g$  – фактора и расщепления в нулевом поле – измерение спектров ЭПР малых концентраций ионов металлов в диамагнитной матрице. Используя уравнение движения для оператора в квантовой механике, можно определить компоненты  $g$  – тензора в главных осях в случае ориентации внешнего магнитного поля определяемой углами Эйлера в приближении случайных фаз. Углы поворотов октаэдров  $a_j$ , и  $b_j$ , равны.

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_{\perp} + \frac{Dc}{4m_B^2} [(1+3z) + 6g(1-z) - 3a^2(1+3z)] \\ g_{yy} &= g_{\perp} + \frac{Dc}{4m_B^2} [(1+3z) - 6g(1-z)] \\ g_{zz} &= g_{\parallel} + \frac{Dc}{2m_B^2} [-(1+3z) + 3a^2(1+3z)] \end{aligned} \quad (7)$$

### 4. Критическое поведение ширины линии ЭПР вблизи магнитного перехода под влиянием кристаллического поля

Учитывая, что система магнитно изотропна в парамагнитной области, мы расщепляем четырехспиновые корреляционные функции на произведение двухспиновых корреляционных функций. Результат содержит сумму произведений

парных корреляционных функций типа  $\langle S_q^a S_{-q}^a \rangle^2$  и  $\langle S_q^a S_{-q}^a \rangle \langle S_{-q-Q_{IT}}^a S_{q+Q_{IT}}^a \rangle$ . Чтобы получить температурную зависимость этих корреляционных функций, мы учитываем антиферромагнитное спаривание вдоль  $z(b)$  направления между ферромагнитно-коррелированными  $ac$  плоскостями, представленное антиферромагнитным волновым вектором  $Q_M=(0,0,p/a)$ . Используя флуктуационно-диссипационную теорему в пределе  $k_B T / \hbar \gg w$  и суммируя по  $q$ , мы обнаружили критическое поведение коррелятора  $\langle S_q^a S_{-q}^a \rangle^2$ . Напротив, другое произведение  $\langle S_q^a S_{-q}^a \rangle \langle S_{-q-Q_{IT}}^a S_{q+Q_{IT}}^a \rangle$  дает регулярную температурную зависимость, которая включена в (4). Обменная частота в этой области также зависит от корреляционной длины  $w_{ex}(T) \propto \sqrt{a/x}$ , что отражает замедление спиновых флуктуаций и ослабление обменного сужения. В итоге температурная и угловая зависимость расходящегося вклада в поперечную скорость релаксации есть

$$\Gamma_{div} = B \frac{D^2}{Tc(T)} \left( \frac{x}{a} \right)^{3/2} f_{div}(J, j) \quad (8)$$

с соответствующей угловой зависимостью

$$f_{div}(J, j) = 0.5 \left\{ \left[ 1 - 3z + 2g(1+z) \right]^2 \left[ 1 - \sin^2(J) \sin^2(j) \right] + \left[ 1 - 3z - 2g(1+z) \right]^2 \left[ 1 - \sin^2(J) \cos^2(j) \right] \right\} \quad (9)$$

Здесь  $B$  безразмерная постоянная порядка единицы, независящая от температуры и углов.

## 5. Резюме

Можно описать температурную зависимость ширины линии в ЯТ искаженной фазе вкладами кристаллического поля. Критическое поведение кристаллического поля вблизи ЯТ перехода подтверждается данными по рассеянию нейтронов и согласуются с данными по резонансному рассеянию рентгеновских лучей, поэтому отметим важность решеточного искажения.

## Литература

1. И Я. Дзялошинский ЖЭТФ, 23 №6 стр.1547 (1957)
2. Т.Moriya Phys. Rev. 120, 91-98. (1960).
3. .L.Huber et al., Phys.Rev. B 60, 12155 (1999)

ДААННЫЕ ЯМР О СПИНОВОЙ КИНЕТИКЕ  
В СИСТЕМЕ УГОЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ — ГЕЛИЙ-3.

Мамин Г. В., Налетов В. В., Тагиров М. С., Юдин А. Н.

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18

e-mail: [Alexey.Yudin@ksu.ru](mailto:Alexey.Yudin@ksu.ru)

Одним из возможных методов поляризации ядер  $^3\text{He}$  могла бы служить передача высокополяризованного состояния магнитных моментов твёрдого тела к ядерным спинам  $^3\text{He}$  посредством магнитной связи. В связи с этим представляет несомненный интерес исследование возможности динамической поляризации ядер в электронно-ядерной системе твердотельный парамагнитный субстрат –  $^3\text{He}$  [1]. В качестве твердотельного парамагнитного субстрата можно использовать активированные угли с большим количеством парамагнитных центров на поверхности. При этом очевидна необходимость учитывать свойства и структуру поверхности углей, и ее влияние на релаксацию  $^3\text{He}$ . Если бы на практике удалось таким методом получить значительную степень поляризации ядер, то подобный способ можно было бы использовать для получения гиперполяризованного  $^3\text{He}$  для гелиевой ЯМР-томографии высокого разрешения.

Наши эксперименты проводились на образце обугленной фруктозы, изготовленном в Иллинойском университете (Урбана-Шампейн, США) [2]. Образцы представляли собой порошки с размерами частиц 75-100 мкм, концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в образце обугленной фруктозы составляла  $n = 1.07 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$  [3]. Большинство парамагнитных центров в угле располагаются непосредственно на поверхности, и из-за двухмерного спин-спинового обмена спектр

ЭПР содержит очень узкие линии (для наших измерений — до 0.19 Гс). Данные исследований линии ЭПР угля были опубликованы ранее [4].

Как показали уточненные данные по ЯМР-криопорометрии (рис.1), уголь образует пористую среду, размеры пор в которой сосредоточены вокруг 1,5 и 50 нм (отношение объемов соответственно 5 к 95).

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

Рис. 1 Распределение пор по размерам в обугленной фруктозе по данным ЯМР-криопорометрии

Несмотря на гетерогенность среды восстановление продольной намагниченности ядерной спин-системы  $^3\text{He}$  при всех условиях хорошо описывалось одноэкспоненциальной функцией. Таким образом, в результате быстрой по сравнению со временем  $T_1$  (от 30 мс и более) диффузией атомов, ядра гелия в порах и межпорошковых промежутках релаксируют как единое целое.

Результаты исследований показали, что активированный уголь сильно ускоряет релаксацию ядер (ядра  $^3\text{He}$  в том же контейнере без угля имеют  $T_1=8,7$  сек. при 1,5 К и  $T_1=18$  сек. при 4,2 К). При уменьшении давления (рис.2 а) время релаксации стремится к конечному значению и, по-видимому, представляет  $T_1$  ядер атомов  $^3\text{He}$  адсорбированных на поверхности. При увеличении же концентрации ядер, что соответствует увеличению давления или уменьшению температуры,  $T_1$  увеличивается линейно. Такой характер зависимости можно объяснить ограничением канала релаксации, который в таких системах идет через поверхностные ПЦ или обусловлен ограниченной геометрией [5]. Наличие частотной (полевой) зависимости (рис. 2 б) отдаст предпочтение магнитной связи  $^3\text{He}$  именно с ПЦ. На это также косвенно указывает исследование спада продольной намагниченности  $^1\text{H}$ , имеющихся в образце.

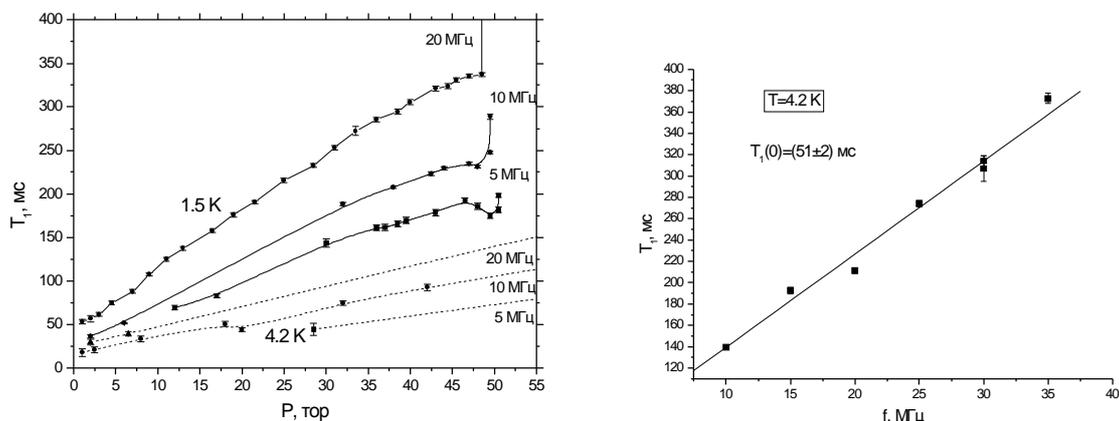


Рис. 2 Зависимость времени релаксации продольной намагниченности ядер газообразного  $^3\text{He}$  от давления газа при 1,5 и 4,2 К (а) и частоты резонанса при 4,2 К (б).

Релаксация продольной намагниченности ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в угле хорошо описывается экспонентой со степенью  $n < 1$ . Такая форма восстановления намагниченности возможна при спиновой диффузии в образце, в нашем случае это, очевидно, перенос намагниченности к поверхности, где расположены ПЦ.

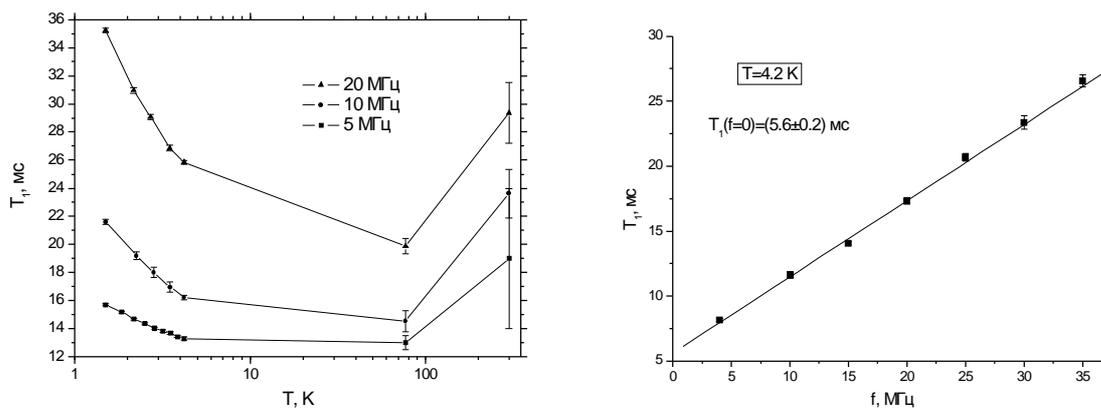


Рис. 3 Зависимость времени релаксации продольной намагниченности ядер  $^1\text{H}$  от температуры (а) и частоты резонанса при 4,2 К (б).

Для протонов  $T_1$  близко к времени релаксации адсорбированного  $^3\text{He}$  и возрастает при увеличении частоты (рис. 3 б), также как и для ядер  $^3\text{He}$ . При этом при низких и высоких температурах характер температурной зависимости времени продольной

релаксации различен (рис. 3 а), что, скорее всего, связано с различием в механизме релаксации ПЦ.

Важную информацию о процессах релаксации в системе может дать температурная зависимость времени релаксации продольной намагниченности жидкого  $^3\text{He}$  (рис. 4), так как при этом можно пренебречь концентрационной зависимостью (рис. 2 а), играющей определяющую роль для газообразного  $^3\text{He}$ . Из рисунка видно, что температурная зависимость времен релаксации для  $^3\text{He}$  и  $^1\text{H}$  схожи. Это позволяет, учитывая схожесть в полевых зависимостях (рис 2 а и 3 а), говорить о едином механизме релаксации для ядер  $^3\text{He}$  и  $^1\text{H}$ , то есть релаксации через ПЦ на поверхности угля.

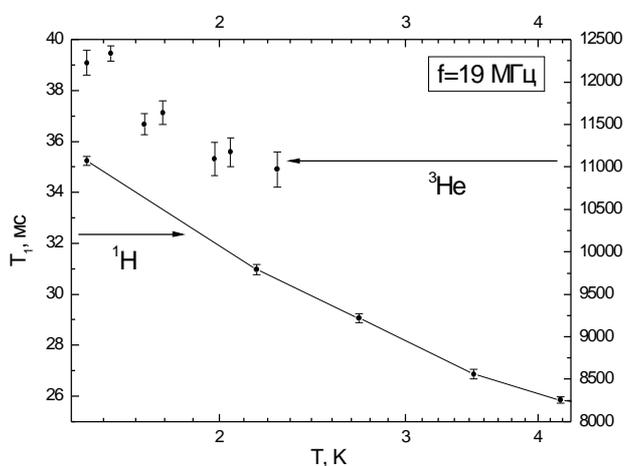


Рис. 4 Температурная зависимость времени продольной релаксации ядер  $^3\text{He}$  и  $^1\text{H}$ .

Дополнительно были получены экспериментальные данные по поперечной релаксации ядер  $^3\text{He}$ . Измерения проводились по спаду сигнала эхо в неоднородном внешнем магнитном поле. Анализ спада поперечной намагниченности показывает, что релаксация большей части ядер не определяется диффузией атомов гелия в неоднородном магнитном поле (спад в этом случае подчиняется закону  $M(t)/M(0)=\exp(-(t/T_2)^n)$ ), а обусловлена ограниченной геометрией, при которой потеря фазы происходит в результате взаимодействия со стенками контейнера (в нашем случае – пор). Отличие показателя в экспоненте от  $n=1$ , по нашему мнению, определяется наличием широкого спектра пор, для которых  $n$  меняется от 1 до 3.

Влияния градиента магнитного поля можно избежать, если использовать последовательность Карла-Парселла или ее модификации, к сожалению, у нас не было возможности провести такие измерения. Наличие полевой зависимости времени поперечной релаксации ядер  $^3\text{He}$  (рис. 5) связано с изменением градиента магнитного поля, величина которого является в данном случае определяющей.

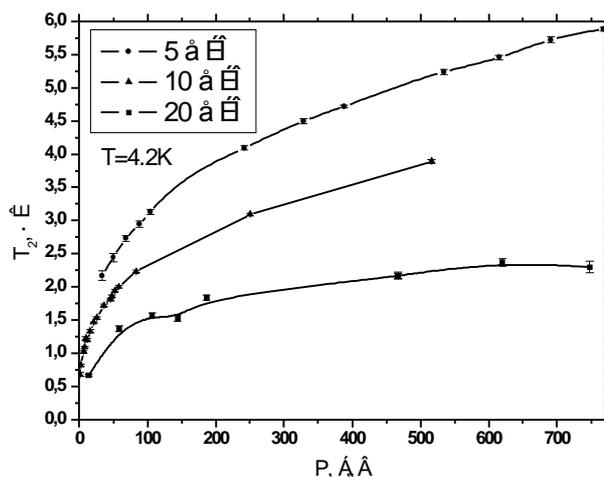


Рис. 5 Зависимость времени релаксации поперечной намагниченности ядер газообразного  $^3\text{He}$  от давления газа при 4,2 К.

Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра КГУ REC-007.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. V. Klochkov, et al., Appl.Magn.Reson. **19** (2000) 197
- [2] F. P. Auteri, R. L. Belford, R. B. Clarkson, Appl.Magn.Reson. **6** (1994) 287
- [3] В. А. Ацаркин и др., Письма в ЖЭТФ **72** (2000) 530
- [4] G. V. Mamin, et al. Physica B, **329-333, Part 2** (2003) 1237
- [5] В. В. Налетов, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, ФНТ **28** (2002) 431

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ДВУМЕРНАЯ ЯМР-ТОМОГРАФИЯ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Николаев И. А., Грунин Л. Ю., Иванов И. А.

Марийский государственный технический университет, 424000, Йошкар-Ола, пл Ленина, 3  
[kc@mobilenmr.com](mailto:kc@mobilenmr.com)

Магнитно-резонансная томография (МРТ) - это метод отображения, используемый, главным образом, для получения высококачественных изображений исследуемых объектов. МРТ основана на принципах ядерно-магнитного резонанса. Однако в некоторых задачах прикладного характера высокая разрешающая способность не является главным критерием выбора экспериментального оборудования. В настоящее время актуальной темой и главным направлением нашей работы является разработка, попытка внедрения в технологические процессы и расширение области применения переносных магнитных систем и измерительных комплексов, которые отличает невысокая цена, портативность и простота использования. В нашу задачу входила именно разработка аппаратного обеспечения для исследования достаточно длинных и тонких образцов армированных полимеров для проведения экспериментов в рамках сотрудничества с INTECH Thuringen GmbH. Отличительной особенностью эксперимента является проведение его в очень неоднородном магнитном поле, с градиентом около  $10^3$  Тл/м.

В нашей лаборатории был разработан новый вид переносной магнитной системы с использованием принципа *NMR-MOUSE*®. 5 ячеек (рис. 1) необходимы для ускорения проведения измерений образца, имеющего большую длину. Т. о., происходит снятие 5 сканов за один рабочий цикл эксперимента. Магнитная система представляет собой U-образный магнит (изготовленный на основе 10 постоянных магнитов размером 16x20x30, NdFeB). Для обеспечения градиента магнитного поля в конструкцию была введена система градиентных катушек (Рис. 2).

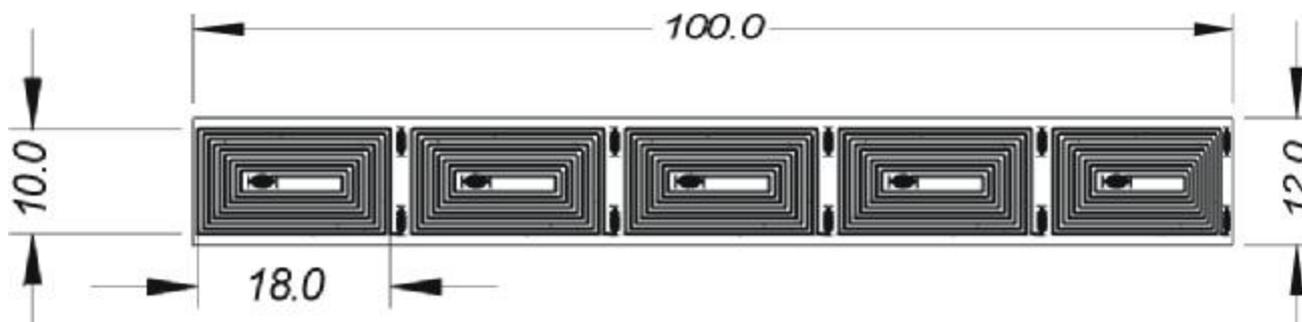


Рис 1. Радиочастотные катушки.

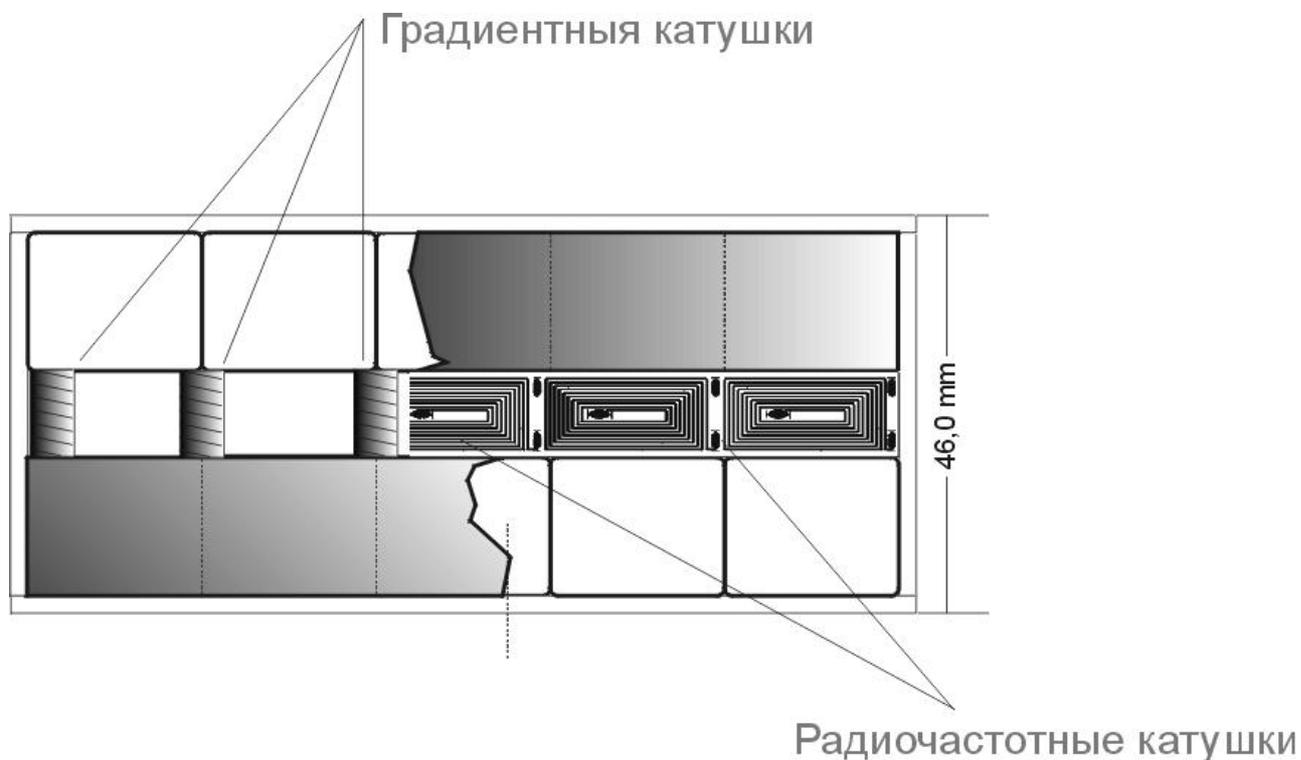


Рисунок 2. Общий вид датчика.

Для получения изображения был применен метод фазового кодирования. Прикладываемый градиент достигал 0.3 Тл/м. Импульсная последовательность изображена на рисунке 3.

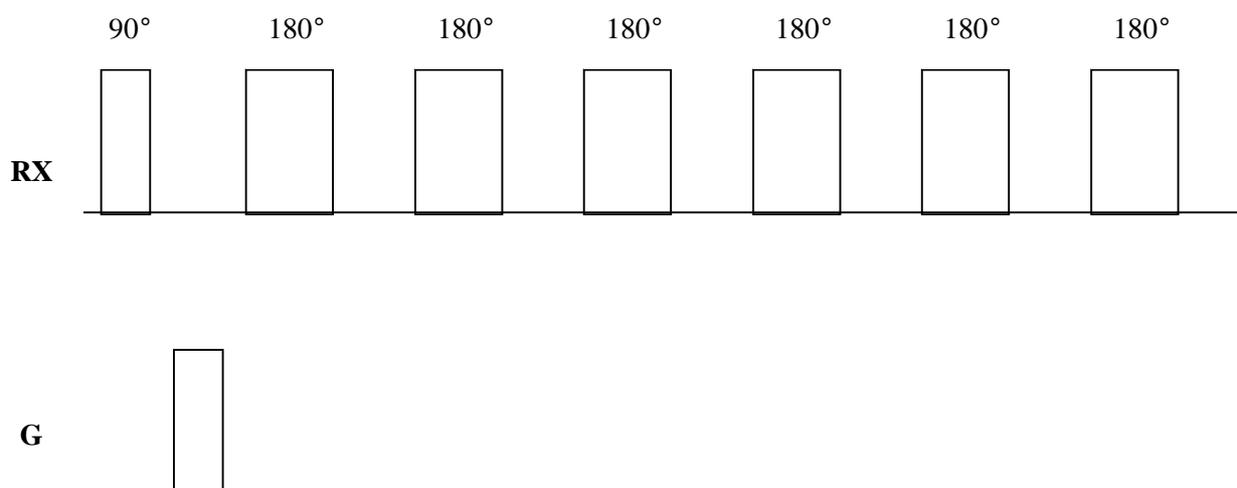


Рис 3. Импульсная последовательность для получения изображения.

После усреднения эхо-сигналов после каждого 180-градусного импульса анализировалась зависимость амплитуды эха от градиента, выполняя преобразование

Фурье, получаем распределение протонной плотности, отражающее внутреннюю структуру исследуемого объекта. На рис 3. показано изображение, полученное при эксперименте с куском резины, причем на нем было сделано 2 прорези разной глубины.

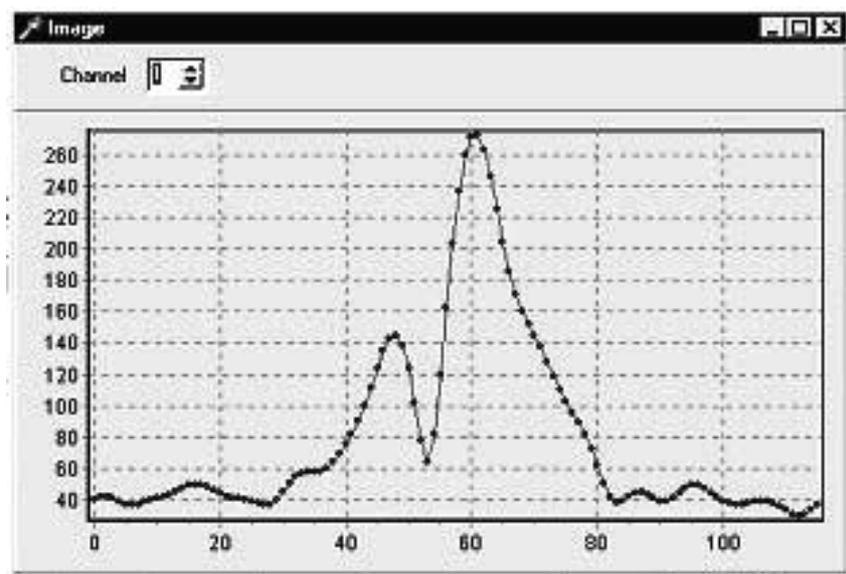


Рис 3.

Ограничением метода является небольшая толщина объекта и невысокая разрешающая способность.

#### ЛИТЕРАТУРА:

Bluemich В. "Magnetic Resonance Microscopy"

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТО-РАЗМЕРНОГО РЕЗОНАНСА  
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Е. А. Прокофьева, А. В. Коваленко

Днепропетровский национальный университет,

E-mail: proelen@ua.fm

В последние годы научный интерес вызывают бесконтактные методы определения макроскопических параметров полупроводников, в частности метод магнито-размерного резонанса, который становится возможен благодаря прохождению сквозь образец геликоновых волн.

С его помощью удается получить исчерпывающую информацию про основные электрические свойства и параметры полупроводника.

Преимущество этого метода, по сравнению с другими, и в первую очередь перед методом Холла, заключается в его бесконтактности, а также в относительной простоте осуществления эксперимента.

Ранее авторами были получены выражения [1] для условий возникновения магнито-размерного резонанса и резонансное значение напряженности магнитного поля в случае магнито-размерного резонанса:

$$w_c = \frac{eB_0}{m^*c}, \quad (1)$$

$$H = \frac{ne}{e_0 \left( \frac{p^2 c^2 N^2}{wd^2} - we_1 \right)} \quad (2)$$

де  $m^*$  - эффективная масса электрона;  $n$  - концентрация носителей заряда;  $e$  - заряд электрона;  $c$  - скорость света;  $w$  - циклическая частота;  $e_0$  - диэлектрическая постоянная;  $e_1$  - диэлектрическая постоянная образца;  $N$  - порядок резонанса;  $d$  - толщина образца.

Целью данной работы был анализ параметров спектров магнито-размерного резонанса в образцах антимонида индия InSb с разной концентрацией носителей заряда при комнатной температуре.

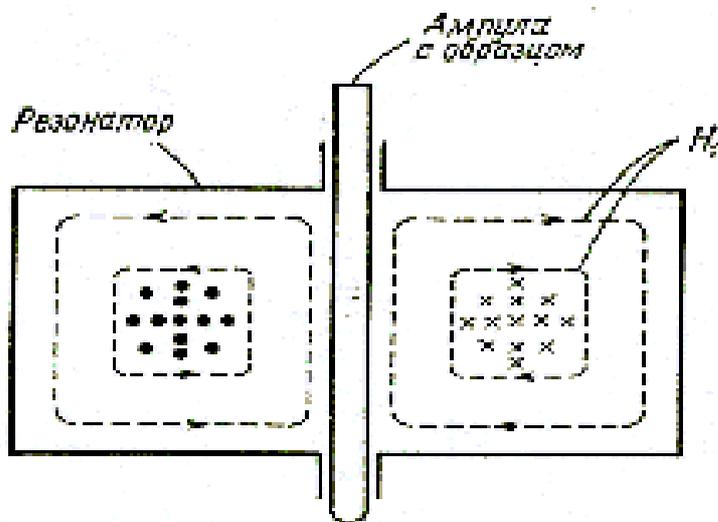


Рис.1 Схема размещения образца в резонаторе установки

резонатор  $TE_{102}$  в пучность магнитной составляющей СВЧ – поля (рис.1).

Образцы для исследования скалывались из монокристаллов InSb, выращенных из расплава с разными типами проводимости и концентрациями  $n = 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Скалывание для таких соединений обычно проходит по плоскостям спайности, которые лежат в нашем случае в кристаллографическом направлении  $(110)$ . После этого из полученных образцов путем механической обработки изготавливались пластинки необходимых размеров:  $2,5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ . Для получения образцов меньшей толщины пластинки шлифовались. Подготовленные образцы с толщинами  $2,5 - 0,25 \text{ мм}$  помещались в резонаторе таким образом, чтобы плоскость  $(110)$  была ориентирована перпендикулярно внешнему магнитному полю.

Зависимость поглощенной мощности от напряженности магнитного поля в образце InSb показана на рис.2. Нами показывалось ранее [ 2 ], что положение максимумов резонансной линии зависит от размеров образца и частоты внешнего сверхвысокочастотного поля и согласовывается с выражением ( 2 ) для магнито-размерного резонанса .

Нами также были проведены эксперименты по исследованию зависимости резонансного поглощения СВЧ – мощности от толщины образцов. На рис. 3 приведены спектры поглощения InSb p-типа проводимости для образцов с толщинами:  $d = 2,5 - 0,25 \text{ мм}$ .

Видно, что при уменьшении толщины образца интенсивность поверхностного геликона уменьшается, а максимум поглощения практически остается неизменным. Положение максимумов первого и второго объемных геликоновых резонансов при уменьшении толщины образца сдвигается в сторону меньших магнитных полей, а их

Наблюдение и регистрация спектров проводились при помощи радиоспектрометра ЭПР "Radiopan" 3-х сантиметрового диапазона ( $\nu = 9300 \text{ МГц}$ ) в интервале магнитных полей:  $H = 0 \div 10000 \text{ э}$ .

Нами был применен метод исследования поглощения сверхвысокочастотной мощности образцом, который помещается в объемный

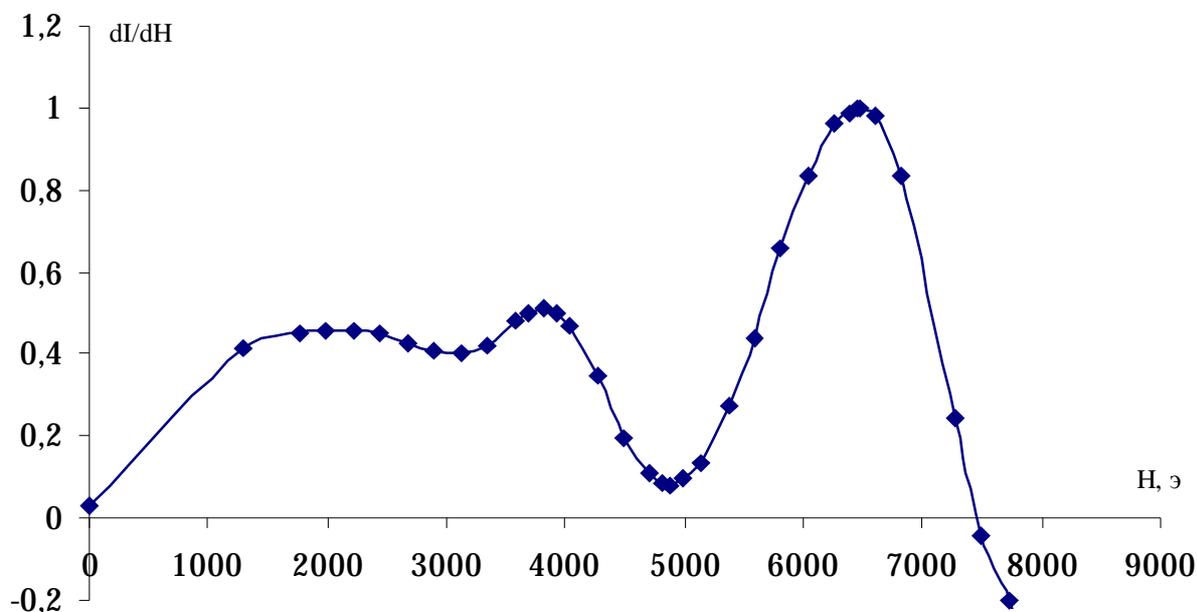


Рис.2 Зависимость поглощенной мощности от напряженности магнитного поля в образце InSb с параметрами:  $n = 1 - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $d = 1,2 \text{ мм}$

интенсивность с уменьшением толщины образца уменьшается. Это хорошо видно при  $d = 2,5 - 1,0 \text{ мм}$ .

При толщине образца меньше 1 мм наблюдается расширение резонансных линий, возможно через перекрытие линий поглощения от поверхностного и объемных геликонов. Такое расширение четко наблюдается при толщине пластинки 0,75 и 0,5 мм, а при уменьшении толщины до 0,25 мм вообще наблюдается только одна размытая резонансная линия.

На рис.4 показана зависимость положения резонансов от толщины образца. Из рисунка видно, что положение 1-го и 2-го объемных резонансов при изменении толщины изменяется по единому закону, в отличие от положения поверхностного резонанса, что еще раз подчеркивает разную природу возникновения этих резонансов в образце.

Известно, что по спектрам магнито-размерного резонанса можно определить макроскопические параметры полупроводников [3]. Нами проводились измерения таких показателей спектров, как значение магнитного поля первого и второго объемных геликоновых резонансов при фиксированной частоте.

По полученным данным по формуле (2) были рассчитаны концентрации свободных носителей заряда  $n_1$  для некоторых образцов. Полученные значения сравнивались с независимыми от этих измерений значениями  $n_2$ , добытыми нами на основании исследования эффекта Холла в соответствующих образцах (таб.1).

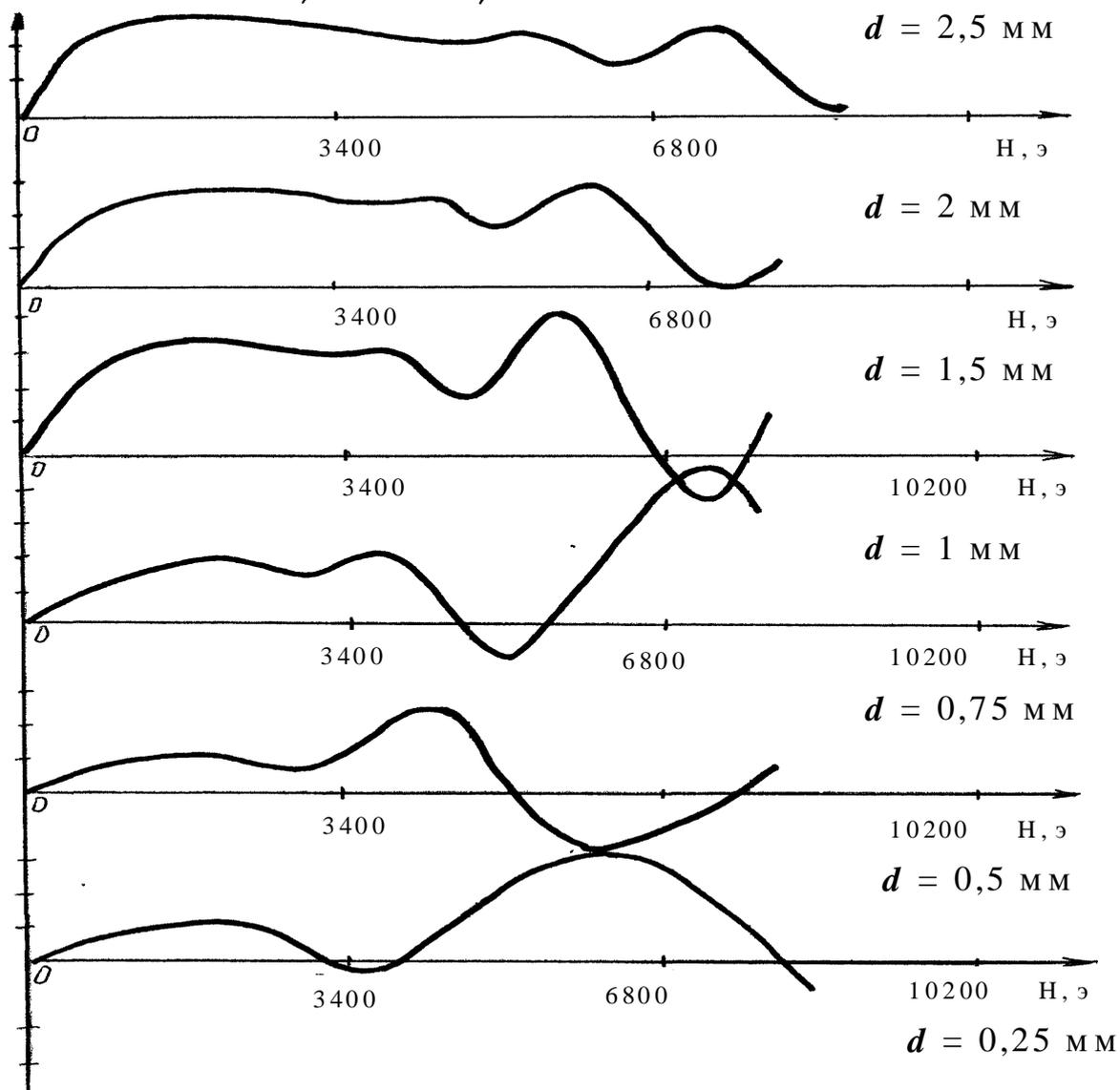


Рис.3 Спектры поглощения InSb p-типа проводимости для образцов различной толщины:  $d = 2.5 - 0.25$  мм.

Таблица 1

Результаты измерения и расчета концентрации свободных носителей заряда в образцах InSb

Тип образца	Толщина образца $a$ , мм	I	II	Концентрация носителей заряда $n$ , см <sup>-3</sup>	
		объемный резонанс H, э	объемный резонанс H, э	$n_1$	$n_2$
InSb n - тип	1,5	3723	5734	$6,5 * 10^{15}$	$4,6 * 10^{15}$
	1,0	2680	4788	$3,3 * 10^{15}$	$2,5 * 10^{15}$
	0,7	1734	3496	$5,2 * 10^{15}$	$3,6 * 10^{15}$

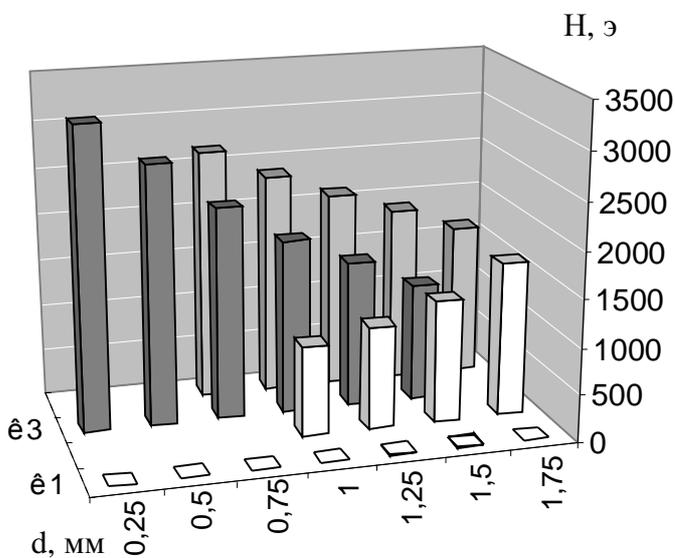


Рис.4 Зависимость положения магнито-размерных резонансов от толщины образца:  
 P1-поверхностный резонанс,  
 P2, P3-объемные резонансы

В границах экспериментальной точности, концентрация свободных носителей заряда, что была рассчитана с помощью формул для магнито-размерного резонанса, совпадает с концентрацией, которая была раньше измерена с помощью эффекта Холла.

Таким образом, анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании магнито-

размерного резонанса, показывает, что сверхвысокочастотная методика разрешает бесконтактным способом определять главные макроскопические параметры полупроводников, расширяя тем самым возможности радиоспектроскопии как метода исследования свойств полупроводников.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штамбур И.В., Прокофьева Е.А. Исследование природы магнитоплазменного резонанса в антимониде индия.// Вестник Днепропетровского университета. Физика. Радиоэлектроника. № 6, 2000, с.165 – 168.
2. Штамбур І.В., Прокоф'єва О.О., Коваленко О.В. Дослідження магніто-розмірного резонанса у зразках антимоніда індію. // Фотоелектроніка.- Межведомственный научный сборник Одесского НУ, №11, 2002, с.6-8.
- 3.Бородовский П.А., Булдыгин А.Ф. Определение подвижности и концентрации электронов в тонких полупроводниковых пленках на сверхвысоких частотах методом магнитоплазменного резонанса. ФТП, 1999, том 33, №10, с.1224-1228.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ  
ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛОНТАЦИЕЙ  
ИОНОВ Fe<sup>+</sup> И Co<sup>+</sup> В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Хабибуллина Н.Р.

КФТИ КНЦ РАН

e-mail: [petukhov@kfti.knc.ru](mailto:petukhov@kfti.knc.ru)

В данной работе представлены результаты исследования влияния режимов ионной имплантации на изменение магнитных свойств металлополимерных пленок, синтезированных методом ионно-лучевого синтеза в полиэтилентерефталате. Магнитные свойства, измеренные как с использованием вибромагнетометра, так и методом ферромагнитного резонанса, согласуются со структурными характеристиками металлосодержащих слоев, полученными на атомно-силовом микроскопе. Данные ФМР позволяют наблюдать появление второй магнитной фазы с ростом дозы ИИ.

## СХЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ В ЯМР ТРЕХКУБИТНОГО АЛГОРИТМА ГРОВЕРА

Яковлева Н.М.

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,*

*Казань 420029, Сибирский тракт, 10/7*

e-mail: [yana@dionis.kfti.knc.ru](mailto:yana@dionis.kfti.knc.ru)

Для расширения круга физических систем, пригодных для использования в качестве информационной среды для квантового компьютера, был предложен метод кодирования кубитов на группе квантовых состояний произвольной природы, основанный на введенном для этой цели представлении виртуального спина [1]. Гильбертово пространство  $\Gamma_{2^n}$ , натянутое на некоторую группу из  $2^n$  квантовых состояний произвольной физической природы, предлагается рассматривать как прямое произведение  $\Gamma_2^1 \otimes \Gamma_2^2 \otimes \mathbf{K} \otimes \Gamma_2^n$  из  $n$  двумерных пространств Гильберта  $\Gamma_2^i$  виртуальных спинов  $S_i = 1/2$ . Каждому виртуальному спину ставится в соответствие кубит по принципу «один виртуальный спин - один кубит», вместо применявшегося ранее «один реальный спин - один кубит».

При применении произвольной квантовой системы в качестве информационной среды для квантового компьютера считается, что известны собственные функции  $|\Psi_m\rangle$  и собственные значения  $\mathbf{h}\varepsilon_m$  основного гамильтониана системы

$$\mathcal{H} = \sum_m \mathbf{h} \varepsilon_m \mathbf{P}_{mm}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{P}_{mn} = |\Psi_m\rangle\langle\Psi_n|$  – проективный оператор со свойствами:  $\mathbf{P}_{mn}\Psi_k = \delta_{nk}\Psi_m$ ,  $\mathbf{P}_{mn}\mathbf{P}_{rs} = \mathbf{P}_{ms}\delta_{nr}$ .

Будем считать, что уровни энергии расположены неэквидистантно, так что резонансные частоты  $\omega_{mn} = \varepsilon_m - \varepsilon_n$  различаются на столько, что позволяет адресоваться к отдельному резонансному переходу при внешнем возбуждении физической системы. Можно считать для примера, что основной гамильтониан спина является суммой операторов зеемановской ( $\mathcal{H}_z$ ) и квадрупольной ( $\mathcal{H}_Q$ ) энергий:

$$\mathcal{H}_z = \hbar\omega_0 \mathbf{I}_z, \quad \mathcal{H}_Q = (\hbar\omega_Q/6) [3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}(\mathbf{I}+1)] \quad (2)$$

где  $\omega_0$  и  $\omega_Q$  – частоты магнитного и квадрупольного резонанса. Спектр такой системы состоит из восьми уровней энергии

$$\varepsilon_0 = -7/2\omega_0 + 7\omega_Q, \quad \varepsilon_3 = -1/2\omega_0 - 5\omega_Q, \quad \varepsilon_6 = 5/2\omega_0 + \omega_Q,$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -5/2\omega_0 + \omega_Q, & \varepsilon_4 &= 1/2\omega_0 - 5\omega_Q, & \varepsilon_7 &= 7/2\omega_0 + 7\omega_Q. \\ \varepsilon_2 &= -3/2\omega_0 - 3\omega_Q, & \varepsilon_5 &= 3/2\omega_0 - 3\omega_Q, \end{aligned} \quad (3)$$

и семи резонансных линий на частотах

$$\begin{aligned} \omega_1 &\equiv \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \omega_0 - 6\omega_Q, & \omega_5 &\equiv \varepsilon_5 - \varepsilon_4 = \omega_0 + 2\omega_Q, \\ \omega_2 &\equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \omega_0 - 4\omega_Q, & \omega_6 &\equiv \varepsilon_6 - \varepsilon_5 = \omega_0 + 4\omega_Q, \\ \omega_3 &\equiv \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = \omega_0 - 2\omega_Q, & \omega_7 &\equiv \varepsilon_7 - \varepsilon_6 = \omega_0 + 6\omega_Q. \\ \omega_4 &\equiv \varepsilon_4 - \varepsilon_3 = \omega_0, \end{aligned} \quad (4)$$

При рассмотрении спиновых систем взаимодействие с переменным магнитным полем может быть представлено в форме

$$\mathcal{H}_t = -\hbar g H_1 \cos(Wt - f) \mathbf{I}_y, \quad (5)$$

где предполагается, что переменное магнитное поле направлено вдоль оси  $y$ , а  $H_1$ ,  $f$  и  $W$  - его амплитуда, фаза и частота. Оператор эволюции спин-системы под влиянием этого взаимодействия в условиях резонанса на переходе  $\omega_{mn}$  имеет форму

$$\mathbf{Y}_{mn}(\varphi, f) = \mathbf{E} + (\mathbf{P}_{nn} + \mathbf{P}_{mm})(\cos(\varphi/2) - 1) + (\mathbf{P}_{nm} e^{-if} - \mathbf{P}_{mn} e^{if}) \sin(\varphi/2), \quad (6)$$

где  $\mathbf{E} = \sum_m \mathbf{P}_{mm}$ ,  $j = g H_1 t_i |\langle \Psi_m | \mathbf{I}_y | \Psi_n \rangle|$ ,  $t_i$  - длительность импульса.

При поляризации поля вдоль оси  $x$  или при смещении фазы  $f \rightarrow f + \pi/2$  оператор эволюции равен

$$\mathbf{X}_{mn}(\varphi, f) = \mathbf{E} + (\mathbf{P}_{nn} + \mathbf{P}_{mm})(\cos(\varphi/2) - 1) - i(\mathbf{P}_{nm} e^{-if} + \mathbf{P}_{mn} e^{if}) \sin(\varphi/2). \quad (7)$$

Ниже будет использоваться упрощенная запись операторов с фазой  $f=0$ , которая в формулах будет просто опускаться.

Обычно для квантовых вычислений требуется, чтобы начальное состояние физической системы было чистым или псевдо-чистым, что на языке квантовой механики характеризуется матрицами плотности

$$\mathbf{r}_p = |\Psi_{in}\rangle\langle\Psi_{in}|, \quad \mathbf{r}_{pp} = \alpha\mathbf{E} + \beta|\Psi_{in}\rangle\langle\Psi_{in}|,$$

где  $\langle\Psi_{in}|$  - волновая функция требуемого начального состояния,  $\alpha$  и  $\beta$  - постоянные, зависящие от параметров системы. Между тем перед началом вычислений физическая система обычно находится в термодинамически равновесном состоянии  $\mathbf{r}_t$ , являющимся с точки зрения квантовой механики смешанным. В работе [2] было экспериментально осуществлено преобразование  $\mathbf{r}_t$  в  $\mathbf{r}_{pp}$  на квадрупольных ядрах со спином  $7/2$  методом перераспределения населенностей уровней.

Равновесная матрица плотности спина  $7/2$  имеет форму

$$\mathbf{r}_t = \mathbf{E} + d(7\mathbf{P}_{00} + 5\mathbf{P}_{11} + 3\mathbf{P}_{22} + \mathbf{P}_{33} - \mathbf{P}_{44} - 3\mathbf{P}_{55} - 5\mathbf{P}_{66} - 7\mathbf{P}_{77}). \quad (8)$$

Псевдо-чистое состояние, необходимое для начала квантовых вычислений, может быть получено из (8) применением следующей последовательности импульсов [2]:

$$\mathbf{r}_{pp} = \mathbf{G} \mathbf{X}_{57}(\pi/2) \mathbf{X}_{46}(\pi/2) \mathbf{X}_{13}(\pi/2) \mathbf{X}_{35}(\pi) \mathbf{X}_{24}(\pi) \mathbf{X}_{13}(\pi) \mathbf{r}_i, \quad (9)$$

и имеет вид

$$\mathbf{r}_{pp} = (1-d)\mathbf{E} + 8d\mathbf{P}_{00} \equiv \mathbf{r}_{in} \quad (10)$$

Для считывания результатов вычислений на физическую систему воздействуют импульсным градиентом магнитного поля  $\mathbf{G}$ , который подавляет все недиагональные элементы матрицы плотности, превращая ее в

$$\mathbf{r}_{res} = \sum_m C_m \mathbf{P}_{mm}, \quad \sum_m C_m = 1. \quad (11)$$

Последующее приложение «мягкого» радиочастотного импульса на зеемановой частоте возбуждает переходы между всеми зеемановскими состояниями, несмотря на наличие сдвигов их энергий, порожденных более слабыми электрическими квадрупольными или спин-спиновыми взаимодействиями. Такой импульс порождает сигнал свободной индукции, содержащий все частоты спектра ЯМР. Фурье-преобразование сигнала свободной индукции дает спектр поглощения ЯМР. Интенсивность линии ЯМР, связанной с переходами между состояниями  $|\Psi_m\rangle$  и  $|\Psi_n\rangle$ , где  $\epsilon_n > \epsilon_m$ , в условиях, когда спин-система описывается матрицей плотности (11), равна

$$A_{mn} = b(C_m - C_n) |\langle \Psi_m | \mathbf{I}_x | \Psi_n \rangle|^2 \quad (12)$$

где  $b$  – положительная константа. В условиях термодинамического равновесия  $C_m^0 > C_n^0$  эта резонансная линия является линией поглощения. В неравновесных условиях, в которых может оказаться спин-система в результате квантового вычисления, может сложиться ситуация, когда  $C_m < C_n$ , что соответствует излучению на частоте  $\omega_{mn} = \epsilon_m - \epsilon_n$ .

Алгоритм квантового поиска Гровера состоит из следующей последовательности операций [3]:

$$\mathbf{r}_{out} = \mathbf{R}_i \mathbf{r}_{in} = (\mathbf{D} \mathbf{F}_i)^k \mathbf{W} \mathbf{r}_{in} \quad (13)$$

где  $\mathbf{F}_i = \mathbf{E} - 2\mathbf{P}_{ii}$ ,  $\mathbf{W}$  – преобразование Уолша-Адамара,  $\mathbf{D}$  – преобразование, осуществляющее инверсию относительно среднего,  $k = [(\pi\sqrt{N})/4]$  – число итераций алгоритма Гровера,  $N=2^n$ ,  $n$  – число кубитов.

Алгоритм был реализован в ЯМР на трехкубитном [4] квантовом компьютере, работающем на реальных спинах 1/2. Здесь будут представлены схемы реализации алгоритма Гровера в представлении виртуального спина на ядерном спине 7/2.

Очевидно, что для случая трех кубитов число итераций алгоритма Гровера  $k = 2$ .

Могут быть предложены следующие схемы реализации для операторов, составляющих алгоритм квантового поиска:

$$\mathbf{W} = \mathbf{Y}_{04}(\pi/2) \mathbf{Y}_{15}(\pi/2) \mathbf{Y}_{26}(\pi/2) \mathbf{Y}_{37}(\pi/2) \mathbf{Y}_{02}(\pi/2) \mathbf{Y}_{13}(\pi/2) \mathbf{Y}_{46}(\pi/2) \mathbf{Y}_{57}(\pi/2) \times$$

$$\begin{aligned} & \times Y_{01}(\pi/2) Y_{23}(\pi/2) Y_{45}(\pi/2) Y_{67}(\pi/2) Y_{12}(2\pi) Y_{45}(2\pi) Y_{57}(2\pi), \\ \mathbf{D} = & Y_{12}(2\pi) Y_{47}(2\pi) Y_{04}(-\pi/2) Y_{15}(-\pi/2) Y_{26}(-\pi/2) Y_{37}(-\pi/2) Y_{13}(-\pi/2) Y_{02}(-\pi/2) \times \\ & \times Y_{01}(-3\pi/2) X_{01}(\pi) Y_{01}(\pi/2) Y_{13}(-\pi/2) Y_{02}(-\pi/2) Y_{26}(-\pi/2) Y_{37}(-\pi/2) Y_{04}(-\pi/2) \times \\ & \times Y_{15}(-\pi/2) Y_{04}(-\pi/2) Y_{15}(-\pi/2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_0 = & Y_{01}(-\pi) X_{01}(\pi), & \mathbf{F}_3 = & Y_{23}(\pi) X_{23}(\pi), & \mathbf{F}_6 = & Y_{67}(-\pi) X_{67}(\pi), \\ \mathbf{F}_1 = & Y_{01}(\pi) X_{01}(\pi), & \mathbf{F}_4 = & Y_{45}(-\pi) X_{45}(\pi), & \mathbf{F}_7 = & Y_{67}(\pi) X_{67}(\pi), \\ \mathbf{F}_2 = & Y_{23}(-\pi) X_{23}(\pi), & \mathbf{F}_5 = & Y_{45}(\pi) X_{45}(\pi), \end{aligned}$$

На рис.1. показаны амплитуды и знаки линий ЯМР, которые могут быть получены при считывании результатов квантового вычисления после действия на состояние  $\Gamma_{pp}$  операторов  $\mathbf{G R}_i$  алгоритма Гровера. Спектры различаются достаточно хорошо, чтобы по ним можно было с уверенностью определить искомое состояние.

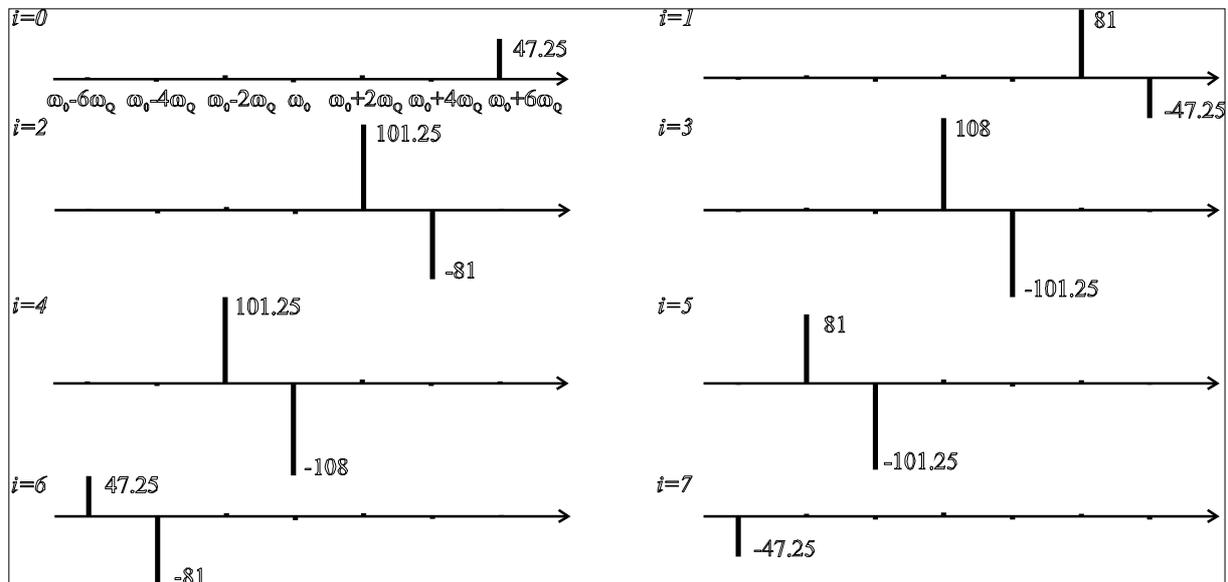


Рис.1. Ожидаемый спектр ЯМР поглощения в состояниях  $\Gamma_{out}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Кессель, В.Л. Ермаков «Многокубитный спин» *Письма в ЖЭТФ* **70** (1999) 59.
  2. А.К. Khitrin, Н. Sun, В.М. Fung «Method of multifrequency excitation for creating pseudopure states for NMR quantum computer» *Phys. Rev. A* **63** (2001) 020301(R).
  3. L.K. Grover «Quantum Mechanics Help in Searching for a Needle in a Haystack» *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 325.
- L.M.K. Vandersypen, M. Steffen, M.H. Sherwood, C.S. Yannoni, G. Breyta, I.L. Chuang «Implementation of a three-quantum-bit search algorithm» *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 646.

## СОДЕРЖАНИЕ

### СОДЕРЖАНИЕ

<b>Лекционные заметки</b> .....	3
<b>В.А. Ацаркин, Д.Г. Готовцев, В.В. Демидов, Н.Е. Ногинова</b> СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ В МАГНИТОРАЗБАВЛЕННЫХ МАНГАНИТАХ (ЭПР, ЯМР) .....	3
<b>А.З. Гуревич</b> ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ ФИРМЫ ВАРИАН .....	8
<b>Thomas Zellhofer</b> VARIAN NMR SYSTEMS — THE MERCURY-PLUS AND ITS NEW TECHNOLOGY .....	9
<b>Siegfried Hafner</b> SOLID-STATE NMR AT HIGH MAGNETIC FIELDS: TECHNICAL CHALLENGES, SOLUTIONS AND APPLICATIONS .....	10
<b>Ф.С. Джебаров</b> СПИНОВАЯ ДИНАМИКА ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ОБРАЗЦАХ ..	11
<b>Д.А. Таюрский</b> КВАНТОВЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ .....	17
<b>М.Г. Рудавец, Э.Б. Фельдман</b> ДИНАМИКА ЯДЕРНЫХ СПИНОВ С ДИПОЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В НАНО-ПОЛОСТЯХ .....	18
<b>И.А. Гарифуллин</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГNETИК МЕТОДОМ ФМР .....	28
<b>М.В. Ерёмин</b> ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В МОДЕЛИ СИНГЛЕТНО-КОРРЕЛИРОВАННОЙ ЗОНЫ .....	29
<b>В.А. Иваньшин</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ МЕТОДОМ ЭПР, ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ .....	32
<b>И.Г. Мотыгуллин, В.Н. Ефимов, Ю.К. Розенцвайг</b> НАБЛЮДЕНИЕ ЭПР КРАМЕРСОВЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ МОДУЛЯЦИИ ТЕПЛОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ .....	35
<b>Доклады</b> .....	45
<b>Р.М. Еремина, М. Heinrich, Н.-А. Krug von Nidda, А. Loidl</b> .....	45
<b>Д.В. Захаров, Д.Г. Зверев, В.В. Изотов</b> ПРИРОДА АСИММЕТРИИ ЛИНИИ ЭПР В $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ .....	48

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<b>А.В. Капралов, А.Р. Булатов</b> МОДОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В МАНГАНИТЕ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.175$ ) .....	53
<b>И.А. Ларионов, М.В. Ерёмин</b> МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ПРИРОДА АНОМАЛИИ $1/8$ В ВТСП КУПРАТАХ .....	58
<b>А.В. Минкин, С.Л. Царевский</b> ЛОКАЛЬНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДНИКА С НЕКОРРЕЛИРОВАННЫМ СЛУЧАЙНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ВИХРЕЙ АБРИКОСОВА .....	62
<b>А.В. Савинков, А.В. Дуглав</b> НЕОДНОРОДНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ И СПИНОВАЯ СТРУКТУРА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ( $x < 0.35$ ) И $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , ДОПИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ И КАЛЬЦИЕМ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯКР $\text{Cu}(1)$ .....	67
<b>Е.В. Газеева</b> ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАТИВНАЯ ТЕОРЕМА В КВАНТОВОМ СПИНОВОМ СТЕКЛЕ.....	71
<b>Р.Р. Губайдуллин, Р.М. Рахматуллин</b> КЛАСТЕРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ $\text{Yb}^{3+}$ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ $\text{GeO}_2$ .....	72
<b>Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский</b> ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЭПР ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ .....	77
<b>Е.Р. Житейцев</b> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗА В КРИСТАЛЛЕ $\text{BaF}_2$ .....	82
<b>Л.К. Аминов, Р.Ю. Абдулсабиров, М.Р. Гафуров, С.Л. Кораблева,</b> <b>И.Н. Куркин, С.П. Курзин, Р.М. Рахматуллин, А.Г. Зиганшин</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ $\text{Yb}^{3+}$ МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОГО И ИМПУЛЬСНОГО ЭПР .....	83
<b>В.В. Игламов, М. В. Ерёмин</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ЧЕРЕЗ ПОЛЕ ДЕФОРМАЦИЙ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ. КООПЕРАТИВНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ОРБИТ В $\text{KCuF}_3$ .....	88
<b>Т.И. Батыршин</b> СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕРКАПТОТИАКАЛИКСАРЕНА .....	92

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<b>А.А. Воронцова</b> МИКРОСТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ .....	93
<b>Л.Ю. Грунин, В. Bluemich, И.А. Николаев, И.А. Иванов</b> РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ С ВЫСОКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ .....	97
<b>А.Л. Емельянова</b> ЭФФЕКТ ПЕРЕНОСА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИОПОЛИМЕРОВ .....	101
<b>Е.В. Кальнеус, Д.В. Стась, Ю.Н. Молин</b> ИЗУЧЕНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ МЕТОДОМ МАРИ-СПЕКТРОСКОПИИ ....	105
<b>А.В. Клочков, Б.И. Хайрутдинов, М.С. Тагиров, В.В. Клочков</b> ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ТРИГЛИЦИНА ОПРЕДЕЛЕННОЕ АНАЛИЗОМ НАБЛЮДАЕМЫХ КОНСТАНТ ДИПОЛЬ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ .....	110
<b>А.В. Козлов, Л.Ф. Галиуллина, К.М. Еникеев, А.В. Аганов, Ш.К. Латыпов, И.С. Рыжкина</b> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ .....	115
<b>Л. Коробченко, Р. Галлеев</b> ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА .....	120
<b>А.Р. Мутина, В.Д. Скирда</b> ВНУТРЕННИЕ ГРАДИЕНТЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И САМОДИФУЗИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ .....	124
<b>А.Р. Мутина, В.Д. Скирда</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФИБРИНА В НАТИВНОЙ ПЛАЗМЕ МЕТОДОМ ЯМР С ИГМП .....	126
<b>М.С. Павлова</b> ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ГИДРАТАЦИИ НА КОНСТАНТЫ КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЕЙТРОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ ..	128
<b>А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина, Г.А. Вихорева, Ю.Б. Грунин</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

СВОЙСТВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ .....	133
<b>Т.В. Смотрина</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ .....	139
<b>С.В. Харламов, А.А. Нафикова, А.В. Аганов, А.С. Михайлов, В.С. Резник, Ш.К. Латыпов</b> ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИАЦИИ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ МАКРОМОЛЕКУЛ, МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ .....	140
<b>Д.С. Гусева, Д.Г. Зверев</b> О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА АЗОТА В СПИНАЛЬНЫХ ГАНГЛИЯХ КРЫСЫ МЕТОДОМ ЭПР .....	145
<b>И.В. Каганов, В.К. Хеннер</b> СВЕРХИЗЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОСПИНОВЫХ МОЛЕКУЛ В ПЕРЕМЕННОМ ВНЕШНЕМ ПОЛЕ .....	151
<b>С.Ю. Карелин</b> ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Hg_{1-x}Cr_xSe$ С $0,03 \leq X \leq 0,1$ .....	155
<b>А.А. Коновалов</b> ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ $LaGaO_3:Mn^{3+}$ .....	156
<b>М.Л. Фалин, В.А. Латыпов, А.М. Леушин, Н.М. Хайдуков, F. Callens, H. Vrielinck, A. Hofstaetter</b> ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС $Yb^{3+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Cs_2NaYF_6$ И $CsCaF_3$ .....	157
<b>М.Д. Волнянский, К.С. Омельченко</b> ЭПР МАРГАНЦА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $LiNaGe_4O_9$ .....	162
<b>Е.А. Рычагова</b> КАРТИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОРЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ .....	166
<b>Д.В. Савченко, С.Н. Лукин, Е.Н. Калабухова</b> ИССЛЕДОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУИЗОЛИРУЮЩИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $4HSiC$ МНОГОЧАСТОТНЫМИ МЕТОДАМИ ЭПР .....	170
<b>К.Р. Сафиуллин, А.Н. Юдин, М.С. Тагиров</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЕ $PrF_3 - \text{ЖИДКИЙ } ^3He$ .....	175

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<b>Н.Г. Содель, В.А. Григорьев</b> ЯМР $Al^{27}$ В СМЕШАННЫХ ГРАНАТАХ $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ .....	181
<b>С.А. Омельченко, О.В. Хмеленко</b> ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ЭПР ИОНОВ $Mn^{2+}$ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZnS_xSe_{1-x}$ .....	185
<b>Б.И. Кочелаев, Е.В. Шилова</b> ВЛИЯНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СПИНОВУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В МАНГАНИТАХ .....	188
<b>Г.В. Мамин, В.В. Налетов, М.С. Тагиров, А.Н. Юдин</b> ДАННЫЕ ЯМР О СПИНОВОЙ КИНЕТИКЕ В СИСТЕМЕ УГОЛЬНЫЙ АДсорбЕНТ — ГЕЛИЙ-3 .	192
<b>И.А. Николаев, Л.Ю. Грунин, И.А. Иванов</b> ПОВЕРХНОСТНАЯ ДВУМЕРНАЯ ЯМР-ТОМОГРАФИЯ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ .....	197
<b>Е.А. Прокофьева, А.В. Коваленко</b> ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТО-РАЗМЕРНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ .....	200
<b>Н.Р. Хабибуллина</b> ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛОНТАЦИЕЙ ИОНОВ $Fe^+$ И $Co^+$ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ .....	205
<b>Н.М. Яковлева</b> СХЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ В ЯМР ТРЕХКУБИТНОГО АЛГОРИТМА ГРОВЕРА .....	206