

С. А. АЛЬТШУЛЕР, Б. М. КОЗЫРЕВ и С. Г. САЛИХОВ

**ВЛИЯНИЕ ЯДЕРНОГО СПИНА НА РЕЗОНАНСНОЕ
ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ
МАРГАНЦА И МЕДИ ***

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 II 1950)

В ряде веществ обнаружено явление магнитоспинового резонанса путем измерения релаксационных потерь под влиянием слабого переменного магнитного поля H_1 при наличии перпендикулярного к нему постоянного магнитного поля H_0 (1). Положение максимума на кривой поглощения $Q = Q(H_0)$ определяется из условия

$$\nu = \frac{g\mu_0}{h} H_0.$$

Все производившиеся до сих пор измерения с твердыми солями ионов Mn^{++} , Cu^{++} и Cr^{+++} показали, что положение максимума соответствует значению $g \approx 2$. Это находится в согласии с данными по статической восприимчивости упомянутых солей и, как известно, объясняется тем, что действие электрического поля соседних атомов настолько велико, что оно полностью нарушает в парамагнитном ионе связь орбитального момента со спином, так что лишь последний может свободно вращаться в пространстве. С другой стороны, измерения, проделанные Б. М. Козыревым в растворах солей редкоземельных элементов эрбия и церия, дают максимумы поглощения, соответствующие значениям g -фактора для иона трехвалентного эрбия $\sim 1,14$ и трехвалентного церия $\sim 0,9$, что опять-таки вполне соответствует теории.

Из упомянутых выше элементов марганец и оба изотопа меди имеют ядерные механические и магнитные моменты **. Естественно возникает вопрос, нельзя ли обнаружить влияние ядерного спина на форму кривой поглощения. Это влияние, очевидно, может быть сделано заметным, если связь ядерного и электронного спинов не будет полностью нарушена действием внешнего магнитного поля H_0 и внутреннего магнитного поля, создаваемого спинами соседних ионов.

Величина энергии связи ядерного и электронного спинов может быть грубо оценена на основании оптических данных о сверхтонкой структуре атомных спектров. В парамагнитных солях Mn^{++} и Cu^{++} спин электронной оболочки магнитного иона создается d -электронами, и поэтому энергию связи ядерного и электронного спинов можно

* Публикуемая работа была доложена Академии наук СССР 7 марта 1948 г. *Ред.*

** Случай нечетного изотопа эрбия мы здесь не обсуждаем.

считать имеющей порядок $0,01 \text{ см}^{-1}$. Это показывает, что магнитное поле порядка 1000 эрст. в состоянии отделить электронный спин от ядра и сделать искомый эффект ненаблюдаемым.

Средние значения внутренних магнитных полей в кристаллах парамагнитных солей могут достигать 1000 эрст. Их возможно, однако, значительно ослабить путем растворения парамагнетика в диамагнитной жидкости.

Для того же, чтобы можно было пользоваться небольшими внешними полями H_0 , следует применять переменное поле сравнительно низкой частоты, примерно $\nu = 10^8$ герц.

При соблюдении этих условий можно ожидать, что кривые поглощения вместо одного максимума, соответствующего переходам между соседними эквидистантными уровнями энергии электронного спина в сильном магнитном поле, будут иметь несколько максимумов. Эти максимумы должны соответствовать переходам между уровнями, положение которых может быть определено согласно общей теории эффекта Зеемана в промежуточных полях.

Если же перейти к более низким концентрациям, то могут оказаться выполненными условия, соответствующие эффекту Зеемана в слабых полях, и кривая поглощения будет иметь макси-

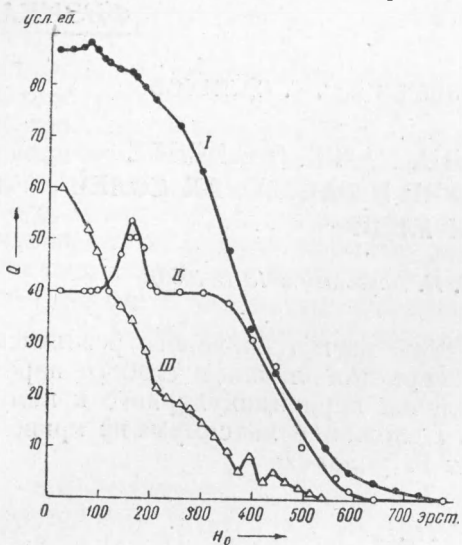


Рис. 1. $T = 292^\circ \text{K}$. I — $\lambda = 145 \text{ см}$, MnCl_2 в воде 3 мол/л; II — MnCl_2 в воде 0,5 мол/л; III — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в воде 1,6 мол/л

мумы, отвечающие g -фактору результирующего спина ядра и оболочки:

$$g_F = g_e \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)},$$

где g_e — фактор Ланде для электронной оболочки, F — результирующий спин ядра и оболочки, J — электронный спин и I — спин ядра.

Резонансное парамагнитное поглощение в растворах солей Mn^{++} было открыто Е. К. Завойским (2); так как измерения производились им при низких частотах (10^6 — 10^7 герц), то положение максимума поглощения не могло быть точно установлено.

Нами было предпринято методом реакции на генератор (3) исследование резонансного поглощения в водных растворах хлорида марганца при частоте $2,07 \cdot 10^8$ герц. Оказалось, что при концентрации MnCl_2 выше 1 мол/л кривая поглощения имеет неясно выраженный максимум, отвечающий $g \approx 2$; причиной расплывчатости этого максимума может служить то, что даже при такой высокой концентрации начинает проявляться действие ядерного спина. При концентрации же 0,5 мол/л обнаруживается также один, но резко выраженный максимум, отвечающий уже значению $g \approx 1$ (рис. 1, I и II).

Согласно оптическим данным Уайта и Ричля (4), механический момент ядра марганца $I = 5/2$. Электронный спин Mn^{++} также равен, как известно, $5/2$. В силу этого для всех значений результирующего спина F ядра и оболочки Mn^{++} g_F должно быть равным $g_e/2$, т. е. ~ 1 .

Таким образом, в случае марганца наш эксперимент оказывается в полном согласии с теорией эффекта Зеемана в слабых полях.

Нами также было произведено исследование поглощения в растворах азотномедной соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Ион Cu^{++} имеет результирующий электронный спин $J=1/2$, а атомное ядро меди, как известно ⁽⁵⁾, обладает спином $I=3/2$.

В данном случае условия оказываются соответствующими эффекту Зеемана в промежуточных полях. Малые значения J и I должны привести к сравнительно несложной системе уровней и, следовательно, к небольшому числу максимумов поглощения. Действительно, при $\nu=0,686 \cdot 10^8$ и концентрации 1,6 мол/л получается кривая с рядом слабо выраженных максимумов (рис. 1, III). Добиться путем дальнейшего разведения перехода от случая промежуточных полей к случаю слабых полей не удалось. Это, видимо, объясняется тем, что связь между ядерным и электронным спинами Cu^{++} значительно слабее, чем у Mn^{++} . Причиной этого, прежде всего, служит то обстоятельство, что электронный спин иона Cu^{++} в 5 раз меньше спина иона Mn^{++} . Поэтому нами предполагается исследование поглощения в слабых растворах солей двухвалентной меди при более низких частотах.

В заключение нам хочется отметить, что наш метод определения ядерного спина имеет преимущество перед методом ядерной индукции Блоха и др. ⁽⁶⁾ в том, что наблюдаемый нами эффект в сотни раз больше. Отрицательной его стороной является возможность приложения его лишь к тем элементам, которые образуют парамагнитные ионы.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
1 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 16, 603 (1946); С. Г. Салихов, ЖЭТФ, 17, № 12, 1070 (1947); Б. М. Козырев и С. Г. Салихов, ДАН, 58, 1023 (1947); Б. М. Козырев, ДАН, 60, 567 (1948). ² Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 15, 344 (1945). ³ С. А. Альтшулер, Е. К. Завойский и Б. М. Козырев, ЖЭТФ, 14, 407 (1944). ⁴ Н. Е. White and R. Ritschl, Phys. Rev., 35, 11, 146 (1930). ⁵ R. Ritschl, Zs. f. Phys., 79, 1 (1932). ⁶ F. Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1936).