1005~2005 *Kazan*

Russian Ministry of Education and Science Tatarstan Republic Academy of Science Kazan State University Zavoiskii Physical-Technical Institute Research Educational Center of Kazan State University Dynasty Foundation

ACTUAL PROBLEMS OF MAGNETIC RESONANCE AND ITS APPLICATION

IX International Youth Scientific School



"NEW ASPECTS OF MAGNETIC RESONANCE APPLICATION"

PROGRAM PROCEEDINGS

Kazan 13-18 June 2005 **NEW ASPECTS OF MAGNETIC RESONANCE APPLICATION.** Proceedings of the IX International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", 13 – 18 June 2005, Kazan. Edited by professor M.S. Tagirov (Kazan State University).

The reports of young scientists submitted on VIII International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application" carry out by Kazan State University and Zavoiskii Physical-Technical Institute in frameworks of Research Educational Center KSU (REC-007) are included in the present collection.

Compilers: I.G. Motygullin, V.A. Zhikharev.

The administration of School

professor M.S. Tagirov (KSU, Kazan) — rector professor V.A. Zhikharev (KFTI RAS, Kazan) — vice-rector V.K. Voronkova (KFTI RAS, Kazan) — scientific secretary I.P. Volodina (KSU, Kazan) — secretary

The program committee

The chairman professor V.A. Atsarkin (IREE, Moscow)

Committee members

professor A.V. Aganov (KSU, Kazan) professor B.I. Kochelaev (KSU, Kazan) professor I.V. Ovchinnikov (KFTI RAS, Kazan) professor K.M. Salikhov (KFTI RAS, Kazan)

The organizing committee of School'2005

M.S. Tagirov, V.A. Zhikharev, I.P. Volodina, V.V. Izotov, I.G. Motygullin, A.N. Yudin, D.I. Abubakirov K.R. Safiullin, R.I. Salihov **НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.** Труды IX Международной молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений» 13 – 18 июня 2005 г., Казань. Под ред. проф. Тагирова М.С. (Казанский государственный университет).

В настоящий сборник включены доклады молодых ученых, представленные на IX Всероссийскую молодежную научную школу «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений», проводимую Кагосударственным Казанским занским университетом И физикотехническим институтом ИM. Е.К. Завойского В рамках Научно-образовательного Центра КГУ REC-007

Составители: Мотыгуллин И.Г., Жихарев В.А.

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-2005

Тагиров М.С., Жихарев В.А., Володина И.П., Изотов В.В., Мотыгуллин И.Г., Юдин А.Н., Абубакиров Д.И. К.Р. Сафиуллин, Р.И. Салихов

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

Все лекционные заседания пройдут в ауд. 210 здания физического факультета.

13 июня

| 10:00-10:30 | ОТКРЫТИЕ Школы молодых ученых |
|-------------|---|
| 10:30-11:00 | А.В. Аганов «200 лет физики и астрономии в Казанском университете » |
| 11:00-1130 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:30-12:00 | Чижик В.И. «Микроструктура растворов электролитов по данным мето- дов ЯМР-релаксации, молекулярной динамики и квантовой химии» |
| 12:00-12.30 | Гарифуллин И.А. «Сверхпроводящие спиновые клапаны на основе эффек- та близости сверхпроводник/ферромагнетик» |
| 12:30-14:00 | ОБЕД |
| 14:00-15:20 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 15:20-15:40 | ПЕРЕРЫВ |
| 15:40-17:00 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 17:30-19:30 | WELCOME PARTY |

14 июня

| 9:00-9:30 | Тагиров Л.Р. «Теория гигантского магнетосопротивления в магнитных наноконтактах» |
|-------------|--|
| 9:30-10:00 | Скирда В.Д. «ЯМР импульсным градиентом магнитного поля в сложных молекулярных системах» |
| 10:00-10:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 10:30-11:00 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:00-12:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 12:30-14:00 | ОБЕД |
| 14:00-15:30 | Alain Le Mehaute (ISMANS, France) 1. «Perspectves pour l'education en physique et en technologie en europe» 2. «A benchmarking for new paradigms in Engineering and Scientific Education R&D and Entrepreneurship» Аудитория 305 |
| 15:30-15:40 | ПЕРЕРЫВ |
| 15:40-17:00 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 17:00 10:00 | Стендовая сессия конференции |

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

15 июня

| 9:00-9:30 | Овчинников И.В. «Спин-переменные мезогенные соединения» |
|-------------|---|
| 9:30-10:00 | Пятаков А.П. «Новые функциональные материалы спинтроники и фотоники» |
| 10:00-10:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 10:30-11:00 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:00-12:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 12:30-14:00 | ОБЕД |
| 14:00-15:20 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 15:20-15:40 | ПЕРЕРЫВ |
| 15:40-17:00 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 17:00-19:00 | Стендовая сессия конференции «Фундаментальные проблемы физики» |

16 июня

| 9:00-9:30 | Гайнутдинов Х.Л. «Определение методом ЭПР количества оксида азота в тканях крыс при ишемическом повреждении сердца» |
|-------------|---|
| 9:30-10:00 | Таюрский Д.А. «Мезоскопические эффекты в квантовых жидкостях» |
| 10:00-10:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 10:30-11:00 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:00-12:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 12:30-14:00 | ОБЕД |
| 14:00-18:00 | Экскурсионная поездка на теплоходе по реке Волга |

17 июня

| 9:00-10:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
|-------------|---|
| 10:30-11:00 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:00-12:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 12:30-14:00 | ОБЕД |
| 14:00-15:20 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 15:20-15:40 | ПЕРЕРЫВ |
| 15:40-17:00 | Секционные заседания конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 17:00-19:00 | Стендовая сессия Школы молодых ученых «Актуальные проблемы магнитного резонанса» |

18 июня

| 9:00-10:30 | Пленарное заседание конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
|-------------|--|
| 10:30-11:00 | ПЕРЕРЫВ |
| 11:00-12:00 | ЗАКРЫТИЕ конференции «Фундаментальные проблемы физики» |
| 12:00-13:30 | ОБЕД |
| 13:30-15:00 | «Круглый стол» Школы-2005 |
| 15:00-15:30 | Подведение итогов и ЗАКРЫТИЕ Школы-2005 |

200 лет физики и астрономии в Казанском университете

А.В. Аганов, А.Л. Ларионов

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

e-mail: Albert.Aganov@ksu.ru

Доклад посвящен 200-летней истории научных исследований, выполненных учеными Казанского университета в области физики и астрономии. Постановкой на высоком уровне физико-математического образования университет обязан первому попечителю Казанского учебного округа, математику и астроному, ученику великого Л.Эйлера, вице-президенту Петербургской Академии наук С.Я.Румовскому (1734-1812), пригласившему во вновь созданный университет видных европейских ученых. Благодаря своим выдающимся воспитанникам – Н.И.Лобачевскому (ректор в 1827-1846 гг.) и И.М.Симонову (ректор в 1846-1855 гг.) Казанский университет в исторически короткое время стал одним из крупнейших научных и образовательных центров России. Возглавлявший кафедру физики в 1819-1833 годах Н.И.Лобачевский, уже работавший в то время над созданием неевклидовой геометрии, читал лекции по теоретической и опытной физике, астрономии и механике с учетом достижений мировой науки. Он первым в России разработал и прочитал курс математической физики и стал инициатором использования серьезного математического аппарата для описания физических явлений. При активном участии Н.И.Лобачевского был создан современный, хорошо оснащенный физический кабинет. И.М.Симонов, будучи единственным ученым экспедиции 1819-1821 годов Ф.Ф.Беллинсгаузена и М.П.Лазарева, открывшей Антарктиду, проводил астрономические, метеорологические и геомагнитные наблюдения и определил положение Южного магнитного полюса Земли за десять лет до открытия Северного маг-Земли англичанином Дж.К.Россом. Исторической нитного полюса заслугой И.М.Симонова, автора первого русского учебника по астрономии, было создание первой в России городской астрономической обсерватории (1838 г.) и городской магнитной обсерватории (1843 г.). Более столетия регулярные геомагнитные и метеорологические исследования проводились в университете И.И.Запольским, А.Я.Купфером, И.М.Симоновым, Э.А.Кнорром, А.С.Савельевым, И.А.Больцани, И.Н.Смирновым, Н.П.Слугиновым, Д.А.Гольдгаммером, В.А.Ульяниным, П.Т.Смоляковым, их сотрудниками и учениками. С середины XIX века велись работы по электрохимии, электротехнике, конструированию приборов (А.С.Савельев, Р.А.Колли, В.А.Ульянин). В 1850

году в университет для чтения лекций по астрономии был приглашен М.А.Ковальский, ставший в Казанском университете крупным ученым и педагогом, предсказавшим в 1859 году вращение Галактики, установленное более 70 лет спустя. Истинным основателем Казанской астрономической школы стал Д.И.Дубяго (ректор в 1899-1905 гг.). Самой большой заслугой Д.И.Дубяго было строительство загородной астрономической обсерватории им.В.П.Энгельгардта (АОЭ), открытой в 1901 году. В 1888-1922 годах в Казанском университете работал физик-теоретик Д.А.Гольдгаммер (и.о. ректора в 1917-1918 гг.), установивший зависимость сопротивления ферромагнетика от намагниченности (эффект Гольдгаммера). Пионерские работы начала XX века М.Планка, А.Эйнштейна, Г.Минковского нашли отклик в публикациях Д.А.Гольдгаммера "Новые идеи в современной физике" (1910 г.), "О гипотезе световых количеств" (1912 г.), "Новая теория электромагнитных явлений в движущихся средах" (1916 г.). В 1922-1931 годах геофизические исследования в университете возглавлял В.А.Ульянин, способствовавший созданию целой плеяды отечественных геофизиков – выпускников Казанского университета, работы которых получили мировое признание: Ю.П.Булашевича, Б.А.Андреева, Н.П.Беньковой, Ю.Д.Калинина, С.И.Субботина, А.А.Логачева, Л.Я.Нестерова, В.И.Афанасьевой. В 1921 и 1923 годах студент университета, будущий профессор, основатель школы кометной астрономии А.Д.Дубяго открыл две кометы, названные его именем. В 1925 году научную работу в АОЭ возглавил А.А.Яковкин, исследовавший либрацию Луны и установивший асимметрию ее видимого диска относительно экватора. Впоследствии значительный вклад в исследования Луны внесли И.В.Белькович, А.А.Нефедьев, Ш.Т.Хабибуллин. С начала 1930-х годов АОЭ стала центром по исследованию переменных звезд, возглавляемым Д.Я.Мартыновым (ректор в 1951-1954 гг.). В 1933 году физические исследования в университете возглавил булуший академик Е.К.Завойский, разработавший чрезвычайно чувствительный метол измерения эффективности поглощения коротких радиоволн веществом. В мае-июне 1941 года он совместно с С.А.Альтшулером и Б.М.Козыревым наблюдал сигналы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), из-за плохой воспроизводимости которых результаты работы остались неопубликованными. Впоследствии Е.К.Завойский возобновил начатые до войны исследования и в 1944 году открыл электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ставший основой для создания крупнейшего в университете физического направления "Резонансные свойства конденсированных сред". После отъезда в 1947 году Е.К.Завойского в Москву это направление возглавил С.А.Альтшулер, в 1952 году

9

предсказавший новое физическое явление, ставшее основой квантовой акустики – акустический парамагнитный резонанс (АПР).

Подробные данные о тематике предвоенных, послевоенных и современных научных исследований и структуре физического факультета опубликованы в [1-3].

Литература

- [1] Альтшулер Н.С., Ларионов А.Л. Физическая школа Казанского университета с конца 20-х до 40-х годов ХХ века. — Казань. Издательство Казанского университета, 2002. — 150 с.
- [2] Аганов А.В., Альтшулер Н.С., Ларионов А.Л., Монахова Н.И., Тептин Г.М. История физики и физического факультета Казанского университета за 200 лет — 1804 – 2004 // Исследования по истории физики и механики. 2004. – М.: Наука, 2005.
- [3] Аганов А.В. Физический факультет. // Казанский университет. Ежегодник 2003. —
 Казань.: 2004. С. 83-95.

Микроструктура растворов электролитов по данным методов ЯМРрелаксации, молекулярной динамики и квантовой химии

<u>В.И. Чижик</u>, А.А. Воронцова, А.В. Донец, А.В. Егоров, А.В. Комолкин, М.С. Павлова

Санкт- Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия chizhik@esr.phys.spbu.ru

Ранее в нашей лаборатории был разработан метод определения основных параметров микроструктуры растворов электролитов на основе измерений скоростей релаксации различных ядер растворителя и ионов в зависимости от температуры и концентрации. В случае растворов электролитов, в которых степень диссоциации растворённых веществ высока, оказалось возможным определить координационные числа ионов и оценить подвижность молекул воды в различных зонах раствора. На основе этих данных установлен ряд закономерностей построения сольватных оболочек ионов различного типа [1-3].

В последнее время для лучшего понимания ранее полученных и новых данных о строении сольватных оболочек ионов нами привлекаются методы компьютерного моделирования (молекулярная динамика и квантовая химия).

Моделирование методом молекулярной динамики позволяет получать подробнейшую информацию о поведении молекулярных систем на интервалах времени порядка десятков наносекунд, что дает возможность рассчитывать любые микроскопические характеристики, как среднестатистические (координационные числа, функции радиального распределения), так и кинетические (коэффициенты самодиффузии, времена переориентации и пребывания молекул в различных подструктурах и др). В рамках данной работы метод молекулярной динамики использовался для изучения влияния вариации температуры и концентрации растворов на процессы гидратации одноатомных (Li^+ , Na^+ , Cl^- , Ni^{2+}) и многоатомных (SO_4^{2-} , H_3O^+) ионов, а также для описания молекулярных движений, связанных с процессами магнитной релаксации ядер, и интерпретации соответствующих экспериментальных данных. Расчеты проводились в NVTансамбле, размер модельных систем составлял от 216 до 343 частиц в элементарной ячейке. В расчетах использовалось несколько вариантов моделей воды (SPC, SPCE, TIP5P, ST2) и типов потенциалов, описывающих взаимодействия ион-вода.

Квантово-химические расчёты дали возможность изучить особенности конфигурации электронных оболочек молекул и ионов, а также вычислить градиенты электрического поля и константы квадрупольной связи (ККС) ядер, входящих в различные молекулярные комплексы. Результаты расчётов зависят от выбора базиса и начальной геометрии молекул, поэтому необходимо тщательно тестировать выбранный для расчёта метод и сравнивать результаты компьютерных вычислений с экспериментальными данными (в нашем случае с результатами релаксационных исследований). С целью выбора базиса были выполнены вычисления электронной структуры многоатомных ионов и ККС дейтронов в изолированной молекуле воды в различных валентнорасщеплённых базисах с добавлением поляризующих и диффузных функций (6-31G, 6-31G**, 6-31G**++, 6-311G**, 6-311G**++, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ, AUGсс-pVTZ, сс-pVQZ, AUG-сс-pVQZ и AUG-сс-pV5Z) различными методами (HF, MP2, MP4, CCSD, CISD, DFT с гибридным функционалом B3LYP). Хорошее согласие с экспериментальными данными показали расчёты методом DFT/B3LYP. Далее методом DFT/B3LYP в базисе 6-31++G** была выполнена оптимизация геометрии и расчёт ККС дейтронов для кластера воды (D₂O)₅, изолированного иона гидроксония, кластеров $(D_3O)^+(D_2O)_3$ (ион гидроксония вместе с первой гидратной оболочкой), $Ca^{2+}(D_2O)_6$ (ион с первой гидратной оболочкой), $Ca^{2+}(D_2O)_8 Ca^{2+}(D_2O)_{10}$ и $Ca^{2+}(D_2O)_{18}$ (ион с первой и второй гидратными оболочками).

На основании экспериментальных данных доказана способность многих ионов сохранять свою координацию при вариации концентрации и температуры раствора в широком интервале значений. Однако некоторые ионы (Li^+ , Cl^- , Br^-) изменяют координацию в сравнительно узком температурном интервале ($30 - 40^0$ C). Эти данные позволили выдвинуть гипотезу о влиянии ионов Cl^- на механизм регуляции температуры тела теплокровных животных.

Отдельные этапы работы поддержаны грантами РФФИ (04-03-32639), Программы «Университеты России» (УР01.01.046) и Министерства образования (Е02-5.0-83).

Литература

- [1] Chizhik V. I. // Mol. Phys. 90, № 4, 653–659 (1997).
- [2] Chizhik V. I., Podkorytov I. S., Kaikkonen A. P., Mikhailov V. I. // J. Magn. Reson. A, 123, № 1, 1-6, (1996).
- [3] Чижик В. И., Матвеев В. В., Михайлов В. И., Клыкова Л. М. // Журн. физич. химии.
 72, № 4, 667-671, (1998).

Superconducting spin valves on the basis of the superconductor/ferromagnet proximity effect

I.A. Garifullin

Zavoisky Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 420029, Kazan, Russia e-mail: ilgiz garifullin@yahoo.com

The superconducting transition temperature T_C in a superconductor/ferromagnet (S/F) layered system is usually strongly suppressed. This occurs due to the penetration of the Cooper pairs into the F-layer where the exchange field tends to align spins of the electrons constituting the Cooper pairs thus leading to strong pair breaking. In F/S/F sandwiches the pairbreaking effect can be controlled by the relative orientation of the F-moments (spin valve effect) [1]. To develop a spin valve it is desirable to find an F/S/F system where a re-entrant $T_C(d_F)$ -behavior is observed. Recently [2] for the Fe/V/Fe layered films we observed complete vanishing of the superconductivity in a wide range of the iron thickness d_{Fe} and a subsequent restoration at large values of d_{Fe} . An acceptable performance of the spin valve can be expected if the S-layer thickness d_S is of the order of the superconducting coherence length ξ_S . For the Fe/V/Fe system the superconductivity vanishes already at $d_V < 3\xi_V$. So, it was necessary to find a way of conservation of superconductivity down to $d_S \sim \xi_S$.

We have studied the superconducting proximity effect in the thin-film system Fe/Cr/V/Cr/Fe where the Cr-layers play the role of screening layers. In addition to the new results concerning the magnetic phase transitions in the Cr-layers we found the upper limit of the thickness of the screening Cr-layers for a spin valve to operate.

We have also studied the superconducting properties of V-layers deposited on an antiferromagnetically coupled $[Fe_2V_{11}]_{20}$ superlattice (20 periods, 2 monolayers of Fe, 11 monolayers of V). The temperature dependence of the upper critical magnetic field indicates that the T_C unambiguously depends on the relative magnetization orientation of the Fe₂-layers. This superconducting spin valve effect reaches up to 6 %, i.e., the relative difference in T_C between the superlattice in ferromagnetic saturation and in the antiferromagnetic state is up to 6 %.

This work was supported by 'Sonderforschungsbereich' (SFB 491) and by Russian Fund for Basic Research (Project No. 05-02-17198).

References

- [1] L.R.Tagirov L.R. // Phys. Rev. Lett. 83, No.10, 2058-2061 (1999).
- [2] Garifullin I.A. et al. // Phys. Rev .B, 66, 020505(R),1-4 (2002).

Теория гигантского магнетосопротивления в магнитных наноконтактах

Тагиров Л.Р.

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Россия.

e-mail: Lenar.Tagirov@ksu.ru

Представлен обзор теории наноразмерных магнитных контактов, сделанных из ферромагнитных металлов. Вначале рассмотрено магнетосопротивление (MC) точечных контактов в режимах диффузной и баллистической проводимостей в области контакта и показано, что в баллистической режиме проводимости МС увеличивается в 2 и более раз [1]. Сама величина магнетосопротивления может достигать нескольких сотен процентов, что согласуется с экспериментальными данными Гарсии и др. [2]. Далее рассмотрен режим квантованной проводимости через магнитный наноконтакт [3,4]. Показано, что МС многократно усилено на первых нескольких открытых каналах проводимости при параллельной ориентации намагниченностей. В то же время оно оказывается многозначной функцией параллельной проводимости и испытывает гигантские флуктуации [3-5]. Такое поведение магнетосопротивления согласуется с данными эксперимента на электролитически осажденных наноконтактах [6-9]. Согласие с экспериментом может быть улучшено, если принять во внимание асимметрию сечения наноконтакта [5,10]. Анализ показывает, что в определенном диапазоне размеров контакта его проводимость при параллельной ориентации намагниченностей конечна, а при антипараллельной ориентации намагниченностей равна нулю [3,4]. В этом случае МС стремится к бесконечности, если не учитывать процесс проводимости с переворотом спина электрона проводимости. Такой режим работы наноконтакта мы назвали квантовым спиновым клапаном [3, 10].

Работа подержана грантом РФФИ № 03-02-17656.

Литература

- [1] L.R. Tagirov, B.P. Vodopyanov, K.B. Efetov, Phys. Rev. B 63, 104428 (2001).
- [2] N. García, M. Muñoz, V.V. Osipov, *et al.*, Journ. Magn. Magn. Mater. 240, 92-99 (2002).
- [3] L.R. Tagirov, B.P. Vodopyanov, K.B. Efetov, Phys. Rev. B 65, 214419 (2002).

- [4] M.Ye. Zhuravlev, E.Y. Tsymbal, and S.S. Jaswal, A.V. Vedyayev, B. Dieny, Appl. Phys. Lett. 83, 3534 (2003).
- [5] L.R. Tagirov, K.B. Efetov, in NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers (v. 143 ed. by B. Aktaş, L.R. Tagirov and F. Mikailov, 2004), p. 393-417.
- [6] H.D. Chopra, S.Z. Hua, Phys. Rev. B 66, 020403 (2002).
- [7] Hai Wang, H. Cheng, N. García, cond-mat/0207516 (22 Jul 2002).
- [8] S.Z. Hua, H.D. Chopra, Phys. Rev. B 67, 060401 (2003).
- [9] M.R. Sullivan *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 024412 (2005).
- [10] L.R. Tagirov, B.P. Vodopyanov, B.M. Garipov, J. Magn. Magn. Mater. 258-259, 61 (2003).

ЯМР импульсным градиентом магнитного поля в сложных молекулярных системах

В.Д. Скирда

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Россия

e-mail: Vladimir.skirda@ksu.ru

Пространственное разрешение метода ЯМР с градиентом магнитного поля непосредственно связано с величиной градиента магнитного поля. В докладе обсуждаются проблемы создания мощных импульсов градиента магнитного поля.

На конкретных примерах демонстрируются методические особенности применения градиентного ЯМР к исследованию структуры и динамических процессов в различных молекулярных системах, включая биологические.

Рассматриваются проблемы исследования неоднородных систем, для которых свойственно наличие внутренних градиентов магнитного поля.

Обсуждаются возможности развития новых методик, основанных на использовании нелинейных градиентов магнитного поля в приложениях к изучению медленных потоков жидкости и в ЯМР-томографии.

Perspectves pour l'education en physique et en technologie en Europe

Alain Le Mehaute

Directeur Général de l'ISMANS, Professeur Associé des Universités du Québec,

ISMANS, 44 Avenue Bartholdi 72 000 Le Mans (France)

e-mail:alm@ismans.univ-lemans.fr

Summary:

Due to the globalisation and the role of the technology the western societies and their economies are moving rapidly from static to dynamic stability. Such evolution addresses the major question of the social marks required to built the identity of each woman and each man. This identity is today partially destroyed by the consumering tendency.

Focussed on the pedagogy for physics and engineering the lecture will introduce an analysis of the strategy currently developed in Europe and in USA via an anthropologic analysis of the diversity of European like societies.

Starting from the analysis of the criteria to rank the universities it will be shown how these criteria transform the question of the quality into a question quantities without any respect to the real quality of the student at the end and even without any respect to the scientific and technical efficiency.

It will be shown how the patchwork of the European cultures is in fact a force to balance the american way of thinking the education as a goods or merchandises and the students as a customers.

From the anthropologic analysis it will be also shown that the efficiency of education doesn't depend only from the amount of money spent. The economical analysis will explain why practically the education is not a capitalistic mater and must be considered as a marvellous opportunity for the cleaver and culturally advanced counties to create a new power based on the quality instead of quantity for supplying world education

A second lecture will explain how ISMANS take this new way.

A benchmarking for new paradigms in Engineering and Scientific Education R&D and Entrepreneurship

Alain Le Mehaute

Directeur Général de l'ISMANS, Professeur Associé des Universités du Québec,

ISMANS, 44 Avenue Bartholdi 72 000 Le Mans (France)

e-mail:alm@ismans.univ-lemans.fr

Summary:

Illustration of the anthropologic analysis of the European policies in Engineering education the lecture will introduce the new paradigms developed within ISMANS strategy. In addition, all figures will be given to support the idea that not only educational policy must be focused again but also research policy and relationship with the sciences for social organisation.

Starting from the well known criteria used to rank the universities the lecture will analyse within a critic form the different items showing how the quality plan is essentially dedicated to strengthen of the establishment and to introduce in the mind the idea that the traditional criteria are the obvious.

The arguing shows that this analysis, support by the scientific great occidental media is mainly distorted by post war paradigms even if these paradigms have lost there basis due to the globalisation.

From the example of the experimentation at ISMANS the lecture will show how it is possible to built new references and new model much more relevant for the new deal. It will also shown how the intelligence of the international situation but also of the stakes in sciences, professional education R&I etc is a marvellous opportunity to rebuilt our model of education and to claims new marks joining efficiency, culture and new organization for education.

Спин-переменные мезогенные соединения

<u>И.В. Овчинников</u>, Т.А. Иванова, В.А. Попов, А.Н. Туранов, Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И.

Казанский физико-технический институт им.Е.К.Завойского КазНЦ РАН, 420029,

Казань, Россия

e-mail: ovchinnikov@mail.knc.ru

Представлены результаты исследования впервые синтезированного [1] и новых мезогенных (обладающих жидкокристаллической фазой) соединений Fe(III) со спинпеременными (S=1/2 \Leftrightarrow S=5/2) свойствами. Показано, что феноменологическая теория (в терминах свободной энергии Гиббса) допускает принципиальную возможность изменения основного электронного состояния системы (${}^{2}T_{2q} \Leftrightarrow {}^{6}A_{1q}$) при фазовых переходах кристалл (K) – жидкий кристалл (ЖК) / жидкость. Т.е. фазовый переход кристалл – расплав может при определенных условиях «переключать» спиновое состояние за счет изменения межмолекулярного взаимодействия. В температурном поведении магнитной восприимчивости и спектров ЭПР комплексных соединений [FeL₂]X, где L – замещенные салицилидены, а X – внешнесферные анионы SCN, PF₆, NO₃, проявляются особенности, свидетельствующие о влиянии фазового перехода К \Rightarrow ЖК на спин-переменные свойства (температурный гистерезис магнитных свойств, ориентационные эффекты), а также влиянием анионов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-03-32571.

Литература

[1] Galyametdinov Yu., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gutlich Ph., Haase W. // Angewandte Chemie — International Edition. 40, № 22, 4269-4271, (2001)

Новые функциональные материалы спинтроники и фотоники

Пятаков А.П.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва,

Россия

e-mail: alpya@newmail.ru

В настоящее время активно развиваются новые направления микроэлектроники: спинтроника и фотоника, переносчиками информации в которых являются спины электронов и фотоны, соответственно. Эти новые области стимулируют создание материалов с новыми свойствами или сочетаниями различных свойств.

Мультиферроики — материалы с магнитным и электрическим упорядочением являются новым нетривиальным решением основной проблемы спинтроники: преобразование информации в форме намагниченности в электрическое напряжение и обратно. В докладе будет рассказано о последних исследованиях [1-3], посвященных поиску новых материалов с гигантским магнитоэлектрическим эффектом.

Фотонные кристаллы, активно изучаемые в настоящее время, являются перспективным материалом фотоники, так как они позволяют управлять их дисперсионными свойствами, т.е. создавать структуру с заданными свойствами. С целью оптимизации параметров фотонного кристалла для получения максимальных эффектов суперпризмы и генерации второй гармоники проведено исследование дисперсионных свойств фотонных кристаллов. Показано, что определяющую роль в генерации второй гармоники играет как фазовый, так и групповой синхронизм [5].

Литература

- [1] B. Ruette, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov et al. // Phys. Rev. B, 69, 064114, (2004)
- [2] А.К. Звездин, А.П. Пятаков, // УФН, 174, № 4, 9, (2004)
- [3] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J.F. Li, N. Wang, A. Pyatakov, A.K. Zvezdin, L.E. Cross, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. 86, No 1, (2005)
- [4] Volkova Z.A., Pyatakov A.P., S.A. Logginov, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin // Proceedings of SPIE 2005, to be published

Определение методом ЭПР количества оксида азота в тканях крыс при ишемическом повреждении сердца

<u>X.Л. Гайнутдинов</u>¹⁾, А.И. Исмаилова¹⁾, Л.Н. Муранова¹⁾, А.А. Обыночный¹⁾, Гнездилов О.И.¹⁾, А.Л. Зефиров²⁾, Ф.Ф. Рахматуллина²⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029, Казань, Россия ²Казанский государственный медицинский университет, 420012, Казань

e-mail: gainutdinov@mail.knc.ru

В последнее десятилетие было установлено, что простейшее химическое соединение — оксид азота (NO) — непрерывно продуцируется ферментативным путем в организме животных и человека, выполняя функции одного из универсальных регуляторов метаболизма. Оксид азота является одним из наиболее важных медиаторов, который участвует в функционировании разнообразных систем организма. Особо значима его роль в сердечно-сосудистой системе. NO — мощный сосудорасширяющий агент, а в миокарде NO модулирует пейсмекерные и кальциевые токи. Можно говорить о двух диаметрально противоположных влияниях NO: во-первых — стимулирующее, положительное, а во-вторых, он способен оказывать токсическое, повреждающее действие, приводить к гибели клеток. Требуется научное обоснование клинического подхода в вопросах лечения больных сердечно-сосудистой патологией. На первое место встает вопрос об использовании современного, точного метода количественного определения оксида азота в тканях сердца в силу очень важной роли его в протекании различных заболеваний, прежде всего при инфаркте миокарда и инсультах.

Измерения ЭПР проводились на образцах тканей сердца, печени, почек, поджелудочной железы, сосудов и крови при температуре жидкого азота на ЭПР-спектрометре ER-200E-SRC фирмы "Bruker". При связывании NO с липофильной ловушкой - диэтилдитиокарбоматом (ДЭТК) образуются парамагнитные мононитрозильные комплексы железа (МНЖК) с ДЭТК, характеризующиеся сигналом ЭПР с $g_{\perp} = 2,036$, $g_{||} = 2,01$ и сверхтонкой триплетной структурой при g_{\perp} .

При сравнительном анализе спектров ЭПР МНКЖ-ДЭТК контрольных и животных, перенесших экспериментальный инфаркт миокарда (ЭИМ) было обнаружено, что у крыс после ЭИМ спектры ЭПР МНКЖ-ДЭТК заметно меньшей интенсивности, чем у контрольных животных. Таким образом, можно сделать вывод, что продукция NO в

21

первые часы ишемии сердца снижается. Очевидно, что дальнейшее изучение роли NO в норме и при патологии приведет к углублению знаний о патогенезе заболеваний, а отсюда — к появлению новых методов их терапии.

Mesoscopic effects in quantum liquids

D.A. Tayurskii, M.S. Tagirov

Kazan State University, 42008, Kazan, Russia

e-mail: Dmitrii.Tayurskii@ksu.ru

The properties of quantum liquids such as normal and superfluid phases of liquid ³He and ⁴He at nanoscales are the subject of interest in recent years. The geometrical factor makes influence here along with a quantum one so investigations of such systems are very attractive form the point of view of fundamental physics. The geometrical confinement leads to essential reconstruction of energy spectrum when a quantum liquid is placed into it and one must expect the corresponding changes in observable physical parameters. As examples the following systems can be mentioned: liquid ³He droplets in solid matrices (solid ⁴He), two dimensional ³He-⁴He films, liquid ³He and liquid ⁴He in porous media (glasses, aerogels, xerogels etc.), liquid and gaseous ³He in microcracks at solid surface. From the other hand a rather wide use of spin-polarized gaseous ³He in medicine for magnetic resonance tomography makes very actual the study of transport and magnetic properties of ³He in cells and other biological confined systems.

In the present work we summarize the results of our investigations of thermodynamic and magnetic properties of neutral Fermi-system like liquid ³He in various confinements. In particular it is shown that the measurements of ³He NMR can be used to characterize the properties of porous media and the microstructure of solid surfaces. Also the experimental results and theoretical discussion are presented fro ultrasound propagation and attenuation in silica aerogels filled in by normal and superfluid ⁴He.

The work was partially supported by Russian Foundation for Basic Research (N 02-04-16800), by the Programm "Universities of Russia" (N 01.01.010), by CRDF (REC-007) and by the Tatarstan Academy of Science (N 06-6.2-291).

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Спектрометр для исследования сверхвысокочастотного ЯМР в ванфлековском парамагнетике LiTmF₄

Д.И. Абубакиров, В.В. Кузьмин, М.С. Тагиров

Казанский государственный университет, 420008, ул. Кремлевская 18, Казань, Россия E-mail: denis.abubakirov@ksu.ru

Ван-флековские (ВФ) парамагнетики интересны тем, что эффективный ядерный момент ядер ВФ ионов увеличивается в десятки и сотни раз по сравнению с собственным моментом ядра за счет магнитного поля, наведенного электронной оболочкой. ВФ парамагнетизм наиболее ярко проявляется в ВФ соединениях, содержащих некрамерсовы редкоземельные ионы. Ядерные магнитные характеристики в таких соединениях являются сильно анизотропными. Это свойство позволяет применять их в экспериментах, где есть необходимость подбора гиромагнитных отношений в широком интервале, например, для экспериментов по динамической поляризации ³Не, в которых добиваются совпадения резонансных частот ³Не и ядра редкоземельного иона.

В последнее время в исследованиях некоторых ВФ парамагнетиков в сильных магнитных полях были обнаружены эффекты нелинейности, такие, как зависимость эффективного гиромагнитного отношения ядра ¹⁶⁹Tm и константы сверхтонкого взаимодействия иона Tm³⁺ в ВФ парамагнетике этилсульфате тулия (Tm(C₂H₅SO₄)₃·9H₂O (TmES)) [1, 2], структурные фазовые переходы в ВФ парамагнетике LiTmF₄ [3,4].

Данная работа ставит свей целью провести исследования так называемого сверхвысокочастотного ЯМР ядер ¹⁶⁹Tm в ВФ парамагнетике LiTmF₄ в магнитных полях до 3 Tл и частотах до 700 МГц. Планируется установить теоретические и экспериментальные полевые и угловые зависимости частот ЯМР ¹⁶⁹Tm. Особенностью монокристалла LiTmF₄, которая должна существенно повлиять на экспериментальные данные, является достаточно сильное взаимодействие 4*f*–электронной оболочки иона Tm³⁺ с деформациями кристаллической решетки, что приводит к явлению гигантской магнитострикции, достигающей значений до 10⁻³ [5].

В кристаллическом электрическом поле тетрагональной симметрии в LiTmF₄ основной мультиплет ${}^{3}\text{H}_{6}$ расщепляется на 7 синглетов и 3 дублета. Величина магнитного поля, наведенного на ядре ВФ иона, зависит от волновых функций и энергий первых возбужденных штарковских состояний (усиленный ЯМР наблюдается только при температурах, когда заселен практически только нижний штарковский подуровень). Исследования полевой зависимости энергий первых возбужденных штарковских поду-

24

ровней иона Tm^{3+} LiTmF₄ с учетом магнитострикционных эффектов предсказывает, что эти зависимости сильно зависят от направления магнитного поля в плоскости, перпендикулярной оси симметрии кристалла [6] (рис.1.).

Для проведения эксперимента по ЯМР ¹⁶⁹Tm в LiTmF₄ планируется использовать



Рис.1. Угловая зависимость расщепления первого возбужденного дублета в поле, перпендикулярном оси симметрии кристалла LiTmF₄ в поле 4,05 Тл. Сплошная линия — расчет, кружки — результаты экспериментов по люминесценции.

стационарный высокочастотный спектрометр магнитного резонанса для работы на частотах от 100 МГц до 1000 МГц, собранный в лаборатории магнитной радиоспектроскопии Казанского госуниверситета [1, 2]. Спектры ЯМР в большой степени определяются волновой функцией 4-f электронной оболочки иона Tm³⁺ в основном состоянии, которая, в свою очередь зависит от напряженности приложенного магнитного поля и от его на-

правления в плоскости, перпендикулярной оси *с* кристалла (рис.1) из-за сильных магнитострикционных эффектов.

Для снятия угловой зависимости спектров ЯМР, необходимо специальное устройство, позволяющее поворачивать образец внутри радиочастотной катушки. Такое устройство было разработано и изготовлено (рис.2). Образец в форме шарика диаметром 4 мм помещается внутри разъемной капсулы из оргстекла. Оси обеих составных частей капсулы проходят через стенки разъемного каркаса модуляционной катушки, причем одна ось заканчивается шестеренкой, через которую передается вращение. Каркас модуляционной катушки также изготовлен из оргстекла. Половинки каркаса скрепляются винтами. Вращение шестеренка вызывается вертикальными перемещениями зубчатой планки из оргстекла, которая связана посредством тяги с микрометром на верхней части вставки. Шкала микрометра позволяет контролировать поворот зубчатого колеса с точностью $0,1^0$. Критичным для эксперимента является как можно более точная ориентация кристалла в капсуле. Необходимо выставить ось *с* кристалла точно вдоль оси вращения капсулы и с хорошей точность выставить ось *а*.



Рис.2. Устройство для вращения образца внутри радиочастотной катушки.

Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра КГУ REC-007 (BRHE), научной программы «Университеты России» (проект ур.01.01.010), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-04-16800).

Литература

- D.I. Abubakirov, V.V. Naletov, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, A.N. Yudin JETP Lett., 76, 633 (2002).
- [2] D.I. Abubakirov, V.V. Naletov, M.S. Tagirov et.al. Physica B., 346–347, 231 (2004).
- [3] A.V. Klochkov, V.V. Naletov, I.R. Mukhamedshin, Kh. Suzuki, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii – JETP Lett., 66, 266 (1997).
- [4] A.V. Klochkov, S.P. Kurzin, I.R. Mukhamedshin D.R. Nabiullin, V.V. Naletov, H. Suzuki, I.Kh. Salikhov, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, R.Sh. Zhdanov – Appl. Magn. Reson., 14, 525, (1998).
- [5] Ф.Л. Аухадеев, Р.Ш. Жданов, М.А. Теплов, Д.Н. Терпиловский ФТТ, 23, 1303 (1981).
- [6] M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii Fiz. Nizk. Temp. 28, 211 234 (2002).

Диэлектрическая проницаемость и сверхпроводимость d-типа в рамках t–J–V модели

А.А. Алеев, И.М. Еремин, М.В. Еремин

Казанский государственный университет, 420008, Кремлевская 18, Казань, Россия. e-mail: snoori@nightmail.ru

Введение

Диэлектрическая проницаемость — важная характеристика среды, показывающая, как меняется фурье-образ кулоновского взаимодействия квазичастиц при переносе их из вакуума в данную среду: $V_{eff}(q, \omega) = \frac{V_{bare}(q)}{\varepsilon(q, \omega)}$. Применительно к сверхпроводимости долгое время считалось, что $\varepsilon(q, \omega) > 0$. Однако в книге под редакцией Гинзбурга и Киржница [1] показано, что отрицательные значения $\varepsilon(q, \omega)$ возможны и механизм взаимодействия через плазмоны может дать существенный вклад в образование куперовских пар в веществах с $\varepsilon^{-1}(q, \omega) < 0$. Гипотеза об отрицательной диэлектрической проницаемости в ВТСП недавно обсуждалась в работах [2, 3] (см. также ссылки приведенные там).

В данной работе проведено исследовано поведения диэлектрической проницаемости как функции частоты и волнового вектора в приложении к дырочным купратам в рамках t-J-V модели, которая по нашему мнению наиболее точно описывает электронное строение зоны проводимости в этом классе ВТСП.

Модельный гамильтониан.

Гамильтониан t-J-V модели выглядит следующим образом:

$$H = \sum_{\sigma ij} t_{ij} X_i^{pd,\sigma} X_j^{\sigma,pd} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,i>j} J_{ij} \left(X_i^{\sigma,-\sigma} X_j^{-\sigma,\sigma} - X_i^{\sigma,\sigma} X_j^{-\sigma,-\sigma} \right) + \sum_{i>j} V_{ij} X_i^{pd,pd} X_j^{pd,pd} X_j^{pd,pd}$$
(1)
где $X_i^{\alpha,\beta} = |i,\alpha\rangle\langle i,\beta|$ — проекционные операторы хаббардовского типа, $\sigma = \pm \frac{1}{2}, t_{ij}$ —

интеграл перескока квазичастицы с узла *i* на узел *j*, *J_{ij}* – эффективный параметр суперобменного взаимодействия спинов меди, *V_{ij}* – эффективный параметр взаимодействия типа плотность-плотность, а индекс *pd* соответствует синглету Жанга-Райса. При учете обменного заимодействия между ближайшими соседями Фурье-образ *V_{ij}* имеет вид:

$$V_{q}^{\infty} = \sum_{i} V_{ij} \exp\left(-iqR_{ij}\right) \approx \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \left[2V_{1}\left(\cos(q_{x}a) + \cos(q_{y}a)\right) + \sum_{\substack{R_{ij} \ge \sqrt{2}a}} \frac{e^{2}}{R_{ij}} \exp\left(-iqR_{ij}\right) \right] = , \quad (2)$$
$$= \frac{2V_{1}}{\varepsilon_{\infty}} \left(\cos(q_{x}a) + \cos(q_{y}a)\right) + V_{long}\left(q\right)$$

Параметр ε_{∞} учитывает наличие возбужденных зон. Согласно экспериментальным данным [4, 5] он равен 5÷7. Заметим, что обычно используемые аппроксиманты дальнодействующего кулоновского отталкивания V_{long} , например, $\frac{3}{q^2} \frac{\cos(qR_0)}{\varepsilon_{\infty}R_0^3}$, не обладают трансляционной симметрией. По этой причине V_{long} мы рассчитываем напрямую

по формуле (2).

Диэлектрическая проницаемость выражается через зарядовую восприимчивость [6]:

$$\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon(q,\omega)} = 1 - V_q^{\infty} \chi^{ch}(q,\omega).$$
(3)

Выражение для зарядовой восприимчивости было получено ранее в работе [7]:

$$\chi^{ch}(q,\omega) = \frac{\chi_0(q,\omega)}{1 + V_q^{\infty}\chi_0(q,\omega) - \frac{1}{2}\Pi(q,\omega) - \frac{2 - P_{pd}}{2}Z(q,\omega)},$$
(4)

где

$$\chi_{0}(q,\omega) = \frac{P_{pd}}{N} \sum_{k} \frac{f_{k+q} - f_{k}}{\omega + i\Gamma + \varepsilon_{k} - \varepsilon_{k+q}}, \quad \Pi(q,\omega) = \frac{P_{pd}}{N} \sum_{k} \frac{t_{k}f_{k} - t_{k+q}f_{k+q}}{\omega + i\Gamma + \varepsilon_{k} - \varepsilon_{k+q}},$$

$$Z(q,\omega) = \frac{1}{N} \sum_{k} \frac{\omega + i\Gamma}{\omega + i\Gamma + \varepsilon_{k} - \varepsilon_{k+q}}.$$
5)

Здесь $\chi_0(q,\omega)$ — функция отклика Паули-Линдхарда. Появление функций $\Pi(q,\omega)$ и $Z(q,\omega)$, связано с учетом эффектов сильных электронных корреляций в рассматриваемой системе. f_k — функция Ферми, $\varepsilon_k = P_{pd}t_k - \mu$ — закон дисперсии квазичастиц, $P_{pd} = (1+\delta)/2$, δ — количество дырок на элементарную ячейку, μ — химический потенциал, а t_k — фурье-образ интегралов перескока, которые берутся в соответствии с фотоэмиссионными данными [8] о форме Ферми поверхности. Спектр коллективных возбуждений, рассчитанный из условия обращения в ноль реальной части знаменателя (4), показан на рис.1. Можно видеть контуры с волновыми векторами $|Q_1| \simeq 2\pi/5$ и $|Q_2| \simeq 2\pi/3$, на которых обратная статическая диэлектриче-



Puc.1



ская проницаемость $1/\varepsilon(q,0)$ расходится. Последнее означает, что на этих волновых векторах система нестабильна относительно появления волн зарядовой плотности. Интересно, что последние эксперименты по сканирующей туннельной микроскопии показывают наличие сверхрешеток в купратах на схожих волновых векторах [9].

В области между контурами $Q_1 < |q| < Q_2$ фурье-компоненты $\varepsilon(q, \omega)$ отрицательны (см. рис. 2). Это значит, что взаимодействие квазичастиц через плазмоны с данными длинами волн является притягательным и может существенно усилить процесс образования куперовских пар.

Puc. 2

Вообще, формула (4) не учитывает электронно-фононого взаимодействия . Учет электрон-фононного взаимодействия осуществляется заменой V_q^{∞} на $V_q^{\infty} + V_q^{ph}$. Как показали наши расчеты, учет V_q^{ph} не оказывает существенного влияния на поведение $\varepsilon(q, \omega)$.

Взаимодействие через плазмоны

Взаимодействие квазичастиц через плазмоны учитывается через $V_{ind}(q, \omega)$ [10]:

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

$$V_{ind}(q,\omega) = \frac{V_{bare}(q)}{\varepsilon(q,\omega)} - \left(V_q^{\infty} + V_q^{ph}\right) = -\left(V_q^{\infty} + V_q^{ph}\right)^2 \chi^{ch}(q,\omega).$$
(6)

Соответствующее самосогласованное уравнение типа БКШ на параметр порядка имеет вид:

$$\Delta_k = -\frac{1}{N} \sum_{k'} V_{k-k'}^{eff} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_BT}\right),\tag{7}$$

где $V_q^{e\!f\!f} = V_q^\infty + V_q^{ph} + V_q^{ind} - J_q$, $E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}$.

Численные решения уравнения (7) показали, что включение взаимодействия через плазмоны привело к усилению суперобменного механизма спаривания и появлению высших гармоник в зависимости параметра порядка d- типа от волнового вектора. Отметим, что наличие высших гармоник в зависимости сверхпроводящей щели от волнового вектора отмечено в ряде экспериментальных работ.

Литература

- [7] V.L.Ginzburg and D.A.Kirzhnits, High –Temperature Superconductivity, (Consultants Bureau, New York, 1976).
- [8] M. Tachiki, M. Machida, and T. Egami, Phys.Rev. B 67, 174506 (2003).
- [9] V. Pentegov and E.A. Pashitskii, JETP Lett. 72, 439 (2000).
- [10] C.Y. Chen, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, N.W. Preyer, and T. Thio, Phys. Rev. B 43, 392 (1991).
- [11] C. Falter and F. Schnetgoke, Phys. Rev. B 65, 054510 (2002).
- [12] D. Pines, P. Nozieres, The Theory of Quantum Liquids, W.A. Benjamin, INC. N.-Y., Amsterdam, 1966.
- [13] M. Eremin, I. Eremin, and S. Varlamov, Phys. Rev. B 64, 214512 (2001).
- [14] M. Eschrig and M.R. Norman, Phys. Rev. B 67, 144503 (2003).
- [15] T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and J.C. Davis, Nature 430, 1001 (2004).
- [16] G.D. Mahan, Many-Particle Physics (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow 2000)

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Влияние криомеханического разрушения на ЭПР свойства мелано-протеиновых волокон

<u>Д.Р. Байтимиров</u>²⁾, Д.В Стариченко¹⁾, Ю.Н. Швачко¹⁾

¹⁾ИФМ УрО РАН, 620219, Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия.
 ²⁾УГТУ-УПИ, 620002, Мира, 19, Екатеринбург, Россия.

e-mail: starichenko@imp.uran.ru

Человеческий волос как природное мелано-протеиновое волокно имеет чрезвычайно сложную пространственную организацию кератиновых филаментов. Универ-



сальным «строительным блоком» разнообразных белковых структур является элементарный димерный фрагмент твердого α–кератина длиной 48 нм и диаметром ~2 нм. В современных представлениях [1] димерные фрагменты соединяются в протофиламенты, которые затем ассоциируются в тетрамеры. В свою очередь, тетрамеры ассоциируются в протеиновые трубки с внешним диаметром ~10 нм и

внутренним диаметром ~7 нм. Кератины составляют около 90% массы волоса. Таким образом, волос можно рассматривать как природный наноматериал, содержащий протеиновые нанотрубки.

Наноструктура кератиновых волокон стабилизируется дисульфидными связями цистеинов, водородными связями полипептидной цепи и водородными связями внешних аминокислотных остатков, включая входящие в структуру молекулы воды. Природная пространственная организация сохраняется до температур ~400 К.

Исходная α -спираль твердого кератина, как и димер, является диамагнитной. Парамагнитные центры могут возникать на аминокислотных остатках и/или на полипептидной цепи в результате внешних воздействий (ультрафиолетовое, рентгеновское, γ облучение). Индуцированные центры с ширинами линий ЭПР $\Delta B \approx 5 \div 30$ Гс стабильны при низких температурах T \leq 77К. Их концентрация экспоненциально падает $\sim e^{-t/\tau}$ с характерными $\tau \sim 10^2$ с при T=300 К. [2]

31

В работе проведено исследование ЭПР-спектров человеческих волос и изучено влияние на них криомеханической деструкции. Спектры ЭПР измерены в области температур 90÷500 К на стандартном гомодинном спектрометре ЭПР ERS-231 в Хдиапазоне с прямоугольным и цилиндрическим резонаторами TE_{102} и TE_{011} . Исследовались пучки и порошок. Порошок получался путем механического измельчения волоса в немагнитной ступке при температуре жидкого азота — криомеханической обработке.

На всех исследованных образцах помимо сигнала меланина обнаружены сложные ЭПР-спектры, состоящие из нескольких линий. Узкая симметричная линия $\Delta B(300 \text{ K})=100\text{-}200 \text{ Гс}, g=2,18$ присутствует во всех спектрах, но хорошо разрешается лишь в небольшом числе образцов. Широкий сигнал $\Delta B(300 \text{ K})=150\div800$ Гс, g ~2.1 также присутствует во всех образцах, и его форма изменяется от слабоискаженной одиночной линии до аксиально-анизотропного спектра. Форма широкого сигнала чувствительна к ориентации и фактору заполнения.

Измерения интегральной интенсивности полного спектра по методу Шумахера-Сликтера дают оценки I~10⁻⁹ emu/g (10^{22} спин/г) при T=300 К. Мы исключаем связь наблюдаемых спектров с примесными магнитными ионами (Cu^{2+} , Fe³⁺) [3, 4]. Характерные температурные зависимости I(T) и $\Delta B(T)$ представлены на рис. 1 и 2. Символы Δ и \Box соответствуют широкой и узкой линиям, соответственно.



Интенсивность узкого сигнала возрастает при охлаждении до T≈200 К, и может быть описана зависимостью Кюри типа I~T⁻¹. При T<200 К интенсивность монотонно убывает, достигая ¹⁄₂ исходного значения при T=120 К. Сопоставление с температурным поведением высокомолекулярных полимеров позволяет предположить, что при температуре T<200 К начинается стеклование мелано-протеинового волокна как полимера.

Таким образом, парамагнитные центры, дающие вклад в узкий сигнал, вероятно, расположены в структурообразующих или неупорядоченных фрагментах кератина. Такие локализованные центры чувствительны к механическому воздействию при низкой температуре, что обуславливает возрастание узкого сигнала после криомеханической обработки (Рис. 4).



Температурная эволюция широкого сигнала не проявляет резких изменений в ширине или интенсивности. Ни на одном из образцов не наблюдается зависимость Кюри-типа (рис.1). Химическое растворение материала кортекса, например меркаптоэтанолом [5], приводит к значительному падению интенсивности всего спектра (Рис. 3). В отдельных случаях удавалось практически полностью подавить как широкий, так и узкий сигналы. Отсутствие ярко выраженной температурной зависимости интенсивности и аксиально-симметричная форма линии указывают на более сложную природу соответствующих парамагнитных центров. Мы полагаем, что сигнал возникает в процессе ассоциации тетрамеров в нанотрубки. В этих условиях гидрофильные аминокислотные остатки, содеражащие аромагруппу (Туг), образуют донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда (КПЗ) с аминокислотными остатками соседней протеиновой цепочки [6]. При растворении материала кортекса ассоциаты распадаются и соответственно ЭПР сигнал должен исчезать, что и наблюдается в эксперименте. Вместе с тем в нативном состоянии каждый единичный димерный фрагмент (ULF) способен образовать до 10 подобных комплексов в зависимости от пространственной организации тетрамеров. Для КПЗ ширины линий ЭПР ~5*10² Гс не представляются необычными. Отметим, что ориентация аминокислотных остатков жестко не привязана к общему направлению полипептидной цепи, поэтому даже в ориентированных образцах спектры должны иметь форму, характерную для анизотропных порошков.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Измерения интегральной интенсивности полного спектра ЭПР и узкого сигнала позволяют оценить температурную эволюцию интегральной интенсивности широкого сигнала как разностной величины (пунктирная линия на Рис. 1). Не смотря на высокую погрешность такого метода оценки можно говорить о ее слабой зависимости от температуры, что также указывает в пользу КПЗ.

Среди более 100 исследованных образцов широкий сигнал наблюдался на всех, достигая значений ∆В≈1000 Гс. Такие сигналы удавалось зарегистрировать лишь при мощности СВЧ Р=100 mW. Принимая во внимание КПЗ-гипотезу можно полагать, что волосы значительно различаются по структурной организации тетрамеров. Представляет интерес установление систематических закономерностей между параметрами ЭПР спектров и морфогенетическими особенностями волос.

В работе экспериментально показано, что на α–кератинах человеческого волоса наблюдаются ЭПР спектры. В интервале температур 90-500 К изучены характеристики двух составляющих спектра. Исследовано влияние криомеханического разрушения мелано-протеинового волокна на спектральные характеристики. В работе подтверждается взаимосвязь ЭПР сигнала с аминокислотными донорно-акцепторными комплексами (КПЗ), образованными аминокислотными остатками соседних димерных спиралей.

Работа выполнена в рамках совместных исследований Центра ЭПРспектроскопии ИФМ УрО РАН и кафедры Теоретической физики и прикладной математики УГТУ-УПИ.

Литература

- [1] K. E. Wilk, V. J. James, Y. Amemiya, Biochimica et Biophysica Acta, 1245, 392-396 (1995)
- [2] Л.П. Каюшин, М.Н.Пулатова, В.Г. Кривенко. Свободные радикалы и их превращения в облученных белках. М.: Атомиздат, 1976. 300 с.
- [3] Reilly C, Harrison F. Zinc, J. Hum Nutr. 33(4) 248-52, (1979)
- [4] Wang YX, Qin JF, Wu SM, Yan LB., Sci Total Environ, 91, 191-198, (1990).
- [5] H. Zahn et al., Int. Journ. Cosm. Sci., 24 163-169 (2002)
- [6] Yu. N. Shvachko, D.R. Baytimirov, D. V. Starichenko, Proc. Mod. Development Magn. Res., Kazan, Aug. 15-20, 328-329 (2004).

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Изучение температурной зависимости магнитно-релаксационных спин-спиновых характеристик парамагнитных акваионов Gd³⁺ и Er³⁺

В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, И.А. Ковалева, А.А. Полушин

Кубанский государственный университет, 350040, ул. Ставропольская 149,

г.Краснодар, Россия

e-mail: Buzko@chem.kubsu.ru

Несмотря на широкое использование метода протонной магнитной релаксации для изучения структурных и микродинамических характеристик парамагнитных акваионов, примеры изучения температурной зависимости магнитно-релаксационной эффективности малоизученных парамагнитных акваионов лантаноидов единичны. В подавляющем большинстве случаев исследователями изучалась протонная спин-решеточная эффективность таких парамагнитных ионов. Поэтому надежные данные по температурным зависимостям коэффициента спин-спиновой магнитно-релаксационной эффективности (КРЭ₂) являются крайне необходимыми для планирования, проведения и анализа магнитно-релаксационных экспериментов с участием парамагнитных акваионов лантаноидов.

Нами были изучены температурные зависимости спин-спиновой магнитнорелаксационной эффективности парамагнитных акваионов Gd^3 и Er^{3+} в интервале температур 288-328 К.

Все магнитно-релаксационные эксперименты проводили на импульсном релаксометре с рабочей частотой 5.0 МГц по методу Карра-Парселла-Мейбума-Гилла по 3-4 раза (25 накоплений в каждой серии из 1000 точек каждая). Точность определения времен спин-спиновой релаксации в трех повторностях составляла не хуже 1.5%. Погрешность термостатирования не превышала ± 0.2 К. Для избежания возможного вклада протонного обмена и гидролитических процессов акваиона РЗЭ рН всех растворов поддерживалось постоянным 2.00±0.05.

Коэффициент спин-спиновой магнитно-релаксационной эффективности КРЭ₂ определяли согласно Rossotti [1]:

$$KP\Theta_2 = R_2^{\Pi U} / C_{\Pi U} = (R_2^{exp} - R_2^{W}) / C_{\Pi U}, \qquad (1)$$
где $C_{\Pi U}$ — концентрация парамагнитного иона, моль/кг H_2O , R_2^{exp} — скорость протонной спин-спиновой релаксации для образца, содержащего парамагнитный ион, R_2^W — скорость протонной спин-спиновой релаксации жидкой воды.

Температурные зависимости $KPЭ_2$ парамагнитных акваионов Gd^{3+} (51 экспериментальная точка) и Er^{3+} (40 экспериментальных точек) приведены на рисунке.



Температурные зависимости коэффициента спин-спиновой магнитно-релаксационной эффективности КРЭ₂ парамагнитных акваионов Gd³⁺(верхняя зависимость) и Er³⁺(нижняя зависимость).

Выявлено отклонение температурной зависимости КРЭ₂ парамагнитного акваиона Gd³⁺ от моноэкспоненциального характера. Выделены низкотемпературная (до 27-30⁰C) и высокотемпературная (свыше 30⁰C) области. С помощью биэкспоненциального уравнения аррениусовского типа рассчитаны энергии активации 19.21±0.19 кДж/моль и

8.89±0.11 кДж/моль для низкотемпературной и высокотемпературной области соответственно. Величина 19.21±0.19 кДж/моль близка к величине энергии активации процесса вращательного движения парамагнитного акваиона Gd(H₂O)₈³⁺, которая по данным разных работ составляет 21.48±0.03 кДж/моль [2], 15.0±1.3 кДж/моль [3], 15.70±0.46 кДж/моль [4]. Величина 8.89±0.11 кДж/моль для высокотемпературной области КРЭ₂ парамагнитного акваиона Gd³⁺ близка к величине 9.2 кДж/моль, соответствующей энергии активации процесса электронной парамагнитной релаксации акваиона Gd(H₂O)₈³⁺ [5]. Заметим, что в оригинальной работе [6] приводится средняя величина энергии активации процесса протонной магнитной релаксации (как для спинрешеточной, так и для спин-спиновой) парамагнитного акваиона Gd³⁺ \approx 10 кДж/моль (для диапазона 5-100 °C).

На основании изучения температурной зависимости коэффициента спинспиновой магнитно-релаксационной эффективности парамагнитного акваиона Gd^{3+} можно сделать вывод, что в области низких температур (до 30^{0} C) характеристическим временем корреляции процесса спин-спиновой магнитной релаксации парамагнитного акваиона Gd^{3+} является корреляционное время вращательного движения парамагнитного акваиона τ_{R} , тогда как в высокотемпературной области (свыше 35^{0} C) – корреляционное время электронной релаксации τ_{S} .

Энергии активации процесса протонной спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} составляют 15.97±1.12 кДж/моль и 4.91±0.19 кДж/моль для низкотемпературной (до 25^oC) и высокотемпературной области (свыше 30^oC) соответственно. Заметим, что величина энергии активации для высокотемпературной области лежит в диапазоне значений энергии активации электронной спиновой релаксации парамагнитных акваионов РЗЭ (0.5-6 кДж/моль [1]), а величина энергии активации для низкотемпературной области 15.97±1.12 кДж/моль (3.82±0.27 ккал/моль) с одной стороны близка по порядку величины к энергии активации обмена молекул воды в гидратной оболочке парамагнитного акваиона $\mathrm{Er}(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_8^{3+}$ ($\Delta\mathrm{E}^4_{\mathrm{B}}$ =26.7±0.6 кДж/моль [7]), а с другой – лежит в диапазоне величин энергии активации времени корреляции вращательного движения парамагнитных акваионов (4.3-4.6 ккал/моль [4]). Это, на наш взгляд, является доказательством значимости вклада процесса парамагнитной релаксации по механизмам спин-кюри [8-10] в наблюдаемую скорость протонной спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} при низких температурах.

Литература

- Alsaadi B.M., Rossotti F.J.C., Williams R.J.P. Electron relaxation rates of lanthanide aquocations. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 2147-2150.
- [2] Borel A., Helm L., Toth E., Janossy A., Merbach A.E. EPR on aqueous Gd³⁺ complexes and a new analysis method considering both line widths and shifts. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1311-1317.
- [3] Rullof R., Muller R.N., Pubanz D., Merbach A.E. A tripod gadolinium(III) poly(aminocarboxylate) relevant to magnetic resonance imaging: structural and dynamical ¹⁷O NMR and 1H NMRD studies. // Inorg. Chim. Acta. 1998. N 275-276. P. 15-23.
- [4] Глебов А.Н., Князев Ю.Д., Никитина Т.М. Определение структурных и кинетических параметров комплексов ионов металлов в растворах из температурных зависимостей продольной ЯМР релаксации протонов. // Координац. химия. 1976. Т. 2. № 5. С. 700-706.
- [5] Rast S., Borel A., Helm L., Belorizky E., Fries P.H., Merbach A.E. EPR spectroscopy of MRI-related Gd(III) complexes: simultaneous analysis of multiple frequency and temperature spectra, including static and transient crystal field effects. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 2637-2644.
- [6] Bernheim R.A., Brown T.R., Gutowsky H.S., Woessner D.E. Temperature dependence of proton relaxation times in aqueous solutions of paramagnetic ions. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. N 4. P. 950-956.
- [7] Helm L., Foglia F., Kowall T., Merbach A.E. Structure and dynamics of lanthanide ions and lanthanide complexes in solutions. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. P. A137-A140.
- [8] Gueron M. Nuclear relaxation in macromolecules by paramagnetic ions: a novel mechanism. // J. Magn. Reson. 1975. Vol 19. N 1. P. 58-66.
- [9] Vega A.J., Fiat D. Nuclear relaxation processes of paramagnetic complexes. The slow motion case. // Mol. Phys. 1976. Vol 31. N 2. P. 347-355.
- [10] Bertini I., Luchinat C., Parogi G. Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2002. Vol. 40. P. 249-273.

ЭПР пар Ті в кристаллах CaF₂ и SrF₂

Е.Р.Житейцев¹⁾, <u>А.Г.Варламов²⁾</u>, И.И.Фазлижанов¹⁾, Н.Р.Гарипов²⁾

¹⁾ Казанский физико-технический институт, 420029, ул. Сибирский тракт 10/7, Казань, Россия

²⁾ Казанский государственный энергетический университет, 420066, Красносельская 51, Казань, Россия

e-mail: evg@kfti.knc.ru

В определенных условиях выращивания кристаллов CaF₂:Ti и SrF₂:Ti удалось реализовать преимущественное образование парных центров примесных ионов титана, обладающих полным спиновым моментом S=2. Впервые такие центры в кристаллах CaF₂:Ti и SrF₂:Ti были получены и исследованы методом ЭПР авторами статьи [1]. Позже кристаллы SrF₂:Ti с парными центрами титана были исследованы методом ДЭ-ЯР [2]. В работе [2] было найдено, что исследуемые центры представляют собой пары Ti^{3+} - Ti^+ . Обнаружено значительное искажение кристаллической решетки в ближайшем окружении примесных ионов титана, образующих пару Ti^{3+} - Ti^+ . Необычным оказалось то, что четыре аниона фтора, расположенных в вершинах координационного куба одного из ионов титана и принадлежащих к одной из анионных сеток кристалламатрицы, синхронно сместились на большие расстояния из своих (равновесных для беспримесного кристалла) позиций. Это смещение привело к тому, что образованный указанными анионами квадрат повернулся вокруг своей оси симметрии C₄ на угол 45⁰. Такого же типа парные центры были найдены и в CaF₂:Ti.

Настоящая работа посвящена изучению методом ЭПР температурных зависимостей параметров тонкой структуры и электронного зеемановского взаимодействия в спектрах ЭПР парных центров титана в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Наблюдаемые температурные зависимости объясняются молекулярным движением ядерного остова примесных комплексов { $[TiF_4F_4]^5$ - $[TiF_4F_4]^6$ } в CaF_2 и SrF_2 . Предлагаются динамические модели исследуемых парных центров.

Литература

- [1] Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д., Степанов В.Г. ФТТ, 10, 325 (1968)
- [2] Фазлижанов И.И., Уланов В.А., Зарипов М.М. ФТТ, 44, 1483 (2002)

Ядерная релаксация через парамагнитные центры в отсутствие внешнего магнитного поля

В.О. Волоцкой, А.В. Дуглав

Казанский государственный университет, 420008, Кремлевская 18, г. Казань, Россия. e-mail: vladov@hitv.ru

Теория ядерной релаксации в твердых диэлектриках через парамагнитние центры, основанная на флуктуации магнитных полей, создаваемых парамагнитными центрами в месте расположения ядер, развита достаточно хорошо для ядерного магнитного резонанса, наблюдаемого обычно во внешнем постоянном магнитном поле большой величины. Роль времени корреляции флуктуаций в этом случае играет либо время спинрешеточной релаксации T_{le} парамагнитных центров, либо, при достаточно большой концентрации последних, время спин-спиновой релаксации T_{2e}. В первом случае обычно наблюдается сильная температурная зависимость времени ядерной спинрешеточной релаксации T_{ln} , обязанная зависимости T_{le} от температуры. Во втором случае такой зависимости быть не должно, если T_{2e} определяется диполь-дипольными взаимодействиями между парамагнитными центрами. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), обусловленный переходами между ядерными уровнями, расщепленными взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля кристалла, наблюдается для ядер со спином I > 1/2 и не требует приложения внешнего магнитного поля. В этом случае на парамагнитные центры действуют только небольшие локальные магнитные поля, создаваемые соседними парамагнитными центрами и ядрами. Основной уровень парамагнитных центров в этих полях испытывает лишь небольшое зеемановское расщепление, которое в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проявляется в уширении линии ЭПР. Какова величина времени спинрешеточной релаксации парамагнитных центров в локальных полях и как она зависит от температуры – неясно. Неясно также, какое время релаксации, T_{1e} или T_{2e} , играет в этом случае роль времени корреляции флуктуаций магнитного поля, создаваемого парамагнитными центрами на ядрах, и как сказывается на ядерной релаксации ядерная спиновая диффузия. Попытка найти ответы на эти вопросы и являлась целью данной работы.

В качестве объекта исследования было выбрано соединение $KClO_3$, известное как бертолетова соль. Изучалась зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_{ln}^{-1} и

ширины линии ЯКР ³⁵*Cl* (I = 3/2, естественная распространенность 75.5 %) от концентрации парамагнитных центров, создаваемых в образцах при их рентгеновском облучении в течение от 1 до 24 часов. Как известно [1], в результате облучения в *KClO₃* образуется два типа парамагнитных центров: молекулярный ион O_2^- и слабосвязанный парамагнитный комплекс $ClO - ClO_3^-$, спектр ЭПР которых приведен на Рис.1. Относительная концентрация парамагнитных центров, придающих кристаллитам использованного порошка кирпично-оранжевый цвет, измерялась по интенсивности спектра ЭПР.

Спектр ЯКР ³⁵*Cl* в *KClO*₃ состоит из одной линии, наблюдаемой на частоте $v_Q = 29.04$ МГц при T = 4.2 К. Измерения проводились на самодельном импульсном широкополосном спектрометр ЯМР/ЯКР. Необходимая температура поддерживалась при помощи системы термостабилизации с точностью лучшей, чем 0,1 К и измерялась по двум калиброванным термометрам сопротивления.



Рис.1. Спектр ЭПР (v=9 ГГц) хлората калия, облученного в течение 80 мин., 6.5 часов, 24 часов.

Результаты измерений температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер хлора "чистого" и облученного образцов представлены на Рис.2. В необлученном образце в зависимости $T_{1n}(T)$ выделяются два участка: $T_{1n} \sim 1/T^2$ при высокой температуре и $T_{1n} \sim 1/T^7$ при T < 20К. Такая температурная зависимость характерна для квадрупольной релаксации за счет рамановских процессов 2-го порядка, обуслов-

ленных модуляцией градиента электрического поля на ядре тепловыми колебаниями решетки [2].



Рис.2. Зависимость T_{1n} ядер хлора от температуры в образцах хлората калия с нулевой и максимальной дозой облучения.

В хлорате калия, облученном рентгеновским излучением в течение 24 часов, T_{ln} при низких температурах сильно укорачивается по сравнению с необлученным образцом и перестает зависеть от температуры при T < 12К. Это дает повод предположить, что при низких температурах релаксация идет через парамагнитные центры, образованные облучением. Независимость времени ядерной спин-решеточной релаксации от температуры позволяет предположить, что временем корреляции флуктуаций магнитного поля, создаваемого парамагнитными центрами на ядрах хлора, является время спин-спиновой релаксации парамагнитных центров T_{2e} . Чисто экспоненциальный характер восстановления продольной ядерной намагниченности после насыщающего импульса свидетельствует о быстрой ядерной спиновой диффузии. В этом случае связь между скоростью ядерной спин-решеточной релаксации, концентрацией парамагнитных центров и величиной T_{2e} описывается соотношением [3]:

$$\frac{1}{T_{1n}} = A \cdot N_S \cdot D^{3/4} \cdot \left[\gamma_S^2 \cdot \gamma_I^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \cdot \frac{T_{2e}}{1 + \omega_I^2 T_{2e}^2} \right]^{1/4}$$

Здесь A – константа порядка единицы, γ_s, γ_I - гиромагнитное отношение парамагнитных центров и ядра, соответственно, S, N_s - спин и концентрация парамагнитных центров, ω_I - частота ЯКР, D – коэффициент ядерной спиновой диффузии. Грубо $1/T_{2e}$ равно ларморовской частоте спина парамагнитного центра в локальном поле, создаваемом соседними спинами: $1/T_{2e} \sim \gamma_S \Delta H_e \sim \gamma_S (\gamma_S \hbar N_S)$.



Рис.3. Зависимость ширины линии ЯКР и скорости спин-решеточной релаксации от относительной концентрации парамагнитных центров в KClO₃ при T = 4.2 K.

Результаты измерений концентрационной зависимости ширины линии ЯКР и скорости спин-решеточной релаксации представлены на Рис.3. Увеличение неоднородной ширины линии с ростом концентрации объясняется разбросом величины градиента электрического поля на ядрах за счет дефектов кристаллической структуры, возникающих при облучении, и должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии. Это, по-видимому, компенсирует увеличение скорости ядерной релаксации за счет увеличения скорости T_{2e}^{-1} парамагнитных центров в случае $\omega_I T_{2e} >> 1$. В результате наблюдается почти линейная зависимость T_{1n}^{-1} от концентрации парамагнитных центров.

Литература

- [1] T.E. Hasty, W.B. Ard, Jr., and W.G. Moulton, Phys. Rev. 116, 1459 (1959).
- [2] А. Абрагам, "Ядерный магнетизм", Изд. Иностр. Лит., Москва, 1963.
- [3] К.Джеффрис, "Динамическая ориентация ядер". Изд. Мир, Москва, 1965.

Спектры ЭПР в СиТе₂О₅

<u>Т.П. Гаврилова¹⁾</u>, Р.М. Еремина²⁾

¹⁾Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18, Россия

²⁾Казанский физико-технический институт, 420029, Казань, Сибирский тракт 10/7, Россия

e-mail: rushana@kfti.knc.ru

1. Введение

В реальных кристаллах всегда имеются разнообразные дефекты (отдельные вакансии, «лишние» атомы, примесные атомы замещения или внедрения, комплексы "аномальных" атомов, вакансий и т.д.), которые вызывают нарушения трансляционной и, следовательно, любой другой возможной симметрии. Вблизи каждого из этих дефектов существует область, в которой равновесные положения «нормальных» атомов заметно отличаются от идеальных, однако с удалением от центра искажений такие искажения должны постепенно уменьшаться. Наличие дефектов в реальном кристалле сказывается на физических характеристиках вещества. Так в кристалле CuTe₂O₅ при температуре 56.6К образуются димеры со спином S=0 в основном состоянии, при этом в веществе наблюдается фазовый переход из парамагнитного состояния в диамагнитное [1]. Из-за дефектов часть ионов меди со спином S=1/2 не димеризуется, внося вклад в парамагнитную часть магнитной восприимчивости при низких температурах. Эти дефекты являются магнитоактивными и дают вклад в спектры ЭПР. Нами проведено исследование данных парамагнитных центров в монокристалле CuTe₂O₅ методом ЭПР.

2. Структура кристалла СиТе₂О₅.

Кристаллическая структура $CuTe_2O_5$ принадлежит к пространственной группе $P2_{1/c}$. Элементарная ячейка включает четыре формульные единицы, её размеры a=6.871Å, b=9.322Å, c=7.602Å, β =109,08⁰ [2]. Ионы меди окружены шестью атомами кислорода, которые формируют сильно искаженный октаэдр. Два, соединенных общей гранью, октаэдра определяют магнитные свойства вещества. Расстояние между соседними ионами меди в паре составляет 3.18Å, расстояние между парами 5.28 Å. Катион Te⁴⁺ изолирует пары меди друг от друга. Магнитная восприимчивость CuTe₂O₅ имеет

максимум при температуре 56.6К и сильно падает с уменьшением температуры. Температурная зависимость восприимчивости описывается моделью димеров с величиной обменного взаимодействия внутри димера J=90K [1]. Аппроксимация хода температурной зависимости восприимчивости при высоких температурах определяет температуру Кюри θ =41К. Из парамагнитного состояния CuTe₂O₅ при температуре 56.6К переходит в диамагнитное.

3. Экспериментальные результаты

Нами были проведены измерения спектров ЭПР в Х- и Q - диапазонах при температурах от 4.2К до 300К в CuTe₂O₅. Образец представлял собой монокристалл 0.2×1×1 мм, прозрачный, цвета морской волны. Образец был предоставлен П. Лемменсом (Штутгарт, Германия). Экспериментальное исследование спектров ЭПР проводилось на спектрометре Bruker ELEXSYS E500 CW.

В температурной области от 10К до 300К спектр ЭПР $CuTe_2O_5$ состоит из одной Лоренцевой линии. При понижении температуры зависимость интенсивности линии следует температурному ходу магнитной восприимчивости. В районе 10К линия расщепляется на несколько компонент. Вид спектра при температуре 4.2К в Х-диапазоне приведен на рис.1. Соотношение между интенсивностями линий и их угловая зависимость позволяют предположить, что эти линии связаны со сверхтонкой структурой (I=3/2) парамагнитного центра со спином S=1/2. Была зарегистрирована угловая зависимость спектров ЭПР в Х- и Q-диапазонах в плоскости (bc) кристалла при температуре 4.2К (см. рис.3 и 4 соответственно). В отличие от спектров ЭПР Х-диапазона, на частоте 34,6 ГГц в спектре ЭПР наблюдается дополнительная группа линий, которая, вероятнее всего, относится к парам ионов меди (см. рис.2).



Рис.1. Вид спектра ЭПР в монокристалле CuTe₂O₅ при температуре 4.2К на частоте 9.4 ГГц.



Рис. 2. Вид спектра ЭПР в CuTe₂O₅ при T=4.2К в Q-диапазоне.

4. Сверхтонкая структура спектра ЭПР.

В случае тетрагональной симметрии кристалла А. Абрагамом и Б. Блини получен спиновый гамильтониан сверхтонкого взаимодействия, получены выражения для энергии и угловая зависимость разности энергий между этими уровнями [3].

Из аппроксимации угловой зависимости резонансных значений магнитных полей были получены значения g-факторов $g_{\perp} = 2.25, g_{II} = 2.16$ и константы сверхтонкого взаимодействия $A_{II}=8M\Gamma$ ц, $A_{\perp}=2M\Gamma$ ц. Экспериментальная зависимость резонансных значений магнитного поля и теоретические кривые представлены на рис.3. Неточное совпадение теории с экспериментом мы связываем с тем, что реальная симметрия кристалла моноклинная, а используемая нами формула (4.5) из [3] была получена в случае тетрагональной симметрии.



Рис.3. Угловая зависимость резонансных значений магнитных полей спектра ЭПР в плоскости (bc) монокристалла CuTe₂O₅ при температуре 4.2К в X-диапазоне. Нами была зарегистрирована угловая зависимость спектра ЭПР в Q- диапазоне. Резонансные значения магнитного поля линий приведены на рис. 4.



Рис.4. Угловая зависимость резонансных значений магнитных полей спектра ЭПР в плоскости (bc) монокристалла CuTe₂O₅ при температуре 4.2К в Q- диапазоне.

Работа выполнена при поддержке гранта BRHE REC 007.

Литература

- [1] P.Lemmens, G.Guntherodt, C.Gros, Physics Reports 375 (2003) 1
- [2] K.Hanke, V.Kupcik, O.Lindqvist, Acta Cryst. B29 (1973) 963
- [3] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов М: Мир, т.1, стр.198, 1972.

Исследование процессов спиновой динамики в природных минералах группы тетраэдрита методом ЯКР ^{63,65}Си

Р.Р. Гайнов

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18, Россия e-mail: g_ramil@mail.ru

Минералы со структурой тетраэдрита являются представительной группой полиметаллических руд и используются как источники для получения ценных металлов (медь, серебро и др.) [1]. Эти соединения представляют большой интерес благодаря сложному составу и оригинальной кристаллической структуре. Исследованию минералов со структурой тетраэдрита посвящено большое количество работ, раскрывающих ряд тонких деталей в их составе и кристаллической структуре [1, 2]. Внимание исследователей к этой группе минералов привлекает гетерогенность состава; валентное состояние ионов меди и их распределение по структурным позициям; емкостные свойства решетки и её динамика.

Химический состав минералов отвечает формуле $Cu(I)_{10}Cu(II)_2(Sb,As)_4S_{13}$. Соединения, содержащие в качестве полуметаллов только атомы мышьяка (As), соответствует теннантиту, а если атомы сурьмы (Sb) — тетраэдриту. Составы природных образцов являются более сложными из-за примесей. В итоге формула, соответствующая природным минералам, принимает вид (Cu,Ag)_10(Cu,Fe,Zn,Hg)_2(Sb,As)_4S_{13}. Ведущим (формульным) металлом является медь, другие металлы обычно представляют изоморфные компоненты.

Структуру минералов группы тетраэдрита можно представить в виде каркаса из тетраэдров [Cu(I)S(I)₄] [1]. Эти тетраэдры направлены в одну сторону и соединяются вершинами таким образом, что внутри регулярно образуются полости в виде «лавесовских полиэдров», т.е. усеченных тетраэдров. В каждом лавесовском полиэдре размещаются ещё шесть атомов меди, находящихся в тройной координации атомов серы. Считается, что четыре атома меди в структуре лавесовского полиэдра — одновалентны, другие два атома — двухвалентны. Кроме того, допускается возможность существования в структуре подвижной трехвалентной меди Cu(III) в зонтичных комплексах [As(Sb)S₃] над гранями лавесовского полиэдра [1, 2]. Атомы примеси (Fe, Hg, Zn и др.) статистически распределены по позициям Cu(I) в тетраэдрах каркаса [3].

48

С помощью техники ЯМР были впервые проведены исследования физикохимических свойств природных минералов со структурой тетраэдрита в широком диа-



пазоне температур 4.2 ÷ 210 К. Были выявлены необычные и ранее неизвестные экспериментальные факты: аномальная температурная зависимость ширины линии спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах ^{63,65}Cu ниже 50 К (рис.1), необычные температурные зависимости скоростей продольной (рис. 2) и поперечной релаксации ядер ⁶³Cu ниже 50 К (рис. 3).

Сигналы ЯКР наблюдаются, как правило, на ядрах одновалентной, диа-

магнитной меди (Cu(I)). Как следует из вышеописанной структуры, атомы Cu(I) присутствуют одновременно и в тетраэдрах каркаса, и в лавесовских полиэдрах. Если ядро с квадрупольным моментом находится в поле электрических зарядов кубической



симметрии (например, в тетраэдре и октаэдре), градиент электрического поля (ГЭП) на этих ядрах равен нулю, поэтому сигнал ЯКР отсутствует. Таким образом, предположе-

ние о [Cu(I)S(I)₄] — тетраэдрах каркаса как возможных резонансных центрах отпадает и остается единственный центр — тригональная группа [Cu(I)S(I)₂S(II)] в структурах лавесовского полиэдра.

Есть основания полагать, что в структурах лавесовского полиэдра медь обладает переменной валентностью. Последнее означает, что электрон, обуславливающий электронный магнитный момент двухвалентной меди Cu(II), перемещается по полиэдру и создает на ядрах одновалентной меди Cu(I) флуктуирующее магнитное поле. Миграция электрона может также привести к созданию флуктуирующих градиентов электрического поля (ГЭП) [6] на тех же ядрах Cu(I). Более того, наличие общего «мостикового» атома серы S(II) в структурах лавесовского полиэдра может обуславливать косвенное обменное взаимодействие между электронными спинами ионов меди, имеющее произвольный, случайный характер.

Известно соотношение [4, 5], связывающее скорость продольной релаксации со временем корреляции флуктуаций $\tau_{\rm C}$ - параметром, обусловленным движением зарядов:

$$1/T_1 = C^* \tau_C / (1 + [\omega^* \tau_C]^2), \tag{1}$$

где С — константа, ω — частота ЯКР. В нашем случае время корреляции $\tau_{\rm C}$ определяется временем пребывания электрона (дырки) около ядра атома меди. Величина 1/T₁ достигает максимального значения, если $\omega^*\tau_{\rm C} = 1$. Таким образом, пик в температурной зависимости 1/T₁ обусловлен увеличением времени корреляции $\tau_{\rm C}$ при уменьшении температуры, т.е. замедлением флуктуаций при низких температурах. При высоких температурах частота флуктуаций весьма высока, поэтому их воздействие эффективно усредняется до нуля и слабо влияет на релаксацию ядер меди. При низких температурах частота флуктуаций понижается до частот порядка частоты ЯКР, что приводит к ускорению продольной релаксации ядер меди.

Движение заряда сказывается не только на релаксационных процессах, но и на спектральных линиях ЯКР [4]. Если время корреляции τ_{C} постепенно увеличивается с понижением температуры, то можно ожидать в конечном счете «замораживание» флуктуаций. Как следствие этого должно произойти уширение линии спектра ЯКР, что и действительно наблюдается (рис. 1).

Обычно в регулярной решетке, составленной из парамагнитных ионов, при низких температурах обменные взаимодействия приводят к антиферромагнитному или ферромагнитному упорядочению электронных магнитных моментов. В исследованных минералах, по-видимому, ситуация иная, поскольку только два из шести атомов меди, входящих в лавесовский полиэдр, магнитны, и их местоположение случайно, т.е магнитная медь не образует регулярной решетки. В этом случае естественно ожидать, что обменные взаимодействия между магнитными ионами меди могут при низких температурах привести к хаотическому «замерзанию» магнитных моментов меди в виде беспорядочного магнитного образования, похожего на спиновое стекло.

Литература

- [1] Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983.
- [2] Makovicky E, Skinner B.J. The Canadian Mineralogist, 1979, 17, pt 3, 619 633.
- [3] Benedetto F.D., Bernardini G.P., Borrini D. and Emiliani C. The Canadian Mineralogist, 2002, vol. 40, p. 837 847.
- [4] N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- [5] A.A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon Press, Oxford, 1961)
- [6] S. Fujiyama, M. Takigawa, S. Horii, Phys. Rev. Lett. 90, 147004 (2003)

EPR of Mixed Crystals Ba_{1-x}La_xF_{2+x} Doped withYb³⁺ Ion

L.K. Aminov¹⁾, R.Yu. Abdulsabirov¹⁾, S.L. Korableva¹⁾, I.N. Kurkin¹⁾, S.P. Kurzin¹⁾, <u>A.G. Ziganshin¹⁾</u>, S.B. Orlinskii^{1), 2)}

¹⁾Kazan State University, Kazan, Russia

²⁾Huygens Laboratory, Leiden University, Leiden, The Netherlands

e-mail: zairat@inbox.ru

Recently we have investigated EPR spectra of the mixed crystals $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x:0.1\%$ Yb with $0 \le x \le 0.05$ at a frequency of about 9.5 GHz [1]. A number of extra lines emerging at x > 0 was attributed to trigonal clusters La - F - Yb - F in which the Yb³⁺ ion has two compensators in the nearest interstitial positions along the threefold axis . It was mentioned that a more detailed analysis of the spectra can be carried out by using measurements at higher frequencies. In the present work we have measured the EPR spectrum of Yb³⁺ ions in the mixed crystal $(BaF_2)_{1-x-y}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$ with x = 0.01, y = 0.001 by the electron spin-echo (ESE) method (W-band, v = 94.9 GHz) at T = 2 K. The EPR spectra were recorded by measuring the two-pulse ESE amplitude as a function of the applied magnetic field. The spectra for several orientations of an applied magnetic field close to the trigonal axis (**B** || C₃) are shown in Fig. 1. For comparison we give the continuous-wave (CW) spectrum of the same sample in Fig. 2 (X-band, v = 9.48 GHz, $T \approx 15$ K).

Intensive lines O_1 and O_2 were observed already for "pure" BaF₂ (x = 0), so they were attributed to the well-known single trigonal center Yb – F (O-center with $g_{\parallel} = 2.77$, $g_{\perp} = 3.75$) [1, 2]). These lines are accompanied by the hyperfine structure due to Yb¹⁷¹ and Yb¹⁷³ isotopes. The hyperfine structure is clearly defined in CW spectra measured in the X-band (Fig. 2) and hinders the picking out of extra lines appearing for concentrations x > 0. Therefore in our previous work [1] we were able to separate and discuss in detail only the trigonal cluster La – F – Yb – F (A-center, $g_{\parallel} = 2.248$, $g_{\perp} = 4.023$) which gives rise to A₁ and A₂ lines. In the W-band, hyperfine components are very close to the main lines (for I = 0) and the hyperfine structure is not resolved (Fig. 1). Extra lines due to other clusters containing the Yb³⁺ ion can be seen more clearly. Indeed, besides A₁ and A₂ lines one can single out some other lines in Fig. 1 (B₁, C₁, X₁ lines in the spectrum for **B** || C₃), which are evidently due to other than A centers (B-, C-, X-centers). Among them B₁ and C₁ lines can also be found in the complex spectrum in Fig. 2, so we shall discuss only these lines below. The angular dependence of



Fig.1. Angular dependence of the EPR spectra of Yb³⁺ ions in the mixed crystal $(BaF_2)_{1-x-y}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$ for x = 0.01, y = 0.001. v = 94.9 GHz, $T \approx 2$ K. The lines O₁ and O₂ refer to the basic single trigonal center Yb – F, A₁ and A₂ refer to the cluster La – F – Yb – F. The lines B₁, C₁ and X₁ refer to other centers discussed in the text. φ is the angle between the trigonal axis and the applied magnetic field.



Fig.2. EPR spectrum of Yb³⁺ ions in the mixed crystals $(BaF_2)_{1-x-y}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$ for x = 0.01, y = 0.001 at **B** || C₃. v = 9.48 GHz; T ≈ 15 K. The lines are marked the same as in Fig. 1.

these lines is similar to that of O_1 and A_1 lines therefore one may suppose that B and C centers also have trigonal symmetry, B_1 and C_1 lines belonging to one fourth of the centers for which trigonal axes are drawn along an applied magnetic field. If this is the case, then $g_{\parallel}(B)$ =2.947, $g_{\parallel}(C) = 2.378$. The model calculations in the following section show that the B₂ line corresponding to the remaining three quarters of B centers overlaps with the O₂ line and the C₂ line overlaps with the A₂ line. The X-band measurements at **B** || C₄ have shown the presence of three fourfold EPR lines (Fig. 7 in ref. 1) which could be attributed to O, A and B centers. The g-factor for the B line is estimated as g = 3.344, which allows us to obtain the estimation $g_{\perp}(B) = 3.525$.

In trigonal impurity centers in MeF₂:RE³⁺, the distance between the RE³⁺ ion and the compensator F^- is rather large (about 0.5 nm); the same is true for the simplest cluster of the R – F – RE – F type discussed in ref. 1. Therefore it is possible to consider the trigonal part of the crystal potential acting on the RE³⁺ ion as a correction to the cubic potential and to calculate g-factors within the framework of the perturbation theory.

The crystal field potential for the Yb³⁺ ion in a trigonal center is

$$V_{tr} = V_{cub} + \Delta V ,$$

the first term corresponds to the single cubic center and gives rise to the above-mentioned splitting of the ${}^{2}F_{7/2}$ octet, and ΔV is the perturbation which has trigonal symmetry and is due mainly to local compensators F⁻. The g-factor corrections are due to the mixing of the quartet Γ_{8} states to the ground doublet Γ_{7} . The first-order perturbation calculations result in the following formulae

$$g_{\parallel} = 2g_J < \alpha' |J_z| \alpha' >= g_c + \Delta g_{\parallel}, \quad g_{\perp} = 2g_J < \alpha' |J_z| \beta' >= g_c + \Delta g_{\perp},$$

where $|\alpha'\rangle$, $|\beta'\rangle$ are corrected by ΔV functions of the Γ_7 doublet;

$$\Delta g_{\parallel} = -\frac{4\sqrt{3}g_{J}}{E(\Gamma_{8})} \left\langle \Gamma_{8}, \frac{\tilde{1}}{2} \middle| \Delta V \middle| \alpha \right\rangle, \quad \Delta g_{\perp} = -\frac{1}{2} \Delta g_{\parallel}.$$
⁽¹⁾

The compensators F (as well as other extra charges in trigonal clusters) are situated far from Yb³⁺ ion, therefore, their contribution to ΔV may be considered in the point-charge model, the long-range term ΔV_2^0 being the principal one. This term in turn is summed up by separate extra charges of the paramagnetic center. The contribution of a point charge Ze disposed at a distance R from the Yb³⁺ ion and at an angle θ to the C₃ axis equals $\Delta V_2^0(Z,R,\theta) = B_2^0(Z,R,\theta) < J||\alpha||J> [3J_z^2-J(J+1)]$, $B_2^0(Z,R,\theta) = (-Ze^2/4R^3)(3cos^2\theta - 1) < r^2>$. The values $\langle r^2 \rangle = 0.613$ a.u. for f-electrons in the Yb³⁺ ion, $g_J = 8/7$ for the Lande factor and $< J||\alpha||J> = 2/63$ for the Stevens factor (see ref. 3) are used for numerical estimates. For Z = -1, $\theta = 0$ and R = 10.1 a.u. (the distance between the Yb³⁺ ion and the compensator F⁻ in the undistorted BaF₂ lattice) one obtains $B_2^{0} \approx 65 \text{ cm}^{-1}$. According to Eq. (1) the corresponding contribution to Δg_{\parallel} equals $\Delta g_{\parallel} = -0.00653 \cdot B_2^{-0} \approx -0.43$. In the single trigonal center Yb³⁺ – F⁻ the distance R between ions must be slightly reduced in comparison with its value in an ideal lattice. By taking R = 9.5 a.u. we get

$$B_2^{0}(F^-) = 76 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta g_{\parallel}(F^-) = -0.49.$$
 (2)

Experimental values are $B_2^{0} = 101 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta g_{\parallel} = -0.66$ [4], so the estimates testify that the main part (about 75 %) of the ΔV_2^{0} is due to the charge of the compensator F⁻ and the minor part (however notable, 25 cm⁻¹, or nearly 25 %) is given by the deformation of the F₈ cube forming the nearest surrounding of the rare-earth ion.

In the trigonal clusters $La^{3+} - F2^- - Yb^{3+} - F1^-$ considered in ref. 1 (model I), there are additional sources of the trigonal field, namely, La^{3+} ion [extra charge Z = +1, R = 20 a.u., $\Delta B_2^{0}(La) = -8 \text{ cm}^{-1}$] and the second compensator $F2^-$ disposed between La^{3+} and Yb^{3+} ions $[\Delta B_2^{0}(F2) = 65 \text{ cm}^{-1}]$. There are no reasons for reducing the distances (Yb – F2) or (La – F2) and we have taken them equal to R = 10.1 a.u., however, the compensator F2 also contributes to the deformation of the nearest surrounding of the Yb^{3+} ion. The value of the contribution must be somewhat less than that for the compensator F1 (25 cm⁻¹, as estimated earlier), and we shall take it equal to 20 cm⁻¹. Therefore one obtains for two extra charges in the cluster

$$\Delta B_2^{0}(La, F2) \approx 75 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta g_{\parallel}(La, F2) \approx -0.48.$$
 (3)

By combining these values with the contribution Eq. (2) of the first compensator $F1^-$, the following g-factors are obtained for the cluster La - F - Yb - F (A-center):

$$g_{\parallel}(A) = 2.28, \qquad g_{\perp}(A) = 3.99,$$

which correspond well to the observed lines for the A-center (see also ref. 1).

We note further that B_2^{0} and Δg_{\parallel} values in Eqs. (3) correspond rather well to the cluster Yb - F - La - F (model II in ref. 1). The contribution to B_2^{0} of the extreme compensator F^- disposed at the distance of about 30 a.u. from the Yb ion equals approximately 2 cm⁻¹ and may be neglected in the estimation of Δg_{\parallel} . Therefore we obtain the following g-factors for this cluster (B-center):

$$g_{\parallel}(B) = 2.94, \qquad g_{\perp}(B) = 3.66,$$
 (4)

which describes the B_1 line in Figs. 1 and 2 rather satisfactorily. For the B_2 line, one obtains g = 3.59 from Eqs. (4). This value almost coincides with the g-factor for the O_2 line. The analysis of the CW EPR spectra allows us to conclude that relative intensities of A_1 and B_1 lines practically do not depend on x, and $I_A(x) \approx I_B(x)$, which testifies to the approximate equality of the numbers of La - F - Yb - F and Yb - F - La - F clusters (A and B centers).

Thus the analysis of the experimental EPR data in mixed crystals $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x:Yb^{3+}$ indicates that the clusterization in these compounds begins with the formation of the simple trigonal clusters La - F - Yb - F and Yb - F - La - F. EPR spectra in the range of concentrations $0.001 \le x \le 0.02$ represent mainly the superposition of the lines due to single trigonal centers and these clusters. However, some lines of the total complex spectra, in particular C₁, do not fit the limits of this scheme. The C₁ line belongs to the trigonal center (C center) and it is close to the line A₁. Therefore the structure of the C center can be close to that of the cluster La - F - Yb - F. It may be the triple dipole La - F - Yb - F - La - F, In this case, the values $\Delta B_2^{0}(C)$ and $\Delta g_{\parallel}(C)$ can be obtained by simple doubling of the values given in Eqs. (3): $\Delta g_{\parallel}(C) \approx -0.96$, that is, $g_{\parallel}(C) = 2.46 [g_{\perp}(C) = 3.9]$. This value is indeed rather close to the experimental one for the C₁ line. The g-factor for the C₂ line equals approximately 3.76, close to the g-factor for the A₂ line.

We conclude that in the mixed crystals $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$ (y = 0.001) at concentrations $x \ge 0.001$ the clusters of rare-earth ions are formed. The formation of clusters including the Yb³⁺ ion begins with simple chains (pairs and triads) of dipoles Yb – F and La – F (rare-earth ion with a charge compensator), in which the paramagnetic Yb³⁺ appears in a trigonal (or nearly trigonal for somewhat distorted chains) surrounding. The EPR spectra for $0 \le x \le 0.02$ are explained to a considerable extent within the framework of the trigonal clusters La – F – Yb – F, Yb – F – La – F and La – F – Yb – F – La – F.

This work was supported by CDRF grant REC-007 and Scientific Fund of the Republic of Tatarstan (NIOKR RT).

References

- Aminov L.K., Abdulsabirov R.Yu., Gafurov M.R., Korableva S.L., Kurkin I.N., Kurzin S.P., Rakhmatullin R.M., Ziganshin A.G.: Appl. Magn. Reson. 28, 41-53 (2005)
- [2] Antipin A.A., Katyshev A.N., Kurkin I.N., Shekun L.Ya.: Fiz. Tverd. Tela, 9, 3400-3407 (1967)
- [3] Abragam A., Bleaney B.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford: Clarendon Press 1970
- [4] Falin M.L., Gerasimov K.I., Latypov V.A., Leushin A.M.: J. Phys. Condens. Matter 15, 2833-2847 (2003)

К интерпретации оптических спектров ионов элементов группы железа

А.М.Леушин¹⁾, <u>Е.Н.Ириняков</u>²⁾

¹⁾Казанский государственный университет, 420008, Университетская, 18, Казань, Россия

²⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН, 420029, Сибирский тракт, 10/7, Казань, Россия

e-mail: Anatoly.Leushin@ksu.ru

В данной работе мы предлагаем интерпретацию оптических спектров свободных ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} элементов группы железа, некоторые из которые, входя в качестве примесей в различные кристаллы, наделяют их очень важными в технологическом отношении свойствами. Описание экспериментальных спектров ионов V III, Cr IV, Mn V, Fe VI, Co VII, Co III, Ni IV, Cu V, Zn VI проводим с использованием 11-ти параметрического гамильтониана и пытаемся выяснить роль различных взаимодействий с тем, чтобы в дальнейшем использовать полученные результаты для анализа оптических спектров этих ионов в кристаллах.

Эффективный гамильтониан иона для описания состояний конфигураций 3dⁿ записывался в виде аналогичном тому, который используется для ионов редкоземельных элементов при рассмотрении конфигураций 4fⁿ:

$$H = \sum_{k=0,2,4} F^{k} f_{k} + \zeta_{3d} A_{so} + \alpha L(L+1) + \beta G(\mathbf{R}_{5}) + \sum_{k=2,3} T^{k} t_{k} + \sum_{k=2,4} M^{k} m_{k} + \sum_{k=2,4} P^{k} p_{k}$$
(1)

Первое слагаемое в (1) представляет электростатическое отталкивание электронов $(H_{\rm EL})$, характеризуемое радиальными интегралами Слэтера $F^{k}(3d,3d)$. Далее идет обычное спин-орбитальное взаимодействие электронов $(H_{\rm SO})$, величина которого определяется параметром ζ_{3d} . Затем следуют слагаемые «линейной теории конфигурационного взаимодействия (KB)» $(H_{\rm LCI})$, которые характеризуются параметрами α и β [1]. Оператор $\alpha L(L+1)$, где L — величина углового момента иона, как было показано в работе [2], эффективно представляет и релятивистское взаимодействие типа «орбита-орбита». В слагаемом, $\beta G(R_5)$ множитель $G(R_5)$ является оператором Казимира группы \mathbf{R}_5 . Пятое слагаемое позволяет учесть «нелинейные эффекты KB» ($H_{\rm NLCI}$) (эффективные трехчастичные операторы), обусловленные конфигурациями с одноэлектронными возбуждениями электронов. Величина этих взаимодействий характеризуется двумя параметрами T^2 и T^3 [3]. Следующий член описывает релятивистские взаимодействия типа «спин-спин» (H_{SS}) и «спин-чужая-орбита» (H_{SOO}), определяемые радиальными интегралами Марвина M^k (3d,3d) [2]. Последнее слагаемое в (1) представляет собой «электростатически коррелированное спин-орбитальное взаимодействие» электронов (H_{ELSO}) [4,5], которое характеризуется параметрами P^2 и P^4 , определенными в работе [6].

Уровни энергии основной конфигурации свободных ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co⁶⁺, Co²⁺, Ni³⁺, Cu⁴⁺, Zn⁵⁺ удовлетворительно интерпретируются теоретически только при привлечении трехчастичных операторов, представляющих в гамильтониане эффекты корреляции электростатического взаимодействия электронов смешиванием конфигураций. Более точного соответствия теории эксперименту удается достичь при дополнительном и одновременном учете всех зависящих от спина релятивистских взаимодействий и корреляционных эффектов спин-орбитального взаимодействия. Найденные полуэмпирические параметры всех взаимодействий монотонным образом меняются с изменением порядкового номера элемента в изоэлектронных последовательностях. Имеющая место в настоящее время практика анализа поведения ионов элементов группы железа в кристаллах с использованием в гамильтониане свободного иона слагаемых лишь с четырьмя параметрами (В, С, ζ, α), является некорректной, поскольку не в состоянии правильно воспроизвести даже уровни свободного иона. При таких расчетах можно придти к ошибочным заключениям относительно эффектов кристаллического поля и электрон-фононного взаимодействия. Наиболее целесообразной, по-видимому, представляется методика, основанная на использовании для свободного иона полного 11-ти параметрического гамильтониана с фиксированными значениями параметров слабых и варьировании, наряду с параметрами кристаллического поля, параметров сильных взаимодействий.

Литература

- [1] Rajnak K., Wybourne B.G. // Phys. Rev. 1963. V.132. № 1. P. 280 290.
- [2] Wybourne B.G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 5. P. 1457 1458.
- [3] Feneuille S. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. V. 262. № . P. 23 26.

58

Применение акваиона Tm³⁺ в качестве парамагнитного релаксационного зонда для изучения структуры водных растворов муравьиной кислоты

И.А. Ковалева, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, Д.В. Кашаев

Кубанский государственный университет, 350040, ул. Ставропольская 149,

г.Краснодар, Россия

e-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru, Buzko@chem.kubsu.ru

Метод протонной спин-спиновой магнитной релаксации обладает широкими возможностями при изучении структурно-динамических особенностей и межчастичных взаимодействий в жидких бинарных системах вода–органический компонент [1-5]. Ограничивающим фактором развития этого метода является невысокая информативность данных, получаемых в ходе магнитно-релаксационных экспериментов в таких системах.

Исходя из теоретических предпосылок, имеется перспективная возможность применения метода протонной спин-спиновой релаксации в сочетании с использованием парамагнитных акваионов РЗЭ в качестве парамагнитных релаксационных зондов при изучении межчастичных взаимодействий в многокомпонентных системах, так как парамагнитные ионы РЗЭ чрезвычайно чувствительны к процессам химического обмена. Информация же о процессах химического обмена в таких системах может характеризовать механизмы химических процессов и детализировать характер межчастичных взаимодействий в них.

В данной работе нами была изучена система $Tm^{3+}-H_2O-$ муравьиная кислота. Система H_2O- муравьиная кислота была изучена нами ранее [3]. Зависимость скорости протонной спин-спиновой релаксации от числа молекул воды на молекулу муравьиной кислоты (ГЧ) в системе H_2O- HCOOH (298 K) приведена на рис 1. Точки максимумов на кривой скорости спин-спиновой релаксации $1/T_2$ протонов от числа молекул воды, приходящегося на молекулу муравьиной кислоты, соответствуют целым числам в пределах ошибки эксперимента. Это служит свидетельством, что в изучаемой системе не реализуются гетероассоциаты цепочечной или сетчатой структуры. Составы предполагаемых гетероассоциатов: (HCOOH)_x(H₂O)_{5x}, (HCOOH)_x(H₂O)_{4x}, (HCOOH)_x(H₂O)_{3x},

59

(HCOOH)_x(H₂O)_{2x}, (HCOOH)_{2x}(H₂O)_x и (HCOOH)_{3x}(H₂O)_x, где x=1 для случая гидратированного димера.



Рис.1. Зависимость скорости протонной спин-спиновой релаксации от числа молекул воды на молекулу муравьиной кислоты (ГЧ) в системе H₂O–HCOOH (298 K).

Огибающая сигналов спинового эха протонов в системе Tm³⁺–H₂O–муравьиная кислота в полулогарифмическом масштабе (рис. 2) имеет явно выраженный нелинейный характер, что говорит о том, что процесс релаксации – многофазный. Обсчет релаксационных кривых (кривая спада амплитуды индуцированного сигнала ¹H ЯМР от времени) производился нами с использованием средств нелинейного регрессионного анализа программного пакета Origin 7.0.



Рис.2. Огибающая сигналов спинового эха в системе Tm³⁺–H₂O–муравьиная кислота (298 K): 1 — TmCl₃ 0.022 моль/л, 2 — HCOOH (0.524 мол. долей) + TmCl₃ 0.022 моль/л, 3 — HCOOH (0.915 мол. долей) + TmCl₃ 0.022 моль/л.

Зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации обоих релаксационных компонент от числа молекул воды на молекулу муравьиной кислоты (ГЧ) в системе Tm^{3+} –H₂O–муравьиная кислота (рис. 3) имеют систематически появляющиеся локальные экстремумы. Наличие таких экстремумов, на наш взгляд, может характеризовать области преобладания тех или иных гетероассоциатов (HCOOH)_m(H₂O)_n с временами жизни, заметно отличающимися от времен жизни молекул компонентов в собственных структурных образованиях. Время жизни молекул воды (растворителя) напрямую определяет вклад скалярной релаксации (1) в парамагнитную релаксации акваиона $\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ по механизму Гуерона [6]:

$$\left(\frac{1}{T_{2_{\chi}}}\right)_{SC} = \frac{4}{3} A^2 \left[\frac{g\beta S(S+1)B_0}{3kT}\right]^2 \tau_{B_{(H_2O)}}$$
(1)



Рис.3. Зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации релаксационных компонент от числа молекул воды на молекулу муравьиной кислоты (ГЧ) в системе Tm³⁺–H₂O–муравьиная кислота.

Таким образом, на основании изучения системы Tm³⁺–H₂O–муравьиная кислота методом протонной спин-спиновой магнитной релаксации можно рекомендовать использовать парамагнитный акваион Tm³⁺ как эффективный парамагнитный зонд при изучении структуры и микродинамики систем вода–органический компонент.

Литература

- [1] Sukhno I.V., Buzko V. Y., Arutunyan M.M., Panuyshkin V.T. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2003. Vol. 5. N 3. P. 171-175.
- [2] Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Ковалева И.А. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1599-1604.
- [3] Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Ковалева И.А. // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44. № 4. С. 748-750.
- [4] Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т., Ковалева И.А. // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 747-749.
- [5] Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Джиоев Т.Е. // Журнал структурной химии. 2004. Т.45. № 4. С. 750-753.
- [6] Gueron M. J. Magn. Reson. 1975. Vol 19. N 1. P. 58-66.

Зависимость энергии образования куперовских пар от суммарного импульса

М.В. Еремин, И.Е. Любин

Казанский государственный университет, Кремлевская 18, Казань, Россия.

e-mail: igor606@rambler.ru

В работе решены интегральные уравнения для энергии образования куперовских пар, когда спаривание осуществляется за счет короткодействующих потенциалов, например из-за суперобменного взаимодействия спинов. Найден общий вид интегрального решения и численно просчитаны зависимости его параметров от суммарного импульса куперовской пары. Показано, что по мере появления суммарного импульса энергия связи пары уменьшается, однако это уменьшение не столь радикальное как в случае спаривания через поле фононов.

Рассмотрим уравнение для энергетической щели в сверхпроводниках при не нулевом суммарном импульсе пары в случае короткодействующих потенциалов. В качестве конкретного примера рассматриваем спаривание из–за суперобменного взаимодействия спинов меди в слоистых купратах. В этом случае Фурье образ взаимодействия имеет вид:

$$J(k-k') = 2J_1[\cos(k_x - k'_x)a + \cos(k_y - k'_y)a)] = 2J_1\cos k_x a\cos k'_x a + \dots,$$
(1)

где *J*₁- параметр суперобменного взаимодействия спинов меди. Уравнение на сверхпроводящую щель в общем случае выглядит следующим образом:

$$\Delta(k,q) = \frac{1}{N} \sum_{k'} J(k-k') [f(E_{2k'q}) - f(E_{1k'q})] \frac{\Delta(k',q)}{E_{1k'q} - E_{2k'q}}.$$
(2)

Здесь $f(E) = 1/(1 + \exp(E/k_BT))$ — функция Ферми, q- суммарный импульс куперовской пары, k – относительный импульс квазичастиц в паре. Энергии квазичастиц боголюбовсого типа определяются выражениями:

$$E_{1kq} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_k - \varepsilon_{-k+q} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\varepsilon_k + \varepsilon_{-k+q} - 2\mu \right)^2 + 4 \left| \Delta(k,q) \right|^2},$$

$$E_{2kq} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_k - \varepsilon_{-k+q} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\varepsilon_k + \varepsilon_{-k+q} - 2\mu \right)^2 + 4 \left| \Delta(k,q) \right|^2},$$
(3)

Закон дисперсии квазичастиц в зоне проводимости описываем в приближении сильной связи:

$$\varepsilon_{k} = 2t_{1} \left(\cos k_{x} a + \cos k_{y} a \right) + 4t_{2} \cos k_{x} a \cos k_{y} a + 2t_{3} \left(\cos 2k_{x} a + \cos 2k_{y} a \right) + \dots,$$
(4)

где значения параметров интегралов перескока t_1 , t_2 ... и химического потенциала μ берем в соответствии с данными экспериментов по фотоэмиссии [1]. Случай q = 0 рассматривался ранее в [2]. Расчет энергии связи куперовских пар при ненулевом суммарном импульсе при фононом механизме спаривания наиболее подробно обсуждался в работе испанской группы [3]. Там было найдено, что $\Delta(q) = \Delta(0) - cq$, т.е. куперовские пары по мере их движения довольно быстро распадаются и в этом их поразительное отличие от бозонов.

Уравнение (2) относится к классу интегральных уравнений сепарабельного типа. Легко видеть, что общее решение его может быть записано в виде:

$$\Delta(k,q) = \Delta_x(q)\cos k_x a + \Delta_y(q)\cos k_y a + \Omega_x(q)\sin k_x a + \Omega_y(q)\sin k_y a$$
(5)

После подстановки (5) в исходное уравнение (2) получается система уравнений:

$$\begin{split} \Delta_{x}(q) &= \frac{2J_{1}}{N} \sum_{k'} \Big[f(E_{2k'q}) - f(E_{1k'q}) \Big] \frac{\Delta(k',q) \cos k_{x}}{(E_{1k'q} - E_{2k'q})} \\ \Delta_{y}(q) &= \frac{2J_{1}}{N} \sum_{k'} \Big[f(E_{2k'q}) - f(E_{1k'q}) \Big] \frac{\Delta(k',q) \cos k_{y}'}{(E_{1k'q} - E_{2k'q})} \\ \Omega_{x}(q) &= \frac{2J_{1}}{N} \sum_{k'} \Big[f(E_{2k'q}) - f(E_{1k'q}) \Big] \frac{\Delta(k',q) \sin k_{x}'}{(E_{1k'q} - E_{2k'q})} \\ \Omega_{y}(q) &= \frac{2J_{1}}{N} \sum_{k'} \Big[f(E_{2k'q}) - f(E_{1k'q}) \Big] \frac{\Delta(k',q) \sin k_{y}'}{(E_{1k'q} - E_{2k'q})} \end{split}$$
(6)



Рис.1. Зависимости $\Delta_x, \Delta_y, \Omega_x, \Omega_y$ от суммарного импульса q вдоль оси $q_x = q_y$ при T = 1K.

Эта система уравнений решается численно. Полученная зависимость энергии связи от суммарного импульса q (при $q_x = q_y$) представлена на рис.1 при T = 1K. Из рисунка видно, что с появлением суммарного импульса энергия связи куперовской пары быстро уменьшается. На рис.2 и рис.3 приведены зависимости $\Delta_x, \Delta_y, \Omega_x, \Omega_y$ при изменении суммарного импульса пары вдоль осей q_x и q_y .Рис.4 дает представление о характере изменения параметров по мере изменения температуры.



Рис. 2. Зависимости $\Delta_x, \Delta_y, \Omega_x, \Omega_y$ от суммарного импульса q вдоль оси q_x при T = 1K.



Рис. 3. Зависимости $\Delta_x, \Delta_y, \Omega_x, \Omega_y$ от суммарного импульса q вдоль оси q_y при T = 1K.



Рис.4. Зависимости $\Delta_x, \Delta_y, \Omega_x, \Omega_y$ от температуры при q = 0.

Литература

- [1] M.R. Norman, Phys. Rev. B 63 (2001) 092509.
- [2] М.В. Ерёмин, И.А. Ларионов, Письма в ЖЭТФ, том 62 (1995) стр. 192.
- [3] M. Casas, S. Fujita, M. de Llano, A. Puente, A. Rigo, M.A. Solis, Physica C 295 (1998) 93–100.

Обменные взаимодействия в ряду гетерометаллических комплексов

Р.Т. Галеев¹⁾, <u>Л.В. Мингалиева</u>¹⁾, Г. Новицкий²⁾, В. Чёрня²⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029,

Сибирский тракт, Казань, Россия

²⁾Государственный университет Республики Молдовы, Кишинёв

e-mail: klyuda@yandex.ru или korobchenko@kfti.knc.ru

Представлены результаты исследования методом ЭПР обменных взаимодействий в ряду гетерометаллических соединений: [Cr₂(µ-OH)₂(nta)₂][Me(bipy)₂(H₂O)₂], Me=Zn²⁺ (I), Ni²⁺ (II), Co²⁺ (III) и соединения [Mg(H₂O)₆][Cr₂(µ-OH)₂(nta)₂]4H₂O (IV). Все соединения содержат димерные комплексы трехвалентного хрома и моноядерные комплексы другого металла. Цель исследования — изучить формирование магнитных свойств в сложных гетерометаллических системах. Предметом исследования является изучение обменного взаимодействия как между ионами хрома в димерном комплексе, так и между этими димерными комплексами и другими парамагнитными центрами.

Для детального исследования обменного взаимодействия в димерных фрагментах выбраны соединения с диамагнитными ионами металла в моноядерных комплексах (соединения I, II). Изотропное обменное взаимодействие JS_1S_2 между ионами хрома приводит к образованию спиновых мультиплетов с суммарными спинами S=0, 1, 2, 3. Анизотропное спин-спиновое взаимодействие обуславливает расщепление спиновых мультиплетов на подуровни и тонкую структуру спектров ЭПР, связанную с переходами между подуровнями в мультиплетах. Наблюдаемые спектры димеров хрома являются суперпозицией спектров от спиновых мультиплетов с S=1, S=2, S=3 и температурная зависимость спектров ЭПР определяется изменением соотношения интенсивности спектров от разных мультиплетов. Анализ температурной зависимости спектров ЭПР позволил сделать отнесение линий спектров к переходам в определенных мультиплетах. Было так же выявлено, что взаимодействие в димерах носит антиферромагнитный характер.

На рисунках 1 и 2 представлена температурная зависимость спектров ЭПР поликристаллических образцов соединений I и IV. Различия в тонкой структуре спектров и их температурной зависимости демонстрируют влияние структурных изменений на взаимодействия ионов хрома в димерах. Сравнительный анализ спектров при одинаковых температурах для изоструктурных соединений I и II показал, что замена иона Zn²⁺

67

на ион Ni²⁺ не повлияла ни на положение линий, ни на их ширину. Характер взаимодействия в димерах между ионами хрома для соединения II такой же, что и для



Рис.1. Температурная зависимость спектров ЭПР поликристаллического образца соединения I в X- диапазоне.

соединения I.

Для анализа экспериментальных спектров ЭПР димеров хрома были проведены численные расчеты спектров ЭПР для двух взаимодействующих центров с $S_1=S_2=3/2$ с учетом изотропного и анизотропного обменного взаимодействия, а так же тонкой структуры одиночных центров. Вклад диполь-дипольного взаимодействия был рассчитан с учетом структурных данных. Из сравнения теоретических и экспериментальных спектров была определена величина обменного взаимодействия и тонкой структуры одиночных ионов хрома.

Изучение температурной зависимости соединения III, изоструктурного соединению I показало, что при высоких температурах спектр обусловлен только димерами



Рис.2. Температурная зависимость спектров ЭПР поликристаллического образца соединения IV в Х-диапазоне (справа от спектров указаны величины относительного ослабления).

хрома. При понижении температуры до 79К в спектрах проявляются линии Co^{2+} и спектр представляет собой сумму спектров от иона Co^{2+} и димеров Cr^{3+} - Cr^{3+} . А при температурах ниже 26К мы наблюдаем только спектры от Co^{2+} . Сравнение спектров соединения III и соединения I показало, что положение линий, обусловленных димерами Cr^{3+} - Cr^{3+} осталось неизменным. Ширина линий так же практически не изменилась. Таким образом, был сделан вывод, что димеры хрома не взаимодействуют с ионами кобальта или их взаимодействие очень слабое.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-17163.

Форма линии магнитного резонанса в сверхпроводниках II рода с нерегулярной вихревой решеткой

А.В. Минкин, С.Л. Царевский

Казанский государственный университет, 420008, Кремлевская 18, Казань, Россия.

e-mail: Alexander.Minkin@ksu.ru

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко используется для исследования свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1]. При интерпретации формы линии ЯМР необходимо учитывать следующие три важных обстоятельства: во-первых, однородную ширину линии, во-вторых, неоднородность локального магнитного поля $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ в сверхпроводнике, в-третьих, особенности проникновения переменного СВЧ магнитного поля в сверхпроводник. Поскольку переменное электромагнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину ~ λ (λ — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник) [2], то необходимо учитывать неоднородность магнитного поля h(r) в узкой приповерхностной области сверхпроводника. Однако неоднородность магнитного поля вихревой решетки Абрикосова в приповерхностной области сверхпроводника II рода значительно отличается от неоднородности h(r) в толще сверхпроводника [3]. В работе [4] построена форма линии ЯМР в сверхпроводниках II рода с учетом реального изменения неоднородности магнитного поля вихревой решетки вблизи поверхности сверхпроводника и показано, что учёт этих изменений значительно изменяет параметры линии ЯМР. Учет поверхностных эффектов может существенно изменить выводы относительно типа вихревой решетки и параметров сверхпроводника, которые обычно извлекают из анализа формы линии ЯМР [5]. Форма линии ЯМР для регулярной решетки вихрей ВТСП построена в [4] с учетом поверхностных эффектов для случая, когда внешнее магнитное поле Н направлено по нормали к поверхности сверхпроводника и параллельно оси с сверхпроводника. Однако известно, что при некоторых условиях в ВТСП находящихся во внешнем магнитном поле Н решетка вихрей Абрикосова становится неустойчивой [6-8]. Вихри в этом случае образуют нерегулярную вихревую решетку. Такое состояние ВТСП приводит к ряду особенностей, например, к немонотонной зависимости критического тока $J_c(H)$ от внешнего магнитного поля **H**, "fishtail" эффекту [9], электрической бистабильности [10], изменению характера поглощения микроволновой энергии [11] и т.д.

В настоящей работе проведен расчет формы линии ЯМР для нерегулярной решетки вихрей ВТСП с учетом поверхностных эффектов. Для этого используется модель вихря с нормальной сердцевиной конечного радиуса [12]. На основе этой модели получены модифицированные уравнения Лондонов, описывающие магнитное поле вихрей как внутри, так и вне сердцевины вихря. Найдены решения модифицированных уравнений для регулярной и нерегулярной решетки вихрей для сверхпроводника, занимающего полупространство. На основе полученных решений построены линии ЯМР локального магнитного поля регулярной и нерегулярной решеток на различных глубинах от поверхности сверхпроводника для разных распределений случайных смещений **a**_{*i*} вихрей из положений регулярной решетки.

При анализе формы линии ЯМР учтем, что электромагнитное СВЧ-поле, проникая в сверхпроводник, изменяется как по величине, так и по фазе. В сверхпроводниках II рода вследствие экранирования сверхпроводящими токами переменное поле проникает в сверхпроводник на глубину $\sim\lambda$, уменьшаясь по амплитуде, однако фаза переменного магнитного поля изменяется на значительно большей глубине [2]. В результате, как показано в [13], в типичном для ЯМР сверхпроводнике II рода случае, когда однородное уширение Δ много меньше разброса локальных полей, поглощаемая микроволновая мощность оказывается пропорциональной мнимой части СВЧ-восприимчивости χ'' и форма линии ЯМР определяется в основном особенностями распределения локального магнитного поля.

Мощность переменного магнитного поля, поглощаемую резонирующими ядерными спинами, расположенными в узком слое z, z+dz, будет пропорциональна ~ $\exp(2z/\delta)f(h,z)dz$. Экспоненциальный множитель учитывает, что амплитуда переменного магнитного поля экспоненциально убывает по мере удаления от поверхности сверхпроводника, величина δ равна глубине проникновения переменного магнитного поля частоты ω в сверхпроводник. Будем считать в дальнейшем, что однородное уширение описывается лоренцевской линией с шириной Δ . Поглощаемая всеми резонирующими спинами с изотропным g – фактором, мощность переменного поля, как функция внешнего однородного поля H, равна (см. также [4])

$$P(H) = C \int_{-\infty}^{\infty} dh \frac{\Delta}{\Delta^2 + (H-h)^2} \int_{0}^{\infty} dz f(h,z) \exp(2z/\delta).$$
⁽¹⁾

Константа С определяется нормировкой

$$\int P(H)dH = 1.$$
(2)


Рис. 1. Зависимость энергии поглощения от магнитного поля для различных значений σ с учетом поверхностных эффектов ($\Delta = 1$, $\delta = 1$). Штриховая линия – $\sigma = 0.1L$, пунктирная линия – $\sigma = 0.05L$, сплошная линия – $\sigma = 0$. По оси абсцисс отложены значения поля в единицах $150(h-h_{\min})/(H-h_{\min})$, где H = 2.5;

На рис. 1 представлены линии ЯМР (энергия поглощения P(H)) для анизотропного сверхпроводника с параметрами $\Gamma = 25$, $\Delta = 1$, $\delta = 1$ для различных значений σ с учетом изменения неоднородного магнитного поля по мере удаления от поверхности сверхпроводника. Здесь происходит заметное смещение линии ЯМР в области низких полей, вместе с тем высокополевой пик остается несмещенным (уменьшаясь только по амплитуде).

Изменения особенностей поглощения микроволновой энергии хорошо заметны на форме линии произ-

водной энергии поглощения по магнитному полю dP/dH. На рис. 2 представлены кри-



Рис.2. Кривые dP/dH для различных значений σ с учетом поверхностных эффектов ($\Delta = 1, \delta = 1$). Штриховая линия — $\sigma = 0.1L$, пунктирная линия — $\sigma = 0.05L$, сплошная линия — $\sigma = 0$. Масштаб по оси абсцисс соответствует рис.1. Горизонтальные линии отвечают значению dP/dH = 0, масштаб на них соответствует рис.1.

вые dP/dH ЯМР сверхпроводника с теми же параметрами для различных значений σ. На графике отчетливо виден дополнительный высокополевой пик, соответствующий поглощению энергии магнитного поля вблизи поверхности.

Столь значительные изменения формы линии ЯМР могут существенно изменять выводы относительно типа вихревой решетки и параметров сверхпроводника, которые обычно извлекают из анализа форма линии ЯМР. Проведенный расчет показывает, что неоднородность распределения магнитного поля заметно изменяется при изменении параметра σ , так что параметры линии ЯМР могут изменяться в заметных пределах. Таким образом, метод ЯМР оказывается весьма чувствительным к особенностям распределения магнитного поля сверхпроводника II рода и в рамках нашей теории может существенно обогатить информацию о параметрах сверхпроводника (λ , Γ , Δ , δ , σ).

Работа выполнена при поддержка гранта CRDF (REC - 007).

- K. Kakuyanagi, K. Kumagai, Y. Matsuda, M. Hasegawa. Phys. Rev. B65, R060503 (2002).
- [2] Л. П. Горьков, Г. М. Элиашберг. ЖЭТФ 54, 612 (1968).
- [3] Б. И. Кочелаев, Е. П. Шарин. СФХТ 5, 11, 1982 (1992).
- [4] Б. И. Кочелаев, Ю. Н.Прошин, С.Л. Царевский. ФТТ 38, 11, 3220 (1996).
- [5] D. MacLauglin. Sol. Stat. Phys. **31**, 1 (1976).
- [6] G. Blatter et al., Rev. Mod. Phys. 66, 1125 (1994).
- [7] E.H. Brandt. Rep. Prog. Phys. 58, 1465 (1995).
- [8] L.F. Colun and H.J. Jensen Rep. Prog. Phys. 60, 1465 (1997).
- [9] H. Küpfer, Th. Wolf, C. Lessing, A.A. Zhukov, X. Lançon, R. Meier-Hirmer, W. Schauer, and H Wühl. Phys. Rev. B58, 5, 2886 (1998).
- [10] A. Gurevich and V.M. Vinokur. Phys. Rev. Lett. 83, 15, 3037 (1999).
- [11] T. Shaposhnikova, Yu. Talanov, Yu. Vashakidze. Physica C 385, 3, 383 (2003).
- [12] Б. И. Малкина, Ю. Н. Прошина. Актуальные проблемы физики конденсированных сред. Новое знание, Казань, 2004, 404 с.
- [13] Б. И. Кочелаев, М. Г. Хусаинов. ЖЭТФ **80**, 1480 (1983).

Теоретическое исследование поляризации электронных спинов в последовательных радикальных парах в мицеллах

А.Р. Мурсалимов, К.М. Салихов

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029, г. Казань, ул. Сибирский

тракт, д.10/7

e-mail: spin@alien.intat.ru

Известно, что в ходе химических реакций, протекающих через образование радикальной пары, возможно изменение состава радикальной пары, когда один из радикалов пары участвует, например, в реакциях присоединения или отрыва с другими реагентами. Спектр ЭПР вторичной пары (радикальной пары после изменения состава) несет в себе информацию о динамике первичной пары (радикальной пары до изменения состава). Один из примеров образования последовательных пар - разделение зарядов в реакционном центре фотосинтеза. В работах [1,2] было показано, что в случае фотосинтеза форма спектра ЭПР вторичной пары позволяет получить важную информацию о первичной короткоживущей паре. В случае зарядов в реакционном центре парамагнитные частицы занимают фиксированные положения. В случае реакций в растворах ситуация принципиально другая, так как в результате взаимной диффузии партнеров пары их спин-спиновое взаимодействие случайным образом изменяется со временем.

В данной работе на основе численных расчетов мы исследовали изменения формы спектров ЭПР вторичной пары в зависимости от магнитно-резонансных и молекулярно-кинетических параметров первичной пары для радикалов, диффундирующих в мицеллах.

Результаты, их обсуждение

Для реакций, протекающих через образование двух последовательных радикальных пар в мицеллах, проведен анализ формы спектров ЭПР первичной и вторичной радикальных пар. Для этой динамической модели радикальных пар ситуация более сложная, чем это было в случае двух последовательных пар в реакционном центре фотосистем, которые были исследованы нами в 2003 году [1]. В отличие от статической ситуации в реакционном центре, диффузия радикалов в мицеллах случайным образом модулирует величину обменного взаимодействия между радикалами пары. Если ансамбль радикальных пар разбить на подансамбли пар с заданными значениями обменного интеграла, то в результате взаимной диффузии радикалов пары происходят переходы из одного такого подансамбля пар в другие. Поэтому даже одна радикальная пара с точки зрения величины обменного интеграла может представляться как последовательность многих радикальных пар. В результате форма спектра ЭПР даже одной динамической радикальной пары отражает эффекты памяти спиновой динамики. Это проявляется в том, что интенсивности линий в спектре ЭПР оказываются разными.



Рис.1. Полевая зависимость интенсивности сигнала ЭПР первичной спинкоррелированной радикальной пары; верхний спектр $J_{01} = 1000 \text{ мTл}$; нижний спектр $J_{01} = -1000 \text{ мTл}$. Параметры: $W = 10^4 \text{ см/сек}$, V = 10 см/сек, $D_1 = D_2 = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, b = 4 A, R = 29.5 A, $K_{12} = 10^8 \text{ 1/сек}$, $J_{02} = 1000 \text{ мTл}$, $\lambda_2 = 1 \text{ 1/A}$, $g_1 = 2.0003$, $g_2 = 2.0803$, $g_3 = 2.1203$, $B_1 = 0.01 \text{ мTл}$, $\omega_0 = 9.23 \text{ ГГц}$, $r_0 = 0 \text{ A}$.

Для иллюстрации на рис. 1 приведен спектр ЭПР радикальной пары для двух случаев, которые отличаются только знаком обменного интеграла. Как и следовало ожидать, спектр ЭПР инвертируется при изменении знака обменного интеграла. Примечательным в этих спектрах является соотношение интенсивностей линий. Спектры, приведенные на рис. 1, можно представить как сумму двух спектров, спектров двух подансамблей радикальных пар. Один из этих подансамблей пар имеет отличный от нуля эффективный обменный интеграл, и эти пары должны дать четыре линии с равными по величине интенсивностями. В зависимости от знака обменного интеграла спектр ЭПР этого подансамбля должен быть типа A/E/A/E (при положительном значении обменного интеграла), что подтверждают спектры на рис. 1. В процессе диффузии радикалы расходятся на такие расстояния, когда обменным взаимодействием уже можно пренебречь. Этот подансамбль пар практически невзаимодействующих радикалов наследует поляризацию спинов, которая сформировалась во взаимодействовавших радикальных парах. Радикалы, вышедшие из области взаимодействия, проявляют интегральную поляризацию спинов па-

ры типа Е/А (при отрицательном знаке обменного взаимодействия, см. верхнюю кривую на рис. 1) или А/Е (при положительном знаке обменного взаимодействия, см. нижнюю кривую на рис.1). Отметим, что эта интегральная поляризация проявляется только после декогеренизации (фазовой релаксации) спинового состояния радикальных пар. Суммарный вклад обоих подансамблей пар, со взаимодействием между партнерами пары и без этого взаимодействия, приводит к соотношению интенсивностей линий ЭПР динамических радикальных пар, которое показано на рис. 1: интенсивность крайних линий в спектре ЭПР больше интенсивности средних линий. Отметим также, что интенсивности крайних и средних линий равны между собой. Если образуется последовательность двух химически отличающихся радикальных пар, то в спектре ЭПР вторичной пары появляется дополнительный эффект памяти спиновой динамики в первичной паре, интенсивности всех четырех линий в спектре ЭПР вторичной пары начинают отличаться. Этот дополнительный эффект проявляется особенно сильно, если знаки обменного интеграла в первичной и вторичной радикальных парах разные.



Рис.2. Полевая зависимость интенсивности сигнала ЭПР вторичной спинкоррелированной радикальной пары; верхний спектр $J_{01} = 1000 \text{ мTл}$; нижний спектр $J_{01} = -1000 \text{ мTл}$. Параметры: $W = 10^4 \text{ см/сек}$, V = 10 см/сек, $D_1 = D_2 = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, b = 4 A, R = 29.5 A, $K_{12} = 10^8 \text{ 1/сек}$, $J_{02} = 1000 \text{ мTл}$, $\lambda_2 = 1 \text{ 1/A}$, $g_1 = 2.0003$, $g_2 = 2.0803$, $g_3 = 2.1203$, $B_1 = 0.01 \text{ мTл}$, $\omega_0 = 9.23 \text{ ГГц}$, $r_0 = 0 \text{ A}$.

Зависимость формы спектра ЭПР вторичной пары от величины и знака обменного интеграла в первичной радикальной паре показана на рис. 2. Мы также исследовали влияние амплитуды СВЧ поля на форму спектров ЭПР. Численные расчеты показали, что с ростом амплитуды СВЧ поля в спектре ЭПР первичной и вторичной радикальной

пары проявляется весьма узкая линия двухквантового перехода, которая имеет форму дисперсии (см. рис. 3).



Рис.3. Полевая зависимость интенсивности сигнала ЭПР вторичной спинкоррелированной радикальной пары; верхний спектр $B_1 = 1 \text{ мTл}$; нижний спектр $B_1 = 10 \text{ мTл}$. Параметры: $W = 10^4 \text{ см/сек}$, V = 10 см/сек, $D_1 = D_2 = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, b = 4 A, R = 29.5 A, $K_{12} = 10^8 \text{ 1/сек}$, $J_{01} = 1000 \text{ мTл}$, $\lambda_1 = 1 \text{ 1/A}$, $J_{02} = 1000 \text{ мTл}$, $\lambda_2 = 1 \text{ 1/A}$, $g_1 = 2.0003$, $g_2 = 2.0803$, $g_3 = 2.1203$, $\omega_0 = 9.23 \text{ ГГц}$, $r_0 = 0 \text{ A}$.

Верхняя кривая на рис. З изображает спектр ЭПР при такой амплитуде СВЧ поля, при которой линия двухквантового процесса еще не проявляется. При повышении амплитуды СВЧ линии одноквантовых переходов сильно уширяются, а в центре спектра появляется узкая линия в форме дисперсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF BRHE RE-C007, гранта ведущей научной школы НШ (№ 1905.2003.2), гранта РФФИ (№ 03-03-32602), гранта НИОКР РТ № 06-6.3-349 /2005.

- [1] Salikhov K.M., Pushkar Yu.N., Golbeck J.H., Stehlik D.: Appl. Magn. Reson. 24, 467-482 (2003)
- [2] Салихов К.М.: Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского 2002.
 Ежегодник, с. 21-23. Казань: ФизтехПресс 2003.

Мицеллообразование в водных растворах додецилсульфата натрия на основании данных ЯМР

<u>Р.Р. Нурмухаметов</u>¹⁾, Р.Х. Курбанов²⁾, Б.З. Идиятуллин²⁾, Ю.Ф. Зуев²⁾, О.Г. Усьяров³⁾

¹⁾Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18, Россия ²⁾Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, Казань,

ул. Лобачевского, 2/31, Россия

³⁾Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ химии, Старый Петергоф, Университетский пр., 26, Россия

e-mail: bidiyatullin@mail.knc.ru

Введение

Одним из возможных путей получения информации о процессах ассоциации ПАВ в растворах и в микроэмульсиях, а также о форме и размерах различных форм ассоциатов является изучение концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии (КСД) и времени ядерной магнитной релаксации компонент системы. Особое место при проведении подобных исследований дисперсных систем на основе ПАВ занимает метод ЯМР с Фурье преобразованием и импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) [1,2].

В растворе ПАВ могут присутствовать как молекулы, находящиеся в свободном состоянии, так и объединенные в виде ассоциатов различного порядка. Вследствие сравнительно малого времени обмена между молекулами, входящими в состав ассоциатов, по сравнению со временем ЯМР измерений, в экспериментальные значения КСД и в скорости релаксации вносят вклад все молекулы ПАВ, независимо от степени их ассоциации. Поэтому суммарный коэффициент самодиффузии D и соответствующие времена релаксации Т₁ можно представить в виде

$$D = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i D_i , \qquad (1)$$

$$(T_1)^{-1} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i (T_{1i})^{-1} .$$
⁽²⁾

Здесь а_i — мольные доли различных ассоциатов.

Целью настоящей работы являлось исследование водных растворов додецилсульфата натрия (ДСН) для установления зависимости коэффициента самодиффузии D и времен релаксации T₁ от соотношения различных форм ассоциатов, изменяющегося при вариации брутто-концентрации ПАВ в системе.

Экспериментальная часть

Исследовали растворы ДСН (фирмы "Sigma", L-4509, содержание основного компонента ~ 99 %), которые готовили на основе дейтерированной воды (GIF-SUR-YVETTE, France, 99.9 %). Измерения КСД и времени спин-решеточной релаксации (T₁) проводили методом ¹Н ЯМР ФП ИГМП на спектрометре высокого разрешения Тесла BS 587A с частотой резонанса 80 МГц на ядрах протонов. Спектрометр оснащен градиентной приставкой, которая позволяет достигать градиента магнитного поля 0.5 Т/м. Для измерения КСД использовали стандартную импульсную последовательность Хана, а для измерения T₁ – метод "восстановления из инверсии" (inversion recovery). Диффузионные и релаксационные измерения осуществляли на резонансном сигнале протонов (CH₂)_n молекул ДСН, в который на используемой резонансной частоте 80 МГц вносят вклад все метиленовые группы за исключением CH₂ в α - и β -положениях по отношению к полярной головной группе ПАВ. Эксперименты выполнены при температуре 30°С.

Анализ диффузионных спадов (зависимостей интенсивности резонансного сигнала от величины градиентного импульса) в используемых экспериментальных условиях, когда величина постоянного магнитного поля g₀ мала по сравнению с амплитудой градиентного импульса g, осуществляли согласно уравнению

$$A(2\tau,g) = A(2\tau,0)\exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)D\right), \tag{3}$$

где A(2 τ , g) и A(2 τ , 0) — интенсивности сигнала эхо в момент t = 2 τ в присутствии и в отсутствие градиента магнитного поля, соответственно, γ — гиромагнитное отношение, δ — длительность градиентного импульса, Δ — интервал между градиентными импульсами.

Результаты и их обсуждение.

Экспериментальные данные приведены на рис. 1. Анализ полученных концентрационных зависимостей осуществляли в рамках модели двух состояний [3]. В этом случае уравнение (1) принимает вид

$$\mathbf{D} = \alpha \mathbf{D}_{\mathrm{M}} + (1 - \alpha) \mathbf{D}_{\mathrm{m}} \,, \tag{4}$$



Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии D (●) и спин-решеточной релаксации T₁ (○) молекул ДСН в дейтерированной воде.

где D_M и D_m — КСД мицелл и свободных мономеров, соответственно. При этом предполагалось, что при концентрации ПАВ, не превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), все молекулы находятся в мономерной форме. Выше ККМ в системе формируются мицеллы, но концентрация свободных молекул ПАВ сохраняется примерно постоянной на уровне ККМ. Математически это условие выглядит следующим образом:

$$\alpha(C) = 0$$
 при $C < KKM$ (5)
 $\alpha(C) = 1 - KKM/C$ при $C \ge KKM$,

где С — концентрация ПАВ в системе, а — мольная доля мицелл. Аналогичные соотношения записываются и для скорости спин-решеточной релаксации. Минимизация методом наименьших квадратов концентрационных зависимостей D и 1/T₁ уравнения-

Таблица 1.

Значения КСД и времена спин-решеточной релаксации для мономерной и мицеллярной форм ДСН, а также значения ККМ, найденных на основании исследования этих характеристик.

| Метод определения | мономеры | мицеллы | ККМ (мМ) | | |
|--|----------|---------|----------|--|--|
| $D (10^{-10} \text{ m}^2 \text{c}^{-1})$ | 5.63 | 0.78 | 7.38 | | |
| $(T_1)^{-1} (c^{-1})$ | 0.81 | 2.52 | 7.01 | | |



Рис. 2. Зависимость степени мицеллизации ДСН от брутто-концентрации.

ми (4) и (5) позволила определить два набора параметров (Табл. 1), характеризующих структурно-динамическое состояние системы в мономерном и мицеллярном состояниях, а также значение ККМ.

В отличие от скорости спин-решеточной релаксации, на самодиффузию оказывают влияние упругие столкновения мицелл, связанные с их взаимодействием. Последние определяется молекулярным притяжением мицелл и силами их ионноэлектростатического отталкивания. Ионно-электростатическое взаимодействие, в свою очередь, зависит от заряда мицелл и содержания фонового электролита в системе. Для разбавленных мицеллярных растворов, в которых определяли КСД, был ограничен сверху значением 20 мМ, ниже которого двойные электрические слои мицелл перекрываются слабо, и их взаимодействие пренебрежимо мало.

Полученные результаты хорошо согласуются существующими представлениями о структуре мицеллярных агрегатов. Значение D_m и D_M позволяют определить средние гидродинамические радиусы мономера ДСН и мицелл, равные, соответственно, 0.5 нм и 2.9 нм. Для вытянутой молекулы ДСН (0.3×2.08 нм) значение 0.5 нм близко к наиболее часто приводимым в литературе оценкам [1]. Достаточно точно с использованием предложенного подхода может быть найдена и величина ККМ, которая, согласно результатам многих исследований [4-7] варьирует 7.8-8.3 мМ при 20-25°С.

Полученные значения ККМ позволили сопоставить теоретическую зависимость доли ДСН в мицеллярной форме [8], полученную в рамках квазихимической модели

мицеллообразования, с экспериментальными данными (уравнение (5)). Как следует из данных, приведенных на рис.2, наблюдается хорошее согласие между кривыми, построенными на основании результатов релаксационных и диффузионных измерений, с одной стороны, и зависимостью, построенной исходя из теории [8], — с другой.

В заключение отметим, что при проведении анализа полученных экспериментальных данных предполагалось, что водных растворах ДСН присутствует только в виде свободных молекул ПАВ и мицелл. Вместе с тем, как следует из результатов ряда работ [9,10], при брутто-концентрациях, гораздо меньших ККМ, может происходить димеризация свободных молекул ПАВ благодаря сильному гидрофобному взаимодействию углеводородных радикалов. Этим, в частности, можно объяснить наблюдаемую в опыте тенденцию снижения КСД в домицеллярной области (см. рис. 1). Очевидно, такая димеризация может внести некоторые коррективы в полученные оценки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-33110).

- Б. Линдман, П. Стильбс Молекулярная диффузия в микроэмульсиях. В: Микроэмульсии. Структура и динамика; под ред. С.Е. Фриберга, П. Ботореля. - М.: Мир, 1990. – С.177-227.
- [2] O. Söderman, P. Stilbs, W.S. Price // Concepts in Magnetic Resonance Part A, 2004, V.23A(2), P.121-135.
- [3] P. Stilbs In: Solubility in Surfactant Aggregates; Surfactant Science Series; D. Cristian, J.F. Scamehorn, Eds.; New York: Marcel Dekker, 1995. P.367.
- [4] Е.С. Подчасская, О.Г. Усьяров // Коллоид. журн., 2005. Т. 67. № 2. С.206-212.
- [5] В.А Прохоров, А.И. Русанов // Коллоид. журн. 1988. Т. 50, № 1. С.75-83.
- [6] А.А. Абрамзон, Г.М. Гаев. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия. 1979.
- [7] Н.А. Смирнова, И.В. Смирнова. // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73, № 10. С. 1847-1851.
- [8] А.И. Русанов "Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ", СПб.: Химия, 1992.
- [9] Л.П. Паничева, З.П. Маркина, Н.М. Задымова // Журн. РХО. 1989. № 2. С. 245.
- [10] Е.С. Подчасская, О.Г. Усьяров // Коллоид. журн., 2005. Т. 67. № 2. С.206-212

Исследование соединения Na_{0.7}CoO₂ методом ядерного квадрупольного резонанса

Т.А. Платова, Я.В. Дмитриев, А.В. Дуглав, И.Р. Мухамедшин

Казанский Государственный Университет, 420008, Кремлевская 18, г. Казань, Россия.

e-mail: t_platova@mail.ru

Соединения с химической формулой Na_xCoO₂ получили в литературе название кобальтатов. Фазовая диаграмма кобальтатов очень богата [1]: в зависимости от содержания натрия это либо парамагнитный металл (0<x<0.5), либо изолятор (x \approx 0.5), либо "металл Кюри-Вейса" (0.5<x<1), в котором линейная зависимость сопротивления от температуры, характерная для металлов, сосуществует с магнитной восприимчивостью типа Кюри-Вейса. Неоднозначность зарядового состояния кобальта в треугольной кристаллической решетке, возможность магнитной фрустрации привлекает внимание исследователей, особенно после открытия большого значения термоЭДС и металлической проводимости в Na_{0.7}CoO₂ [2] и сверхпроводимости в гидратированном соединении Na_{0.35}CoO₂ · 1.3 H₂O [3].





Рис. 1. Структура кобальтата [4]. Серые кружки - Co⁴⁺/ Co³⁺, черные кружки – Na, лежащий выше плоскости кобальта. Кислороды (белые кружки) образуют смещенную треугольную сетку выше и ниже кобальта.

Кобальтаты — слоистые соединения, так же, как и купраты, в которых наблюдается высокотемпературная сверхпроводимость. Магнитные и проводящие свойства кобальтатов обусловлены процессами в плоскостях CoO₂ (рис. 1), образованных боковыми ребрами октаэдров CoO₆, расположенных вдоль оси *с* и разделенных частично заполненными плоскостями ионов натрия. В простейшей модели увеличение содержания ионов натрия приводит к превращению Co⁴⁺ (S = 1/2) в Co³⁺ (S = 0) и уменьшению степени антиферромагнитной фрустрации в треугольной решетке.

В ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) наблюдаются переходы между ядерными уровнями энергии, которые расщепляются кристаллическим полем и описываются следующим гамильтонианом:

$$H_{Q} = \frac{v_{Q}}{6} \left(3I_{z}^{2} - I(I+1) + \eta (I_{x}^{2} - I_{y}^{2}) \right),$$

где v_Q - квадрупольная частота, $\eta = (|V_{yy}| - |V_{xx}|)/V_{zz}$ — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) V_{ij} . Таким образом, ЯКР является наиболее непосредственным и точным способом определения этих параметров, характеризующих взаимодействие ядра с электрическим полем кристалла. ⁵⁹Со имеет ядерный спин I = 7/2, поэтому спектр ЯКР состоит из трех линий.

Соединение Na_{0.7}CoO₂ было изучено методом ЯМР [5]. По спектрам ЯМР ⁵⁹Co показано существование зарядового упорядочения. Однако сложность спектров ЯМР не позволила авторам определить структуру этого упорядочения. В частности, не удалось точно определить параметр асимметрии тензора ГЭП, хотя они выделяют в спектрах ЯМР пять сигналов ⁵⁹Co с различными квадрупольными расщеплениями и объединяют их в три группы по магнитным свойствам. Определенные в [5] квадрупольные частоты v_O для ⁵⁹Co сведены в таблицу 1.

Таблица 1

| Позиция | Cola | Colb | Co2a | Co2b | Co3 |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|------|
| <i>v</i> _Q (МГц) | 1.19(1) | 1.38(1) | 2.18(2) | 2.55(2) | <1.6 |

Нами были изучены спектры ЯКР соединения $Na_{0.7}CoO_2$. На рис. 2 приведены спектры, полученные импульсным методом при температуре 4.2 К в диапазоне частот 2.3 - 9.0 МГц. Нижняя граница частоты обусловлена техническими возможностями использованного спектрометра. Фурье-образы сигналов спинового эха, измеренного с постоянным по частоте шагом, были объединены в единый спектр. В спектре наблюдаются 7 интенсивных линий, однако принудительное насыщение сигнала позволяет выделить еще две линии малой интенсивности (см. рис. 2).



Рис. 2. Спектр ЯКР ⁵⁹Со в соединении Na_{0.7}CoO₂; на врезке показаны линии 3 и 4 при насыщении и без него.

В таблице 2 приведено время продольной (спин-решеточной) и поперечной ядерной релаксации, измеренное на различных линиях:

Таблица 2

| № линии | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------|---------|--------|---------|----------|-------|----------|----------|
| <i>T</i> ₁ , мс | 2.31(1) | | 2,56(9) | 4,79(14) | | 0,132(3) | 0,116(2) |
| <i>T</i> ₂ , мкс | 324(2) | 348(1) | 352(3) | 347(4) | 21(1) | 74(1) | 60(1) |

Согласно [5], средняя валентность Co1 равна 3, Co2 – 3.3, Co3 – 3.7; следовательно, Co1 является немагнитным ионом и должен характеризоваться длинными временами релаксации. Co3 – самый "магнитный" из трех, и времена релаксации для него должны быть самыми короткими. Видимо, по этой причине сигнал ЯКР Co3 в спектре не наблюдается. Данные таблицы 2 позволяют предположить, что линии 6 и 7 соответствуют переходам $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ Co2a и Co2b, соответственно. Четыре наблюдаемые интенсивные низкочастотные линии 1, 2, 3 и 4 обладают значительно более длинными временами релаксации, что указывает на принадлежность этих линий ионам Co1a и Co1b. Малоинтенсивные быстрорелаксирующие линии 3', 4' и 5 соответствуют низкочастотным переходам Co2a и Co2b. На рис. 3 приведена теоретическая зависимость частот ЯКР разрешенных перехо-



Рис. 3. Частоты ЯКР для *I*=7/2.

дов ядерного спина 7/2 от величины параметра асимметрии ГЭП. Сравнение рассчитанных частот переходов с измеренными позволяет определить параметры квадрупольного гамильтониана для различных позиций ионов кобальта в соединении Na_{0.7}CoO₂. Результаты анализа сведены в таблице 3. Заметим, что в данном случае из спектров ЯКР удается определить квадрупольные частоты и параметр асимметрии с точностью, на порядок большей, чем из спектров ЯМР.

Полученные данные позволяют перейти к моделированию структуры зарядового упорядочения в соединении Na_{0.7}CoO₂.

| T ~ | 2 |
|---------|------------|
| Гаопина | - 1 |
| тиолици | 2 |

| | Частота лини | ии ЯКР для разл ходов, МГц | <i>v_Q</i> , МГц | η | |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------|
| | $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ | $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ | $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ | | |
| Cola | - | 2.395(1) | 3.592(1) | 1.197(1) | 0 |
| Colb | - | 2.794(1) | 4.191(1) | 1.397(2) | 0 |
| Co2a | - | 4.164(2) | 6.476(1) | 2.183(2) | 0.335(2) |
| Co2b | 3.527(3) | 4.832(2) | 7.535(1) | 2.545(2) | 0.359(2) |

- [1] M.L. Foo et al., Phys. Rev. Lett. 92, 247001 (2004)
- [2] I. Terasaki, Y.Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997)
- [3] K. Takada *et al.*, Nature (London) **422**, 53 (2003)
- [4] J.D.Jorgensen et al., cond-mat/0307627 (2005)
- [5] I.R. Mukhamedshin et al., cond-mat/0505380 (2005)

Эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик в системе Fe/In/Fe

Р.И. Салихов

Казанский государственный университет, 420008, ул. Кремлевская 18, г. Казань, Россия e-mail: rus-post@mail.ru

В последнее время эффект близости между сверхпроводником и ферромагнетиком (эффект близости С/Ф) активно исследуется. Это связано с возможным применением этого эффекта при разработке элементной базы для спинтроники, а также с перспективой обнаружения новых интересных физических явлений в этой области. Хорошо известно, что обменное поле ферромагнетика оказывает разрушительное действие на куперовские пары, сформированные электронами с противоположно направленными спинами. Куперовские пары проникают на конечную глубину в ферромагнетик, при этом амплитуда парной волновой функции осциллирует в нем. Проникновение куперовских пар в элементные ферромагнетики (Fe, Co и Ni) и осцилляции амплитуды парных волновых функций в них происходят на масштабах в несколько атомных слоев. Как следствие этого в С/Ф системах температура сверхпроводящего перехода T_C оказывается подавленной и демонстрирует осциллирующее поведение в зависимости от толщины Ф-слоя (см, например, обзор [3]). В сэндвичах Ф/С/Ф, как было показано Тагировым [4], эффект разрушения пар (степень подавления T_C) может контролироваться взаимной ориентацией намагниченностей Ф-слоев (эффект спинового клапана для сверхпроводящего тока). Это обусловлено тем, что куперовские пары «чувствуют» среднее обменное поле, которое оказывается меньшим для антипараллельной конфигурации намагниченностей Ф-слоев по сравнению с параллельной. Для создания спинового клапана на этом принципе желательно было найти пару материалов, в которых наблюдалось бы «возвратное» поведение Т_С при изменении толщины Ф-слоя. Это явление заключается в том, что с увеличением толщины Ф-слоя T_C сначала уменьшается до нуля, а затем при большей толщине Ф-слоя сверхпроводимость появляется вновь; Т_С увеличивается и насыщается при больших толщинах Ф-слоя. Гарифуллиным и др. [5] было обнаружено явление «возвратной» сверхпроводимости для пленок Ф/С/Ф. В системе Fe/V/Fe с увеличением толщины слоев Fe вначале наблюдалось полное исчезновение сверхпроводимости в широком интервале толщин железа с последующим ее восстановлением при больших толщинах железа. Для эффективной работы спинового клапана, предложенного Тагировым, необходимо, чтобы толщина С-слоя d_s была порядка или меньше сверхпроводящей длины когерентности ξ_S . Наши же исследования системы Fe/V/Fe показывают, что сверхпроводимость исчезает уже при $d_S < 3\xi_S$. Таким образом, необходимо было найти систему $\Phi/C/\Phi$, в которой сверхпроводимость сохранялась бы при толщине сверхпроводника порядка ξ_S . Одной из таких систем могла бы явиться система Fe/In/Fe вследствие возможности достижения для слоев индия больших значений ξ_S . Целью данной работы явилось исследование эффекта близости в тонкопленочной слоистой системе Fe/In/Fe.

Образцы Fe/In/Fe были выращены на монокристаллических подложках из MgO (001) в высоковакуумной системе с базовым давлением 2x10⁻⁶ мбар путем термического испарения. Испарение индия осуществлялось из тигля, изготовленного из Al₂O₃. Испарение железа производилось с помощью электронной пушки из охлаждаемого водой медного тигля. Предварительно все подложки промывались в пропаноле высокой очистки в ультразвуковой ванне. Для получения серии образцов с различными толщинами слоев железа использовалось «косое» напыление. При этом держатель подложек располагался таким образом по отношению к тиглю, чтобы обеспечить максимальный естественный градиент толщины слоя Fe. Скорость роста индия, равная 60 Å/c, была выбрана как оптимальная для всех образцов. Железо выращивалось со скоростью 0.9 Å/c. Скорость роста индия и железа измерялась при помощи кварцевого резонатора.

На всех образцах были проведены магнитные измерения при помощи СКВИДмагнитометра при T=20 К. Парамагнитный вклад в намагниченность от подложек, обусловленный неконтролируемыми магнитными примесями, вычитался ИЗ измеренного значения намагниченности. Полевая зависимость этого вклада находилась путем линейной экстраполяции намагниченности из области высоких магнитных полей, в которых насыщение намагниченности слоев железа уже было достигнуто. Для всех образцов полученные петли гестерезиса имели типичную для пленок железа квазипрямоугольную форму. Коэрцитивная сила не превышала 50 Э. Предполагая, что удельная намагниченность насыщения не зависит от d_{Fe} , как это следует из результатов наших исследований системы V/Fe [5], мы уточнили толщину ферромагнитных слоев железа в образцах. Полученные толщины слоев железа использованы при построении зависимостей $T_C(d_{Fe})$.

Температура сверхпроводящего перехода T_C измерялась по изменению электросопротивления на постоянном токе по стандартной четырехконтактной методике а также изменению магнитной восприимчивости на переменном токе (Рис. 1). Отношение

88



Рис.1. Изменение магнитной восприимчивости при сверхпроводящем переходе трехслойных систем Fe/In/Fe с $d_{In} = 2500$ Å (закрашенные кружки), $d_{In} = 1900$ Å (не закрашенные кружки).

Рис.2. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от толщины слоя индия в образцах при $d_{Fe}=50$ Å.

электросопротивления при комнатной температуре *R*(300K) остаточному к электросопротивлению R_0 вблизи температуры сверхпроводящего перехода $RRR=R(300K)/R_0$ для всех исследованных нами образцов оказалось порядка 10. Зная величину фононного вклада в удельное электросопротивление для индия $\rho_{phon}(300 \text{K}) = 8.2$ μΩ см, мы нашли остаточное удельное электросопротивление ρ₀=0.9 μΩ см. Следуя работе Лазар и др. [6], из соотношений Пиппарда [7]

$$\rho_0 = \frac{12\pi^3\hbar}{e^2 S < l>}, \qquad \gamma = \frac{k_B^2 S}{12\pi\hbar < v_F>}$$
(1)

мы установили связь между длиной свободного пробега электронов проводимости l и остаточным электросопротивлением индия. Здесь γ — коэффициент удельной электронной теплоемкости, v_F — скорость Ферми электронов проводимости, S — площадь поверхности Ферми, а скобки означают усреднение по поверхности Ферми. Комбинируя соотношения (1), получаем

$$\rho_0 < l >= \left(\frac{\pi k_B}{e}\right) \left(\frac{1}{\gamma < v_F > }\right). \tag{2}$$

Это соотношение позволяет оценить $\rho_0 < l >$, зная коэффициент удельной электронной теплоемкости γ и значение фермиевской скорости v_F . Используя справочные значения этих величин для индия, получаем

$$\rho_0 < l >= 4.05 \times 10^{-6} \,\mu\Omega \,\mathrm{cm}^2, \tag{3}$$

что для наших образцов дает l = 400 Å. Используя сверхпроводящую длину когерентности Бардина-Купера-Шриффера для индия $\xi_0 = 7000$ Å и оцененную нами длину свободного пробега l, мы вычислили сверхпроводящую длину когерентности $\xi_s = \sqrt{\xi_0 l/3.4} = 900$ Å для слоев In в наших образцах. Это значение длины когерентности было использовано при теоретических расчетах зависимостей $T_C(d_{Fe})$ и $T_C(d_{Cr})$.

Зависимость $T_C(d_{ln})$ для серии образцов с фиксированными значениями толщин слоев железа d_{Fe} =50 Å показана на Рис. 2. Поскольку глубина проникновения куперовских пар в слой железа $\xi_1 \le 10$ Å [11], слой Fe с толщиной порядка 50 Å. Как видно из рисунка, в области значений $d_{ln} > 2000$ Å температура сверхпроводящего перехода T_C медленно уменьшается с уменьшением d_{ln} . С дальнейшим уменьшением толщины слоев индия T_C уменьшается со значительно большей скоростью, чем до 2000 Å.

При исследовании зависимости $T_C(d_{Fe})$ при фиксированном значении $d_{In}=2200$ Å обнаружено резкое немонотонное уменьшение T_C с увеличением d_{Fe}

Как видно из рис.2, в исследованной нами системе при больших толщинах железа $(d_{Fe} = 50 \text{ Å})$ сверхпроводимость исчезает при $d_{In} \sim 2000 \text{ Å}$ или $d_{In} \sim 2 \zeta_S$. Данный результат позволяет надеяться, что при меньших толщинах железа сверхпроводимость удастся сохранить до $d_{In} \sim \zeta_S$, что, как было отмечено выше, необходимо для эффективной работы спинового клапана для сверхпроводящего тока.

- Garifullin I.A., Tikhonov D.A., Garifyanov N.N., Fattakhov M.Z., Tagirov L.R., Theis-Bröhl K., Westerholt K., Zabel H.: Phys.Rev.B 70, 054505 (1-5) (2004).
- [2] Гарифуллин И.А., Тихонов Д.А., Гарифьянов Н.Н., Фаттахов М.З., Тагиров Л.Р., Тейз-Брель К., Вестерхольт К., Цабель Х.: Письма в ЖЭТФ, 80, 50-54 (2004).
- [3] Garifullin I.A.: J.Mag.Mag.Mat. 240, 571-576 (2002).
- [4] Tagirov L.R.: Phys.Rev.Lett. 83, 2058-2061 (1999).
- [5] Garifullin I.A., Tikhonov D.A., Garifyanov N.N., Lazar L., Goryunov Yu.V., Khlebnikov S.Ya., Tagirov L.R., Westerholt K., and Zabel H.: Phys. Rev. B 66, 020505(R) (1-4) (2002).
- [6] Lazar L., Westerholt K., Zabel H., Tagirov L.R., Goryunov Yu.V., Garif'yanov N.N., and Garifullin I.A.: Phys. Rev. B 61, 3711-3721 (2000).
- [7] Pippard A.B., Rep. Prog. Phys. 23, 176-187 (1960).

Расчет штарковской структуры иона Pr³⁺ в кристалле ванфлековского парамагнетика PrF₃ в сильных магнитных полях

Д.С. Ирисов, М.П. Родионова, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров

Казанский государственный университет, Казань, 420008, Кремлевская, 18 e-mail: kajum@inbox.ru

Введение

Предложение об использовании диэлектрических ван-флековских парамагнетиков для динамической поляризации ядер жидкого ³Не было высказано в работе [1]. В предыдущих наших работах изучалась возможность использования для динамической поляризации ядер жидкого ³Не диэлектрического ван-флековского парамагнетика PrF₃. Также изучалась возможность наличия кросс-релаксационной магнитной связи в системе «ван-флековский парамагнетик PrF₃ – жидкий ³Не» как между ядрами ³Не и ¹⁴¹Pr через поверхность раздела твердой и жидкой фаз, так и внутри кристалла между ядрами ¹⁴¹Pr и ¹⁹F [2]. Подобная связь между ядрами ¹⁴¹Pr и ¹⁹F была довольно хорошо изучена при помощи методов оптической накачки [3].

В работе [4] были высказаны идеи получения высоко поляризованных ядерных систем при помощи ван-флековских парамагнетиков в сильных магнитных полях.

В данной работе была рассчитана штарковская структура иона Pr^{3+} в кристалле ван-флековского парамагнетика PrF_3 . А также поведение уровней энергии штарковской структуры в сильных внешних магнитных полях.

Штарковская структура иона Pr³⁺ в кристалле PrF₃

Кристалл $\Pr F_3$ относится к пространственной группе симметрии C_{6V}^3 (P6₃cm). Точечная группа симметрии иона $\Pr^{3+} - C_s$. Ближайшее окружение \Pr^{3+} образуют 11 ионов F⁻, расположенных на расстояниях от 2.56 Å до 3.13 Å. Элементарная ячейка содержит 6 формульных единиц.

Согласно правилу Гунда, основным для редкоземельного иона Pr^{3+} является мультиплет ${}^{3}H_{4}$ (*J*=4, *S*=1, *L*=5). Ближайшие мультиплеты ${}^{3}H_{5}$ и ${}^{3}H_{6}$ отделены от основного интервалами 2360 и 4536 см⁻¹ соответственно [3]. Гамильтониан кристаллического поля в случае симметрии иона C₂ записывается в виде:

$$H_{cr} = B_0^2 C_0^2 + B_2^2 C_2^2 + B_0^4 C_0^4 + B_2^4 C_2^4 + iB_{-2}^4 C_{-2}^4 + B_4^4 C_4^4 + iB_{-4}^4 C_{-4}^4 + B_0^6 C_0^6 + B_2^6 C_2^6 + iB_{-2}^6 C_{-2}^6 + B_4^6 C_4^6 + iB_{-4}^6 C_{-6}^6 + iB_{-6}^6 C_{-6}^6$$
(1)

или, переходя в операторам-эквивалентам

$$\begin{split} H_{cr} &= \alpha \bigg(\frac{B_0^2}{N_{20}} O_2^0 + \frac{B_2^2}{N_{22}} O_2^2 \bigg) + \beta \bigg(\frac{B_0^4}{N_{40}} O_4^0 + \frac{1}{N_{42}} \Big(B_2^4 O_4^2 + i B_{-2}^4 \Omega_4^{-2} \Big) + \frac{1}{N_{44}} \Big(B_4^4 O_4^4 + i B_{-4}^4 \Omega_4^{-4} \Big) \bigg) + \\ &+ \gamma \bigg(\frac{B_0^6}{N_{60}} O_6^0 + \frac{1}{N_{62}} \Big(B_2^6 O_6^2 + i B_{-2}^6 \Omega_6^{-2} \Big) + \frac{1}{N_{64}} \Big(B_4^6 O_6^4 + i B_{-4}^6 \Omega_6^{-4} \Big) + \frac{1}{N_{66}} \Big(B_6^6 O_6^6 + i B_{-6}^6 \Omega_6^{-6} \Big) \bigg) \end{split}$$

$$(2)$$

где α, β, γ — коэффициенты Стивенса, O_k^q , Ω_k^q — операторы-эквиваленты, N_{kq} — переводные множители для тензорных операторов C_q^k .

Для иона Pr^{3+} коэффициенты Стивенса и матричные элементы операторовэквивалентов протабулированы в [5], значения переходных множителей для матричных элементов тензорных операторов C_q^k к матричным элементам операторов-эквивалентов определены в [6]. Параметры кристаллического поля B_q^k приведены в [7,8].

Матрица гамильтониана кристаллического поля в пределах нижнего мультиплета ${}^{3}H_{4}$ должна иметь размеры 9×9, т.к. J = 4. Однако, вследствие комплексности, она расширяется до вещественной матрицы размером 18×18. Матрица была приведена к блочно-диагональному виду. Для диагонализации матрицы гамильтониана и нахождения соответствующих волновых функций была составлена программа с помощью программного математического пакета *Matlab 6.5 for Windows*. Составленная программа также проводила вычисления матричных элементов операторов-эквивалентов O_{k}^{q} и Ω_{k}^{q} . Рассчитанные таким образом уровни энергии иона \Pr^{3+} в отсутствии внешнего магнитного поля приведены в таблице 1.

Из таблицы видно, что под действием кристаллического электрического поля основной мультиплет расщепляется на 9 синглетов.

Таблица 1

| Е, см ⁻¹ | 0 | 71,7 | 99,2 | 127,8 | 227,7 | 266,9 | 387,1 | 507,7 | 522,7 |
|---------------------|---|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Поведение штарковской структуры иона Pr³⁺ в сильном магнитном поле

В сильных магнитных полях зеемановская энергия по величине становится сравнимой с расстояниями между энергетическими уровнями штарковской структуры. Такие магнитные поля могут изменять штарковскую структуру иона и вызывать перемешивание волновых функций в пределах одного мультиплета, что может привести к очень интересным эффектам [4].

Если пренебречь ядерным зеемановским и сверхтонким взаимодействием, то во внешнем магнитном поле можно записать гамильтониан иона Pr^{3+} в PrF_3 как сумму гамильтониана кристаллического поля H_{cr} и гамильтониана зеемановского взаимодействия электронной оболочки иона H_z с внешним магнитным полем \overline{H}_0 :

$$H = H_{cr} + H_{z} \tag{3}$$

$$H_z = g_J \mu_B \overline{H}_0 \overline{J} , \qquad (4)$$

где g_J – фактор Ланде, а μ_B – магнетон Бора.

Были найдены собственные значения энергий путем численной диагонализации матрицы гамильтониана аналогично расчетам проделанным при отсутствии внешнего магнитного поля. Составленная для диагонализации программа позволяла рассматривать любые величины и направления внешнего магнитного поля. Из полученной зависимости видно, что сильные магнитные поля приводят к изменению интервалов между энергетическими уровнями.

В дальнейшем, по результатам данной работы можно определить много важных характеристик кристалла PrF₃. Таких, например, как температурные и полевые зависимости намагниченности кристалла PrF₃.

Данная работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра КГУ REC-007 (BRHE) и РФФИ (грант № 04-02-16800).

- [1] М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, Письма в ЖЭТФ, 61, 652, (1995)
- [2] K.R. Safiullin, A.N. Yudin, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, I.N. Kurkin, VIII International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", 15-19 August 2004, Kazan, p. 80
- [3] M. Lukac, F.W. Otto, and E.L. Hahn, Phys. Rev. A, 39, 1123, (1989)
- [4] M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, Low Temp Phys, 28, 147, (2002)
- [5] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев «Электронный парамагнитный резонанс» М., «Наука», 1972
- [6] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова «Спектры люминесценции европия» М., «Наука», 1974
- [7] Y.Y. Yeung, M.F. Reid, Journal of the Less Common Metals, 148, 213, (1989)
- [8] C.A. Morrison and R.P. Leavitt, J. Chem. Phys., 71, 2366, (1979)

Экспериментальное ЭПР исследование магнитных и релаксационных свойств нового металлокомплекса 1,2,4-триазина

<u>Д.В. Стариченко¹</u>, Ю.Н. Швачко¹, Д. В. Бухвалов¹, В.В.Устинов¹ Г.Г. Александров², А.М. Прохоров³, Д.Н. Кожевников³, В.Л. Русинов³, О.Н. Чупахин³

¹⁾ИФМ УрО РАН, 620219, Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия.
 ²⁾ИОНХ УрО РАН, 119991, Ленинский проспект 31, Москва, Россия.
 ³⁾ИОС УрО РАН, 620219, Софьи Ковалевской 20, Екатеринбург, Россия.

e-mail: starichenko@imp.uran.ru

Создание новых магнитоактивных органических материалов предполагает интенсивный поиск перспективных молекулярных структур, дизайн, синтез и фундаментальные исследования новых соединений. Одним из многообещающих классов таких систем являются металлокомплексы с многоцентровыми O, N, S – лигандами [1]. Исследуемый в работе комплекс меди с 3-(2-пиридил)-5-трифтоацетилметил-6-фенил-4,5дигидро-1,2,4-триазином (L) в качестве лиганда [(L)₂Cu₂Cl₂(H₂O)] является модельной системой для реализации различных высокоспиновых молекулярных блоков с переходными и редкоземельными металлами.



Кристаллическая структура $[(L)_2Cu_2Cl_2(H_2O)]$ представлена на рис. 1. Данные РСА указывают на эффекты димеризации. Расстояние между двумя ионами Cu (**Cu1**, **Cu1a**) в димере составляет 4,5 Å. Каждый ион Cu²⁺ находится в плоско-квадратном окружении 2N, Cl, и O атомов. Кроме того, существует координация меди атомами Cl и O соседних лигандов. В системе двух неэквивалентных мономеров можно предполагать существование магнитных

взаимодействий.

Спектры ЭПР комплексов меди [(L)₂Cu₂Cl₂(H₂O)] получены в области температур 100-350 К на стандартном гомодинном спектрометре ЭПР ERS-231 в Х-диапазоне с прямоугольным резонатором TE_{102} . Исследовались поликристаллы, отдельный моно-кристалл и тонкодисперсный порошок.

Спектры ЭПР для поликристалла представляют собой суперпозицию линий, соответствующих кристаллитам с различными ориентациями. На отдельном монокристалле ~0,3x0,3x0,2 мм³ получены угловые зависимости g-фактора, g(Θ), и ширины линии, $\Delta B(\Theta)$. Характер зависимости и главные значения g₁=2,054(5), g₁=2,151(5) типичны для комплексов меди с плоско-квадратной конфигурацией хелатного узла [2]. ЭПР параметры характерны для локализованных моментов S=1/2, Cu²⁺ (3d⁹) с неразрешенной СТС. Можно заключить, что сигналы от неэквивалентных **Cu1** и **Cu1a** не разрешаются.

В процессе измерений АС-восприимчивости с исходным поликристаллическим образцом произошла взрывная трансформация, в результате чего образовался тонкодисперсный порошок. Физика данного структурного превращения в работе не обсуждается. Вместе с тем анализируются ЭПР свойства порошка. На рис. 2 показаны зависимости $\Delta B(T)$ для исходного монокристалла (Δ , Θ =45⁰) и порошка (\Box). Соответствующее температурное поведение обратной интегральной интенсивности (метод Шумахера-Сликтера), $\Gamma^1(T)$, показано на рис. 3. Оба эксперимента хорошо описываются зависимостью Кюри типа с С≈6·10⁴ сm³K/g и удовлетворительно согласуются со СКВИД измерениями.



Поскольку метод Шумахера-Сликтера не является высокоточным, мы не делаем вывода о характере структурных изменений. Однако, поскольку значения и диапазон изменений g-фактора не изменяются можно утверждать, что исходный металлокомплекс не разрушается, а разрушается лишь структура димерных стопок.

В спектре порошка можно выделить два сигнала с ΔВ(300 K)=53 Гс и 130 Гс. На рис. 4 представлена зависимость ΔВ(Θ) для монокристалла [(L)₂Cu₂Cl₂(H₂O)] при



 $\Delta B(\Theta)$ оказались сдвинутыми на ~10⁰ относительно главных осей д⊥ и д_∥. Разумно полагать, что узкая и широкая компоненты в спектре порошка также соответствуют экстремумам угловой зависимости. Причем диапазон изменения $\Delta B_{\parallel}/\Delta B_{\perp}=2,6$ одинаков для обоих образцов. 180 Вместе с тем, после разрушения стопок общая

ширина линиивозрастает в 3,47 раза. Таким образом, можно предполагать ~70% сужение линии ЭПР Cu^{2+} в [(L)₂Cu₂Cl₂(H₂O)] за счет стокинг эффекта. По-видимому, исходная структура является метастабильной и в результате совместного воздействия радиочастотного и сильного постоянного магнитных полей при низкой температуре в кристаллах [(L)₂Cu₂Cl₂(H₂O)] происходит необратимое разрушение стопок.

Отметим отсутствие компонент сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядерным спиновым моментом (4 линии, соответствующие $m_1 = \pm 3/2, \pm 1/2$) как интересную особенность спектра ЭПР. Несмотря на то, что наши данные по магнитной восприимчивости и численные расчеты указывают на отсутствие заметного спинового обмена между соседними ионами Cu^{2+} , усреднение СТС в одну обменно-суженую линию все же происходит. Между тем даже диполь-дипольные взаимодействия в медной подсистеме должны быть ослаблены из-за увеличенных расстояний 4,50 Å (димер) и 5,41 Å (между димерами), что существенно больше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2,7 Å). Расчеты электронной структуры по методу LSDA+U указывают на значительную поляризацию лиганда за счет стягивания электронной плотности с 2p-орбиталей O, N и даже F (трифторацетильной группы) на 3d-орбитали Сu, так что эффективный совокупный момент на лиганде может достигать 0,5 µь. Разумно предположить, что данный процесс обусловлен взаимодействием между атомом меди Cu1 и π-системой 1,2,4-триазинового цикла соседнего лиганда. Таким образом, именно эффект стокинга ответственен за более эффективное перемешивание d- и p- состояний. Соответственно, становятся понятными различие эффективных магнитных моментов в димере 0.52 µ₅ и 0.71 µ₅ и усреднение СТС в спектрах ЭПР. Интересно отметить, что в случае, когда ширина линии

Т≈300 К. Диапазон изменения ΔВ(Θ) составил 15÷40 Гс. Экстремумы зависимости

ЭПР обусловлена взаимодействием меди с 1,2,4-триазиновым циклом соседнего лиганда ее угловая зависимость будет определяться направляющими косинусами в системе координат XYZ' связанной с осью Z' вдоль наиболее вероятного направления Cu1-N3a. В то же время угловая зависимость g-фактора предполагает систему координат, связанную с квадратной геометрией координирующих атомов собственного лиганда. Таким образом, в угловых зависимостях ширины линии ЭПР и g-фактора можно ожидать сдвига на величину угла наклона соседнего триазинового цикла по отношению к хелатной плоскости собственного лиганда. Действительно, угловые зависимости в окрестности Θ =90⁰ оказываются сдвинутыми на угол ~10⁰, причем минимальная ширина линии может соответствовать конфигурации B₀⊥Z', когда релаксация на соседний лиганд наименее эффективна.

Следует также отметить, что вследствие эффекта поляризации ионом **Cu1** триазинового кольца, входящего в лиганд **Cu1a**, стягивание зарядовой плотности с 2p- на 3dорбитали происходит преимущественно на узле **Cu1**. В отношении узла **Cu1a** этот механизм не реализуется. Для ионов этого типа влияние будут оказывать только более слабые поляризационные эффекты в собственном хелатном окружении (**N3a**). Таким образом, ионы металлов, входящие в димер, существенно не эквивалентны. Уменьшение величины магнитного момента 29% и 48% в наших расчетах подтверждает более эффективную гибридизацию d-состояний одного из атомов димера. Виртуальный численный эксперимент по раздвижке димера демонстрирует исчезновение поляризационных эффектов.

В работе экспериментально обнаружен и численно объяснен внутристопочный поляризационный эффект между *п*-состояниями 1,2,4-триазина и d-состояниями металла. Ожидается усиление магнитоактивных свойств при введении переходных и редкоземельных магнитных ионов. В этой связи металлокомплексы 1,2,4-триазина представляют значительный интерес для создания новых магнитоактивных материалов.

Работа выполнена в рамках программы РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», проект «Синтез и исследование магнитных и электронных свойств новых молекулярных магнетиков на основе металлокомплексов с О-, N-, S-лигандами».

- [1] A.E. Malkov, I.G. Fomina, A.A. Sidorov et al., Journ. Molec. Struct. 656, 207 (2003)
- [2] V.K. Voronkova, M.M. Zaripov, V.A. Kogan, Yu.V. Yablokov, Phys. Stat. Solidi (b) 55 No.2, 747 (1973)

Мини спектрометр для резонансных исследований электронных поверхностных состояний металлов и полупроводников

Б.П. Смоляков, М.А.Тамбовский

Энергетический университет, г. Казань, Россия

В настоящее время наиболее распространенными методами исследования электронных поверхностных состояний твердых тел являются дифракция низкоэнергетических электронов и угловая фотоэлектронная (прямая и обратная) спектроскопия. Однако, эти методы не позволяют определять времена фазовой релаксации и времена жизни электронов на поверхностных уровнях, т.е. исследовать динамические характеристики электронных поверхностных состояний. Основные механизмы релаксационных процессов для электронов на подповерхностных уровнях это столкновения с решеткой, а для надповерхностных уровней — столкновения с молекулами газа. В последнем случае время релаксации удалось значительно увеличить, создав над поверхностью исследуемого образца высокий вакуум. Это позволило наблюдать на электронных поверхностных состояниях металлов и полупроводников циклотронную индукцию — свойство вакуумированных образцов металлов и полупроводников генерировать электромагнитный отклик при помещении их в постоянное магнитное поле и облучении электромагнитными импульсами сверх высокой частоты (СВЧ). Явление резонансной циклотронной индукции, впервые обнаруженное в Казанском физико-техническом институте [1, 2], положено в основу работы описываемого спектрометра. Физическая модель явления основывается на принятой в настоящее время теории поверхностных энергетических уровней. Структура таких уровней описывается с помощью теоретических моделей двумерных почти свободных электронов. По существующим представлениям часть поверхностных энергетических уровней твердых тел является в невозбужденном состоянии заполненными, а часть заселяется только при возбуждении. Основной особенностью электронов в рассматриваемых поверхностных состояниях является почти свободный характер их движения в плоскости поверхности. Это свойство электронов определяет принципиальную возможность наблюдения на них циклотронного резонанса и резонансной циклотронной индукции. Проведенные эксперименты показали возможность наблюдения циклотронного резонанса и циклотронной индукции на данном уровне, если: 1) населенность уровня достаточна для возбуждения сигнала с мощностью, превышающей пороговую чувствительность приемного устройства; 2) время

98

жизни электрона на данном уровне превышает период циклотронного движения электрона; 3) для наблюдения циклотронной индукции существенным является также условие достаточно длительного времени столкновительной релаксации по сравнению с временем парализации приемного устройства. Для электронов на поверхностных уровнях, локализованных внутри поверхностного слоя (подповерхностные уровни) это время определяется в основном столкновениями электронов с решеткой. Для электронов, локализованных над поверхностью (надповерхностные уровни) — столкновениями с молекулами газа. На рисунке схематически изображена структура поверхностных энергетических уровней электронов на границе образец – вакуум с указанием их локализации относительно поверхности образца.



а) E_{ϕ} — уровень Ферми электронов образца; E_0 — вакуумный уровень, соответствующий свободному электрону; $E_{1,2}$ — надповерхностные уровни; E_3 — подповерхностный уровень; ω_{ui} – циклотронная частота электронов на уровне i.

б) Области значений энергии, при которых электроны локализованы: О — в образце, ВО
 — частично в вакууме и частично в образце, В – в вакууме.

в) Схема приповерхностной области, в которой локализованы поверхностные электроны: П — последняя плоскость атомов, В — вакуум, О — объем образца.

Действие резонансного СВЧ поля на электроны, находящиеся на поверхностном уровне, приводит к созданию когерентности в их циклотронном движении, что проявляется в виде сигнала индукции — излучения образцом спадающего по амплитуде СВЧ отклика с той же частотой, что и частота заполнения возбуждающего СВЧ импульса. По мере повышения мощности СВЧ импульсов происходит последовательное заселение все более высокоэнергетических поверхностных уровней. Когда энергия, сообщаемая электронам, достигает работы выхода, т.е. происходит удаление электрона в вакуум, циклотронная частота, на которой наблюдается индукция, соответствует частоте свободных электронов ω_ц. Для возбуждения индукции вакуумированные образцы помещались в максимум электрической компоненты объемного резонатора и подвергались воздействию СВЧ импульсов с частотой заполнения 9380 МГц. Величина постоянного магнитного поля выбиралась такой, чтобы частота заполнения СВЧ импульсов совпадала с циклотронной частотой электронов на поверхностных уровнях. После СВЧ импульсов исследуемый образец генерировал сигнал циклотронной индукции на той же частоте, что и частота заполнения возбуждающих СВЧ импульсов. Однако, спад сигнала циклотронной индукции характеризует лишь время фазовой когерентности электронов. В данном спектрометре применена разработанная нами экспериментальная методика определения времени жизни электронных поверхностных состояний [3], основанная на поглощении СВЧ импульса той же частоты, что и возбуждающий, но на несколько порядков ниже по мощности. Для этого в исследуемом образце возбуждалась циклотронная индукция. Сразу после окончания индукции в резонатор с образцом подавался СВЧ импульс малой мощности. При прохождении постоянным магнитным полем значения, при котором возникала индукция, наблюдалось резонансное поглощение слабого СВЧ импульса. С увеличением временного интервала между окончанием спада индукции и слабым СВЧ импульсом, его поглощение убывало. По зависимости амплитуды слабого СВЧ импульса от временного интервала определялось время жизни электронных поверхностных состояний. Кроме того, это явилось подтверждением незаселенности поверхностных уровней в отсутствии внешнего возбуждения. Конструктивно спектрометр выполнен в виде двух блоков с автономным питанием: импульсный СВЧ генератор с программирующим устройством импульсных последовательностей и приемно-регистрирующее устройство с коэффициентом шума 3 Дб. В качестве магнита использована компактная магнитная система от пакетированной лампы бегущей волны. Перестройка магнитного поля производилась путем изменения расстояния между полюсными наконечниками. Точная установка резонансного значения поля, а также свипирование поля при записи линий поглощения производилась с помощью подстроечных катушек. Исследуемые образцы помещались в пучность электрической компоненты СВЧ поля объемного резонатора. Возбуждение циклотронной индукции производилось магнетронным генератором СВЧ импульсов с фиксированной частотой заполнения 9380 МГц. Минимальная длительность СВЧ импульсов составляла 40 нсек. с максимальной импульсной мощностью до 3 кВт. Частота повторения СВЧ импульсов могла меняться от разового запуска до 2 кГц. Наблюдение сигналов циклотронной индукции производилось приемным устройством с чувствительностью 10⁻¹³ Вт. и регулируемой полосой пропускания от 10 до 100 МГц. Огибающая сигнала индукции наблюдалась на экране скоростного осциллографа. Также имелась возможность записи зависимости интенсивности индукции от постоянного магнитного поля. Для исследования резонансного поглощения слабых СВЧ импульсов на возбужденных надповерхностных уровнях в спектрометре предусмотрен перестраиваемый (9380 ± 90 МГц.) магнетронный генератор с импульсной мощностью от 0,1 Вт до 10 Вт и регулируемой длительностью от 0,1 до 10 мксек.

- [1] Смоляков Б.П., Хаймович Е.П. ЖЭТФ, Письма. Т. 37, 95 (1983).
- [2] Смоляков Б.П., Соловаров Н.К. ЖЭТФ. Т. 93, 1039 (1987).
- [3] Smolyakov B.P., Tambovskiy M.A. Determination of dynamic parameters of electronic superficial conditions of metals and semiconductors // Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena. Kazan. 2004. Abstracts. – p.132.

Исследование карбиноидных пленок методом ЭПР

Л.А. Песин¹⁾, <u>Н.А. Хайруллина¹⁾</u>, С.Е. Евсюков²⁾, Ю.Н. Швачко³⁾, А.А. Федий⁴⁾

¹⁾Челябинский Государственный Педагогический Университет, 454080, пр. Ленина, 69, Челябинск, Россия

²⁾instrAction GmbH, Donnersbergweg 1, D-67059 Ludwigshafen, Germany

- ³⁾Институт физики металлов УрО РАН, 620219, ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, Россия
- ⁴⁾ Челябинский Государственный Университет, 454021, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, Россия

e-mail: po_nadu@cspu.ru

Исследование структуры и свойств карбина (одномерного углерода), карбиноидов (материалов, содержащих широкий ряд карбиноподобных структур и примесных атомов) и способов их получения является перспективным, поскольку в настоящее время увеличиваются возможности практического использования одномерных углеродных материалов во многих важнейших областях [1].

Химический метод синтеза карбиноидов обычно осуществляется дегидрогалогенированием галогенсодержащих полимеров при воздействии активной среды. Полнота протекания реакции в большой степени зависит от времени воздействия. Достоверно известно, что карбиноиды, получаемые химическим путём, при дальнейшем хранении стареют [2]. Наиболее существенная модификация структуры происходит в течение достаточно коротких промежутков времени сразу после синтеза [3, 4].

Два образца карбиноидов (далее образцы 1 и 2) были синтезированы путем химического дегидрогалогенирования из частично кристаллических пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) марки Kynar, любезно предоставленных фирмой Atofina (Франция). Образцы отличались продолжительностью взаимодействия с дегидрогалогенирующей средой — 1 и 24 часа, соответственно. Последняя состояла из смеси насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в соотношении 1:9.

Спектры ЭПР образцов 1 и 2 записывались в течение ~3000 минут с момента синтеза (из них первые 635 минут – непрерывно) с помощью спектрометра электронного парамагнитного резонанса ERS 231 с резонатором TE₁₀₂, частота клистрона — 9,3 ГГц. Для нормировки интенсивности поглощения и определения концентрации парамагнитных центров использовался спектр угольного пека. Образец, полученный по аналогичной методике, с временем синтеза 26 часов (далее образец 3) хранился в темноте при комнатной температуре в течение 4,3 месяца. Проведенные ранее исследования [4] показали, что в данных условиях заметные изменения в образце уже не происходят. Это позволило провести его измерения методом ЭПР-спектроскопии в диапазоне температур 103 – 423 К.

В исследуемых карбиноидных образцах был обнаружен сигнал ЭПР с gфактором, близким к g-фактору свободного электрона. Исходная пленка ПВДФ такого сигнала не дает [3, 4, 5]. Концентрация парамагнитных центров в образцах 1 и 2 сразу после синтеза составляет $2.7*10^{16}$ спин/г и $5.8*10^{17}$ спин/г, соответственно; для образца $3 - 3,2*10^{16}$ спин/г при комнатной температуре.

Спектры образцов 1 и 2 имеют как схожие черты, так и отличия, обусловленные различным содержанием в них углеродных цепочек, атомов фтора, водорода и кислорода. Построены зависимости интегральных интенсивностей, измеренных методом двойного интегрирования, для образцов 1 и 2 от времени, прошедшего с момента синтеза (рис. 1).



Рис. 1. а) Зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР образцов 1 и 2 от времени с момента синтеза (номер кривых совпадает с обозначением образца). б) те же зависимости, нормированные на величину интенсивности в начале измерения.

Сигнал тем интенсивнее, чем продолжительнее время синтеза образца, т.е. чем выше степень их карбонизации (рис. 1а). В процессе старения карбиноидов наблюдается модификация спектров ЭПР. Интенсивность сигнала уменьшается; с течением времени скорость ее уменьшения падает; для образца 2 спад происходит интенсивнее (рис. 1б). Кроме интенсивности меняется и форма сигнала (рис. 2). Полученные спектры состоят из нескольких составляющих (соответствующих разным типам парамагнитных центров), каждая из которых различным образом зависит от времени.



Рис. 2. Примеры спектров ЭПР образцов 1 (а) и 2 (б). Цифрами обозначено время, прошедшее с момента окончания синтеза.

Результаты, представленные на рис.1 и 2, позволяют предложить следующую модель модификации спектров ЭПР-поглощения не ранних стадиях старения карбиноидных пленок. Наблюдаемый методом ЭПР сигнал линии поглощения с g-фактором, близким к 2, обусловлен наличием в изучаемых образцах участков с сопряженной связью [6]. Сразу после синтеза в карбиноидах имеется большое количество двойных углерод-углеродных связей, которые возникают в местах отщепления фтора и водорода от углеродного скелета в процессе синтеза. Это состояние системы не является стабильным. Разрушение связей может осуществляться за счет окисления (присоединения кислорода воздуха и гидроксильных групп). Скорость этого эффекта тем выше, чем выше степень химической карбонизации. Действительно, чем больше время взаимодействия образца с дегидрогалогенирующей средой, тем больше удаляется атомов фтора и водорода, и, следовательно, тем больше вероятность взаимодействия частично карбонизованного слоя пленки с окислительными реагентами атмосферы.

На рисунке 3 приведена зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР образца 3 от обратной температуры.

В области высоких температур (373 – 423 К) зависимость качественно согласуется с законом Кюри. В интервале 103 – 373 К парамагнетизм возрастает, что, по-видимому, свидетельствует об антиферромагнетизме образца в данном диапазоне. Возможно, вещество образца 3 имеет несколько точек Нееля, о чем свидетельствует немонотонный характер температурной зависимости. На вставке к рисунку 3 приведены примеры спектров образца 3, полученные при разной температуре. Заметна и модификация формы спектров при изменении температуры. По форме спектр неоднородно уширен и содержит несколько линий, каждая из которых зависит от температуры по-разному.



Рис. 3. Зависимость нормированной интегральной интенсивности сигнала ЭПР образца 3 от обратной величины абсолютной температуры. На вставке — примеры спектров образца 3, полученные при разной температуре.

Таким образом, результаты исследования сигнала ЭПР показывают, что на ранних стадиях старения происходит существенная модификация карбиноидных пленок. Сходство зависимостей, полученных для образцов 1 и 2, свидетельствует о качественном подобии механизмов старения карбиноидов, несмотря на количественные различия, обусловленные условиями их синтеза. Особенности температурной зависимости ЭПР-поглощения в образце 3 могут свидетельствовать о наличии антиферромагнитного упорядочения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал 04-02-96052.

- [1] Heimann R.B. et al (Eds.). Carbyne and Carbynoid Structures. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999. 446 p.
- [2] Маргамов И. Г. и др. Журнал прикладной химии, т. 76, №1, 2003. С. 128-132
- [3] Хайруллина Н.А. и др. //Сборник тезисов Х Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов: В 2 т. Т.1, — Екатеринбург – Красноярск: издательство АСФ России, 2004. – С. 292-293.
- [4] Хайруллина Н.А. и др. //Сборник тезисов XI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов: В 1 т. Т.1 Екатеринбург: издательство АСФ России, 2005. – С. 603-604.
- [5] D.P. Ertchak et al, J.Phys.: Condens. Matter, 11, 1999. P. 855-870.
- [6] А.А. Берлин и др. // Известия академии наук СССР. Серия химическая, 7, 1971. С. 1398-1402.

2D DOSY в исследовании ассоциации макромолекул в растворах

<u>С.В. Харламов</u>^{1, 2)}, Е.П. Жильцова¹⁾, А.С. Михайлов¹⁾, А.В. Аганов²⁾, Л.А. Кудрявцева¹⁾, В.С. Резник¹⁾, Ш.К. Латыпов¹⁾

¹⁾ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазЦН РАН, 420088, ул. Арбузова 8, Казань, Россия ²⁾КГУ, 420008, ул. Кремлевская 18, Казань, Россия

e-mail: khsergey@iopc.knc.ru, khsergey@inbox.ru

1. Введение

Рациональный дизайн веществ с заданными свойствами невозможен без знания их конформационной и надмолекулярной структуры. Однако для соединений, в которых отсутствует выраженная конформационная предпочтительность и сильные структурно-специфические межмолекулярные взаимодействия, традиционные подходы могут оказаться малоэффективными. Единственным или очень важным дополнительным источником информации о структуре и динамике таких систем может быть оценка коэффициентов самодиффузии (КСД) молекул. ЯМР метод для измерения КСД основан на эксперименте спин-эхо с применением импульсных градиентов магнитного поля [1, 2]. Реализация такого эксперимента в условиях ЯМР высокого разрешения открывает возможность определения значений коэффициентов самодиффузии для каждой компоненты раствора в отдельности, даже если они не разрешаются спектрально (перекрывание линий) [3]. Результатом такого 2D DOSY эксперимента (Diffusion Ordered SpectroscopY) является двумерный спектр с химическим сдвигом по одной оси, и соответствующим КСД – по другой. Этот метод широко используется для исследования комплексообразования [4], агрегации и ассоциации [5] и ныне становиться все более популярным в органической супрамолекулярной химии и даже в пищевой промышленности [6].

2. Экспериментальная часть

Все эксперименты были реализованы на ЯМР спектрометре фирмы Bruker Avance-600 с 5 мм z-градиентным инверсным датчиком. Спектры были получены при температуре 303К. DOSY эксперименты проведены с использованием импульсной последовательности «стимулированное спин-эхо» с биполярными градиентными импульсами магнитного поля и задержкой для компенсации токов Фуко (BPP-STE-LED) [7].

106

3. Результаты и обсуждение

Для начала нами были исследован ряд макроциклов, имеющих в составе пиримидиновые основания (рис. 1). С использованием традиционных подходов получить информацию об их конформационной и надмолекулярной структуре не удается. Эксперименты, проведенные по методу 2D DOSY, позволяют сделать вывод, что данные соединения существуют в растворе в ассоциированном состоянии (в виде димеров).



Рис. 1. Исследуемые макромолекулы, имеющие в составе пиримидиновые основания



2

Рис. 2. Система исследуемых ПАВ (1 – цетилтриметиламмонийбромид; 2 – полиэтиленгликоль-600-монолаурат).

Другим ярким примером демонстрации возможностей метода 2D DOSY являются результаты исследования ассоциации поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах (рис. 2). В этом случае анализ параметров самодиффузии молекул позволяет заключить, что в изучаемой системе имеет место мицеллообразование. Такой вывод удалось сделать, несмотря на большую конформационную подвижность исследуемых молекул. Более того, в данном случае были оценены эффективные радиусы образующихся мицелл. Оценки находятся в хорошем согласии с результатами других методов.
Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что 2D DOSY метод может дать уникальную информацию о процессах ассоциации и самоассоциации различных молекулярных систем, в том числе для тех, в которых классические подходы ЯМР малоэффективны.

Работа выполнена при поддержке НОЦ КГУ (BRHE REC-007) и РФФИ (№ 05-03-32558-а)

Литература

- [1] Price W.S. Concepts Magn. Reson., 9, 299-336 (1997).
- [2] Johnson C.S. Jr. Prog. NMR Spectrosc., 34, 203-256 (1999).
- [3] Antalek B. Concepts Magn. Reson., 14, 225-258 (2002).
- [4] Avram L., Cohen Y. J. Org. Chem., 67, 2639-2644 (2002).
- [5] Valentitni M., Vaccaro A., Rehor A., Napoli A., Hubbell J.A., Tirelli N. J. Am. Chem. Soc., 126, 2142-2147 (2004).
- [6] Gostan Th., Moreau C., Juteau A., Guichard E. Magn. Reson. Chem., 42, S496-S499 (2004).
- [7] Cabrita E.J., Berger St. Magn. Reson. Chem., 39, S142-S148 (2001).

Nuclear Spin Kinetics of ³He during Phase Changes in the Pores of Charcoals

A.N. Yudin, G.V. Mamin, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii

Physics Department, Kazan State University, 18 Kremlyovskaya St., Kazan 420008, Russia e-mail: <u>Alexey.Yudin@ksu.ru</u>

1. Introduction

The system "carbon-based chars – ³He" [1] holds much promise for dynamic hyperpolarization helium-3. Different types of charcoals could be used but they should have a large surface and many paramagnetic centers on it. Coal made of fructose was investigated in the previous paper [2]. That type of carbonizate has a considerable number of impurity proton nuclei on the surface, which prevent dynamic polarization of ³He. However, it is easier to clean the coals made of wood. That's why the charcoal of "Astronium" wood was used for the following investigations. This charcoal is carbonizate with many porous that represent narrow canals. The photo of similar charcoal (fig.1) can give some insight of the pores' structure. Properties of paramagnetic centers of investigated charcoal "Astronium" are the same as in "Fructose" carbonizate [3].



Fig. 1. Photo of charcoal.

The measurements were made during filling the system of charcoal with helium-3 because the concentration of ³He nuclei influences on the dynamic polarization process and it is necessary to find the optimal conditions. So we could investigate NMR of helium-3 in different phase states (solid adsorbed layers, gas and liquid).

2. Results and discussion

The relaxation rates of longitudinal and transverse magnetization of ³He nuclei were measured at various helium pressures. During filling with helium gas first portions were fully adsorbed by charcoal's surface and the pressure was zero (region I). After the adsorbing surface became filled gaseous helium-3 appeared (region II). At the condensation point (P=50.3 torr, T=1.5 K) liquid helium began to fill the system (region III) and the pressure stayed constant. Nevertheless dependence of the relaxation rates on helium quantity would be more pictorial them the pressure dependence. So we tried to reconstruct such dependence from NMR signal value (fig.2).



Fig 2. Relaxation rates of longitudinal and transverse magnetization of ³He nuclei depending on helium-3 quantity (○ — in "Fructoze", ● — in "Astronium" carbonizate).

The paramagnetic centers are the main channel of nuclear magnetization relaxation. In this case longitudinal relaxation rate depends on the distance between nuclei and paramagnetic centers, magnetization diffusion rate and proportion of nuclei to paramagnetic centers.

In the region I all ³He nuclei are situated near the paramagnetic centers and the longitudinal relaxation is the fastest. In the region II nuclei of adsorbed and gaseous helium-3 relax through the same channel (paramagnetic centers) with limited width. So while the number of nuclei grows, the longitudinal relaxation slows down. In the region III there is the largest quantity of helium-3 as the density of liquid helium is 50 times higher them for the gaseous one. So the longitudinal relaxation in this region is the slowest. The transverse magnetization relaxation rate depends on the distance between nuclei first of all. In the region I this distance decreases during the surface filling with adsorbed ³He so the transverse relaxation rate increases. In the region II gaseous ³He with large distance between nuclei appears and as the quantity of gaseous helium increases the transverse relaxation slows down.

3. Conclusions

As the charcoal "Astronium" has a large surface with a lot of paramagnetic centers on it and properties of paramagnetic system are appropriate so this carbonizate is suitable for nuclear dynamic polarization of ³He. Investigations showed an unique properties of the charcoal for studying nuclear spin kinetics of ³He in different phase states.

This work is supported by RFBR (grant N 02-04-16800), BRHE (REC-007) and program "Universities of Russia" (grant N 01.01.010).

References

- [1] L. W. Engel, Keith DeConde, Phys. Rev. B, 33, 2035 (1986)
- [2] G. V. Mamin, H. Suzuki, M. S. Tagirov, D. A. Tayurskii, A. N. Yudin, JETP Letters, 79, 778 (2004).
- [3] G. V. Mamin, H. Suzuki, V. N. Efimov, M. S. Tagirov, and A. N. Yudin. Physica B., 329-333, 1237 (2002)

Анизотропные обменные взаимодействия в CuGeO₃:Ni

<u>И.В.Яцык¹⁾</u>, Р.М.Ерёмина²⁾

¹⁾Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18 ²⁾Казанский физико-технический институт, 420029, Казань, Сибирский тракт 10/7 e-mail: yatzyk@yandex.ru

1. Введение

Большое внимание привлекает к себе неорганический квазиодномерный магнетик CuGeO₃. Температурная зависимость магнитной восприимчивости которого описывается моделью квазиодномерного гейзенберговского антиферромагнетика, при высоких температурах. Ход температурной зависимости магнитной восприимчивости имеет резкий излом, указывающий на фазовый переход при T=14.2 К [1]. Магнитные цепочки CuO в кристалле CuGeO₃ формируется ионами Cu^{2+} со спинами S=1/2. Ион меди в кристаллической решетке окружен шестью кислородами, образующими октаэдр. В элементарной ячейке два неэквивалентных иона меди. Они образуют цепочку вдоль оси с кристалла и магнитные свойства их могут быть приближенно описаны моделью одномерного Гейзенберговского антиферромагнетика. В спин-пайерловской фазе происходит согласованное смещение позиции атомов, так что антиферромагнитная гейзенберговская цепочка спинов с S=1/2 разбивается на димеры с синглетным основным состоянием, при этом вещество становиться диамагнитным. Ниже температуры спин пайерловского перехода (T_{sp}=14.2K) происходит удвоение периода решетки вдоль осей а и с кристалла [2]. При малой концентрации допирования <2% CuGeO₃ магнитная восприимчивость с уменьшением температуры падает, а потом растет, подчиняясь закону Кюри – Вейса, следовательно, спин – пайерловская димеризация и антиферромагнетизм сосуществуют в допированном кристалле. Такое явление натолкнуло на мысль о том, что примесь или дефект в димеризованой матрице вместе с окружающими их спинами образуют своеобразный мезоскопический объект, который в дальнейшем будем называть кластером. Это соображение подтверждается данными нейтронного рассеяния и наблюдением спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в чистом CuGeO₃ [3] и допированном ионами Ni, Zn, Si и др. [4] с небольшими значениями g факторов.

В работе [5], методом ЭПР исследовались монокристаллы Cu_{1-x}Ni_xGeO₃, x=0.002, 0.008. В спектре ЭПР которых наблюдалась лоренцева линия, при чём эффективный g –

фактор её сильно зависел от температуры. По мере уменьшения температуры ниже T_{sp}=14.2К, величина резонансного магнитного поля увеличивалась, и эффективный g фактор вдоль кристаллографических осей при температуре 1.8К был равен g_c=1.43, g_a=1.82, g_b=1.86. Зависимость резонансной частоты от величины резонансного магнитного поля линейна, а в нулевом магнитном поле резонансная частота равна нулю. Это говорит о том, что спектр магнитных возбуждений не имеет начальных расщеплений, и эффективный спин парамагнитного центра соответствует S=1/2. Отклонение gфакторов от характерного значения для иона Ni^{2+} и Cu^{2+} в октаэдрическом поле (g_{Ni} =2÷2.3) указывает на нетривиальную природу парамагнитных объектов. Известно, что g-фактор пара ионов, связанных сильным изотропным Гейзенберговским взаимодействием, равен среднему значению g-факторов изолированных ионов [6]. Однако в данном веществе значения g-факторов лежат ниже этой величины. Возможную причину отклонения g-фактора мы связываем с формированием специфических объектов – кластеров, состоящих из спина никеля и нескольких спинов меди, связанных как симметричным, так и анизотропными обменными взаимодействиями. Состояние решетки спинов Си₁. $_xNi_xGeO_3$ наиболее стабильно, когда ион Ni^{2+} разрушает лишь одну димеризованную пару ионов меди. Так как межцепочечные обменные взаимодействия малы, мы будем учитывать лишь эффекты спиновой поляризации вдоль цепочек. В данной работе рассматриваются шести и десяти спиновые кластеры, для которых определены параметры анизотропного взаимодействия и рассчитана спиновая плотность.

2. Обменные взаимодействия

Для описания обменных взаимодействий в одномерной магнитной цепочке в веществе Cu_{1-x}Ni_xGeO₃ был взят гамильтониан следующего вида:

$$H = \sum_{i=1}^{6} \left(J_{i,i\pm 1} S_i S_{i\pm 1} + D_{i\pm 1,i} \left[S_{i\pm 1} \times S_i \right] \right) + \sum_{i=1,\alpha=x,y,z}^{6} g_{i\alpha} \beta H_{\alpha} S_{i\alpha}$$
(1)

Где $g_{i\alpha}$ — есть g-тензор компонент ионов Ni и Cu; β — магнетон Бора; $J_{i,i\pm 1}$ — интеграл симметричного обменного взаимодействия ближайших соседей; $D_{i\pm 1,i}$ — параметр антисимметричного обменного взаимодействия. Соответственно первое слагаемое в гамильтониане (2.1) относиться к Гейзенберговскому обменному взаимодействию, второе к взаимодействию Дзялошинского – Мория, а последнее к Зеемановской энергии.

Волновые функции начального приближения определялись правилом сложения моментов системы состоящей из двух частиц. На следующем этапе складывались спиновые моменты пар. Мы учитывали только волновые функции основного состояния с эффективным спином равным S_{eff}=1/2, т.к. энергетический интервал до возбужденного

состояния $S_{eff}=3/2$ зависит от величины симметричного обменного взаимодействия между соседними спинами и много больше, чем величины расщеплений в пределах эффективного спина S=1/2. На полученных волновых функциях вычислялись матричные элементы гамильтониана (2.1).

В спектре ЭПР Cu_{0.998}Ni_{0.002}GeO₃ наблюдается одна обменно суженная лоренцева линия в плоскостях (ac) и (bc), а в элементарной ячейке две магнитно-неэквивалентные позиции атомов меди. В.Н. Глазков исследовал угловую зависимость спектра ЭПР в монокристалле Cu_{0.998}Ni_{0.002}GeO₃ в плоскости (ab) при температуре 1.7К. Было установлено, что в данной плоскости в спектре ЭПР наблюдаются две линии, что соответствует двум магнитно-неэквивалентным кластерам. Мы полагаем, что примесные ионы никеля занимают позиции меди, и равновероятно распределены по всему объему образца. Следовательно, в образце есть одинаковые, но повернутые друг относительно друга мезоскопические кластеры. В спектре ЭПР наблюдается одна линия, эффективный g- фактор которой равен среднему значению g- факторов этих кластеров. Так как кислородные октаэдры слабо искажены, можно считать, что g- тензор каждого кластера будет диагональным в локальной системе координат, где ось х параллельна оси с кристалла, ось у направлена по длинной оси кислородного октаэдра. Мы, исходя из координатных позиций меди, повернули диагонального вида g- тензора в локальной системе координат каждого кластера в кристаллографическую систему координат (оси a, b и c) и рассчитали эффективные значения g-факторов мезоскопического кластера $g_x=1.43$, $g_z=1.48$, $g_y = 2.14$ вдоль локальных осей x, y и z. Значение эффективных g- факторов вдоль осей x и у практически совпадают, что позволяет предположить, что вектор Дзялошинского-Мория направлен вдоль оси у, сонаправленной с длинной осью октаэдра. При значении величины вектора Дзялошинского-Мория между ближайшими соседними спинами в кластере D_v≈6.5 meV для шести спинового кластера и D_v=4.97 мэВ для десяти спинового кластера, рассчитанные величины эффективных g- факторов в локальной системе координат совпадают с экспериментальными данными. Была построена зависимость эффективного g-фактора вдоль локальных осей x, y, z мезоскопического шести и десяти спинового кластера от величины взаимодействия Дзялошинского-Мория между соседними спинами внутри кластера. Было установлено, что эффективный д-фактор вдоль оси у практически не меняется при увеличении значения вектора D_v, а эффективные gфактора вдоль локальных осей х и z уменьшаются. Вычислена спиновая плотность при различных значениях вектора D_v (см. таб.1)

| Dy | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------|-----------|---------|----------|---------|-----------|----------|
| 0 | -0.1665 | 0.11961 | -0.61351 | 0.14927 | -0.070554 | 0.081681 |
| 6.2593 | -0.079268 | 0.12473 | -0.58625 | 0.15875 | -0.045547 | 0.080759 |
| 6.5 | -0.075448 | 0.1248 | -0.58491 | 0.15908 | -0.044326 | 0.080844 |
| 6.7944 | -0.070907 | 0.12486 | -0.5833 | 0.15946 | -0.042854 | 0.080966 |

Таблица 1. Распределение спиновой плотности в шести спиновом кластере при различных величинах вектора Дзялошинского-Мория D_v



Рис.1 Зависимость эффективного g-фактора от величины компоненты вектора Дзялошиского-Мория D_y, где квадратами и треугольниками показаны рассчитанные значения, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль осей х и у (H||х и H||z), соответственно, кругами - H||у, для десяти спинового кластера

Литература

- [1] . Hase, I.Terasaki and K.Uchinokura, Phys. Rev. Lett. V.70 (1993) 3651.
- [2] Braden et al, Phys. Rev B 54, 1105 (1996).
- [3] А. И. Смирнов и др, ЖЭТФ, 1998 Т. 114, № 12, с. 1876 1896.
- [4] V N Glazkov et al, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 7879-7896
- [5] V. N. Glazkov et al, *ЖЭΤΦ* Vol.**93** No. 1 (2001).
- [6] А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, том 1, глава 9, Москва 1972.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивиская теория*, М: Наука 1974.

Исследование пространственной структуры и динамики ряда макроциклов, содержащих пиримидиновые основания, методами ДЯМР спектроскопии

А.В. Аганов²⁾, <u>А.В. Козлов</u>²⁾, Ш.К. Латыпов¹⁾, А.С. Михайлов¹⁾, В.С. Резник¹⁾ ¹⁾ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Арбузова, 8, Казань, Россия ²⁾Казанский Государственный Университет, 420008, Кремлевская, 18, Казань, Россия e-mail: akozlov@iopc.knc.ru

Макроциклы, включающие в себя природные биологически активные пиримидиновые основания, «предорганизованные» путем соединения различными спейсерами, (рис.1) являются перспективными с точки зрения их потенциально возможной и/или имеющейся биологической активностью.



Рис. 1. Химическая структура соединения.

Ясно, что для рационального дизайна таких систем необходимо иметь информацию о 3D структуре, особенно важна такая информация в растворах. Однако, в современной литературе экспериментальные данные о конформационной и надмолекулярной структуре таких систем очень редки, абсолютное большинство работ, в том числе в последние годы и в солидных изданиях — это теоретические работы.

Для исследуемых структур, исходя из анализа ¹Н данных, было подозрение на наличие упаковки молекул (внутримолекулярной или межмолекулярной). Но 2D NOESY и ROESY эксперименты не подтвердили эту гипотезу. Поэтому была сделана попытка объяснить наблюдаемые ЯМР эффекты на основе особенностей конформационного или таутомерного строения.

Цель данной работы — исследование внутримолекулярных превращений в таких системах (анализ конформационного и возможного таутомерного равновесий). В работе использованы следующие подходы: анализ полной формы линии (с симуляцией в условиях обмена), 2D EXSY, неэмпирический расчет параметров активации динамических процессов, GIAO DFT расчет химических сдвигов возможных конформеров и таутомеров, 2D ¹H-¹⁵N HMBC. На базе комплекса перечисленных ЯМР методов сделаны выводы о структуре и внутримолекулярной динамике таких систем. Работа выполнена при поддержке НОЦ КГУ (BRHE REC – 007).

СОДЕРЖАНИЕ

| Программа | 5 |
|---|----|
| ЛЕКЦИИ | |
| <u>А.В. Аганов</u> , А.Л. Ларионов | 8 |
| 200 лет физики и астрономии в Казанском университете | |
| <u>В.И. Чижик</u> , А.А. Воронцова, А.В. Донец, А.В. Егоров, А.В. Комолкин, М.С. Павлова | 11 |
| NMR studies of molecular nanomagnets | |
| I.A. Garifullin | 13 |
| Superconducting spin valves on the basis of the superconductor/ferromagnet proximity effect | |
| <u>Тагиров Л.Р.</u> Теория гигантского магнетосопротивления в магнитных наноконтактах | 14 |
| | |
| В.Д. Скирда | 16 |
| ЯМР импульсным градиентом магнитного поля в сложных молекулярных системах | |
| <u>Alain Le Mehaute</u> (ISMANS, France) | 17 |
| rerspectives pour l'education en physique et en technologie en Europe | |
| Alain Le Mehaute (ISMANS, France) | 18 |
| A benchmarking for new paradigms in Engineering and Scientific Education | |
| R&D and Entrepreneurship | |

| И.В. Овчинников, Т.А. Иванова, В.А. Попов, А.Н. Туранов, Галяметдинов Ю.Г., | 19 |
|---|----|
| Иванова Г.И. | |
| Спин-переменные мезогенные соединения | |
| Пятаков А.П. | 20 |
| Новые функциональные материалы спинтроники и фотоники | |
| <u>Х.Л. Гайнутдинов</u> , А.И. Исмаилова, Л.Н. Муранова, А.А. Обыночный, | |
| Гнездилов О.И., А.Л. Зефиров, Ф.Ф. Рахматуллина | 21 |
| Определение методом ЭПР количества оксида азота в тканях крыс при | |
| ишемическом повреждении сердца | |
| <u>D.A. Tayurskii</u> , M.S. Tagirov | 23 |
| Mesoscopic effects in quantum liquids | |
| СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ | |
| <u>Д.И. Абубакиров</u> , В.В. Кузьмин, М.С. Тагиров | 24 |
| Спектрометр для исследования сверхвысокочастотного ЯМР в ван- | |
| флековском парамагнетике LiTmF4 | |
| <u>А.А. Алеев</u> , И.М. Еремин, М.В. Еремин | 27 |
| Диэлектрическая проницаемость и сверхпроводимость d-типа в рамках | |
| t-J-V модели | |
| <u>Д.Р. Байтимиров</u> , Д.В Стариченко, Ю.Н. Швачко | 31 |
| Влияние криомеханического разрушения на ЭПР свойства мелано- | |
| протеиновых волокон | |
| В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, И.А. Ковалева, А.А. Полушин | 35 |
| Изучение температурной зависимости магнитно-релаксационных спин- | |

спиновых характеристик парамагнитных акваионов Gd³⁺ и Er³⁺

| Е.Р.Житейцев, <u>А.Г.Варламов</u> , И.И.Фазлижанов, Н.Р.Гарипов | 39 |
|---|----|
| ЭПР пар Ті в кристаллах CaF2 и SrF2 | |
| | 40 |
| <u>В.О. Волоцкои</u> , А.В. Дуглав | 40 |
| Ядерная релаксация через парамагнитные центры в отсутствие внешнего | |
| магнитного поля | |
| <u>Т.П. Гаврилова</u> , Р.М. Еремина | 44 |
| Спектры ЭПР в СиТе ₂ О ₅ | |
| <u>Р.Р. Гайнов</u> | 48 |
| Исследование процессов спиновой динамики в природных минералах | |
| группы тетраэдрита методом ЯКР ^{63,65} Сu | |
| L.K. Aminov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, | 52 |
| A.G. Ziganshin, S.B. Orlinskii | |
| EPR of Mixed Crystals Ba _{1-x} La _x F _{2+x} Doped withYb ³⁺ Ion | |
| А.М.Леушин, Е.Н.Ириняков | 57 |
| К интерпретации оптических спектров ионов элементов группы железа | |
| И.А. Ковалева, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно, Д.В. Кашаев | 59 |
| Применение акваиона Tm ³⁺ в качестве парамагнитного релаксационного | |
| зонда для изучения структуры водных растворов муравьиной кислоты | |
| М В Еремин И Е. Любин | 63 |
| | 05 |
| зависимость энергии образования куперовских пар от суммарного им- пульса | |
| | |
| Р.Т. Галеев, <u>Л.В. Мингалиева</u> , Г. Новицкий, В. Чёрня | 67 |
| Обменные взаимодействия в ряду гетерометаллических комплексов | |

| А.В. Минкин, С.Л. Царевский | 70 |
|--|----|
| Форма линии магнитного резонанса в сверхпроводниках II рода с нерегу- | |
| лярной вихревой решеткой | |
| | |
| <u>А.Р. Мурсалимов</u> , К.М. Салихов | 74 |
| Теоретическое исследование поляризации электронных спинов в последо- | |
| вательных радикальных парах в мицеллах | |
| <u>Р.Р. Нурмухаметов</u> , Р.Х. Курбанов, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев, О.Г. Усьяров | 78 |
| Мицеллообразование в водных растворах додецилсульфата натрия на ос- | |
| новании данных ЯМР | |
| ТА Платова ЯВ Лмитриев АВ Луглав ИР Мухамелиции | 83 |
| <u>П.Х. Понтова</u> , Л.D. Динтриев, Л.D. Дуглав, П.Г. Мухамеднин Исследование соединения $N_{2,2}$ Со Ω_2 методом ядерного крадомиольного ре- | 05 |
| зонанса | |
| | |
| <u>Р.И. Салихов</u> | 87 |
| Эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик в системе Fe/In/Fe | |
| Д.С. Ирисов, М.П. Родионова, <u>К.Р. Сафиуллин</u> , М.С. Тагиров | 91 |
| Расчет штарковской структуры иона Pr ³⁺ в кристалле ван-флековского | |
| парамагнетика PrF ₃ в сильных магнитных полях | |
| Л.В. Стариченко, Ю.Н. Швачко, Л. В. Бухвалов, В.В.Устинов Г.Г. Александров. | 94 |
| А.М. Прохоров, Д.Н. Кожевников, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин | - |
| Экспериментальное ЭПР исследование магнитных и релаксационных | |
| свойств нового металлокомплекса 1,2,4-триазина | |
| Б.П. Смоляков, М.А.Тамбовский | 98 |
| Мини спектрометр для резонансных исследований электронных поверхно- | |
| стных состояний металлов и полупроводников | |

| Л.А. Песин, <u>Н.А. Хайруллина</u> , С.Е. Евсюков, Ю.Н. Швачко, А.А. Федий | 102 |
|---|-----|
| Исследование карбиноидных пленок методом ЭПР | |
| | |
| С.В. Харламов, Е.П. Жильцова, А.С. Михайлов, А.В. Аганов, Л.А. Кудрявцева, | 106 |
| В.С. Резник, Ш.К. Латыпов | |
| 2D DOSY в исследовании ассоциации макромолекул в растворах | |
| | |
| A.N. Yudin, G.V. Mamin, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii | 109 |
| Nuclear Spin Kinetics of ³ He during Phase Changes in the Pores of Charcoals | |
| | |
| <u>И.В.Яцык</u> , Р.М.Ерёмина | 112 |
| Анизотропные обменные взаимодействия в CuGeO3:Ni | |
| | |
| А.В. Аганов, А.В. Козлов, Ш.К. Латыпов, А.С. Михайлов, В.С. Резник | 116 |
| Исследование пространственной структуры и динамики ряда | |
| макроциклов, содержащих пиримидиновые основания, методами | |
| ДЯМР спектроскопии | |
| | |