

Объединенный институт ядерных исследований дубна



20/4-80

Я.Дупак, Я.Коничек, В.Н.Павлов, М.Петржик, М.Роттер, Б.Седлак, М.Фингер, И.Янски

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА РАДИОАКТИВНЫХ ЯДРАХ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПРИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Направлено в журнал "Прикладная ядерная спектроскопия" и на 3-е рабочее совещание по установке: "Спин" /Прага, ЧССР/



Дупак Я. и др.

Dupák J. et al.

P6-80-481

Ядерный магнитный резонанс на радиоактивных ядрах, ориентированных при сверхнизких температурах

Физический комплекс для ориентации радиоактивных ядер при сверхнизких температурах в ОИЯИ /установка "Спин"/ дополнен техникой ядерного магнитного резонанса - ЯМР/ОЯ. Основой экспериментального оборудования является рефрижератор растворения ³ Не-⁴Не, позволяющий производить быструю смену образцов и их охлаждение. Образец вместе с катушкой возбуждения ВЧ поля вводится внутрь камеры растворения. Исследования ЯМР/ОЯ на ядрах ⁶⁰ Co(Fe) и ⁵⁷Co(Fe) выполнены как на основе метода модуляции ВЧ поля, так и метода быстрого адиабатического прохождения ВЧ сигнала через резонанс. Для нулевого внешнего поля получены соответствующие значения резонансных частот: 165,75/25/ МГц (⁶⁰Co) и 295,40/25/ МГц (⁵⁷Co). Выполнены измерения спин-решеточной релаксации методом импульсного нагрева решетки нерезонансным ВЧ полем.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1980

P6-80-481

Nuclear Magnetic Resonance on Radioactive

1. ВВЕДЕНИЕ

Классические методы ядерного магнитного резонанса широко ИСПОЛЬЗОВАЛИСЬ В ПРОШЛОМ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СТАТИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ ядер и в настоящее время играют важную роль в изучении структуры вещества. Их преимущество - большая точность и высокое разрешение, их недостаток - малая чувствительность, которая связана с малой энергией резонансных переходов ядер. Однако чувствительность можно повысить путем косвенных методов измерения, в которых ядерный магнитный резонанс детектируется. при помощи атомных или ядерных переходов, обладающих гораздо большей энергией, чем энергия резонансных переходов ядер. В последнее время среди таких методов важное место занимает детектирование ядерного магнитного резонанса по ядерному излучению - ЯМР/ЯИ. В зависимости от постановки опыта применяется несколько вариантов методики детектирования ЯМР/ЯИ: возмущенные угловые корреляции, мессбауэровская спектроскопия, использование излучения, возникающего в ядерных реакциях. или излучения ориентированных радиоактивных ядер. Каждая из этих возможностей имеет свою специфику, свои преимущества и недостатки.

Последний из перечисленных методов называется обычно ядерным магнитным резонансом на ориентированных ядрах - ЯМР/ОЯ. Этот метод основан на измерении анизотропии излучения радиоактивных ядер, ориентированных при сверхнизкой температуре в сильном статическом магнитном поле \overline{B}_0 и подвергающихся одновременно воздействию поперечного высокочастотного электромагнитного поля. Ядерный магнитный резонанс проявляется в изменении анизотропии ядерного излучения, связанном с резонансными перехсдами внутри ядерного зеемановского мультиплета под действием правловию резонанса:

/1/

где у - гиромагнитное отношение ядра.

 $\omega_0 = \gamma B_0$,

Из сказанного видно, что метод ЯМР/ОЯ дополняет и расширяет методику ориентированных радиоактивных ядер. Поэтому естественно его применение в программе изучения ориентированных ядерных систем в ОИЯИ - программе "Спин" /1 /.В настоящей работе описывается методика ЯМР/ОЯ на установке "Спин" и приводятся



результаты ее применения в исследовании изотопов ⁵⁷Со и ⁶⁰Со, внедренных в матрицу из железа.

2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СПЕКТРОВ ЯМР/ОЯ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Пусть имеется система радиоактивных ядер, обладающих спином J и магнитным моментом µ, на которую при температуре T действует внешнее статическое магнитное поле Во. В состоянии термодинамического равновесия система поляризуется, причем степень поляризации ядер системы отвечает заселенностям отдельных состояний ядерного зеемановского мультиплета, определяемых распределением Больцмана. Угловое распределение направлений излучения ядер системы зависит от внутренних свойств ядер, участвующих в ядерном превращении, от характера наблюдаемого излучения и от степени поляризации всего ансамбля ядер. Циркулярно поляризованное внешнее поле \vec{B}_1 с частотой ω_0 , перпендикулярное к направлению внешнего магнитного поля Во, вызывает резонансные переходы между отдельными состояниями зеемановского мультиплета. Эти переходы вызывают изменение заселенностей отдельных уровней мультиплета, что в свою очередь приводит к изменению пространственной анизотропии радиоактивного излучения ядер. Таким образом, пространственная анизотропия ядерного излучения может стать средством детектирования ядерного магнитного резонанса в системе ориентированных ядер.

Итак, условия ядерного магнитного резонанса и ориентирования ядер оказываются тесно связанными. Эксперименты ЯМР/ОЯ осуществляют, как правило, при температурах порядка 10 мК, а для получения сильного ориентирующего поля В₀ используют сверхтонкое взаимодействие в магнитоупорядоченных материалах. Образец для исследований изготавливают из ферромагнетика в форме очень тонкой фольги, в которую внедряют необходимое количество изучаемых радиоактивных ядер. Намагничивание образца до состояния полного насыщения осуществляют с помощью внешнего магнитного поля \overline{B}_{BH} . При таком подходе эксперимент ЯМР/ОЯ проще всего осуществить путем измерения анизотропии гамма-излучения в зависимости от частоты переменного поля \bar{B}_1 . Первые измерения этого рода выполнили в 1966 г. Маттиас и Холлидай /2/. которые измерили интенсивность гамма-излучения ядер ⁶⁰Co(Fe). поляризованных при температуре ≃30 мК. Несмотря на то, что при этой температуре анизотропия гамма-излучения в направлении ориентации составляла 16%, ее изменение, вызванное резонансом, составило только 2%. Как было показано позже /8/ малая величина эффекта связана с размыванием величины сверхтонкого поля в ферромагнитной матрице, вследствие чего монохроматическое высокочастотное поле вызывает резонанс только в относительно малой части общего количества радиоактивных ядер. Повышение резонансного эффекта было достигнуто благодаря применению частотной модуляции высокочастотного поля. Так сформировался один из основных методов ЯМР/ОЯ. Наряду с ним эффективным оказался также метод быстрого адиабатического прохождения высокочастотного сигнала через резонанс. В дальнейшем остановимся на главных особенностях этих основных методов и рассмотрим их возможности также в изучении релаксационных явлений.

2.1. Метод ЯМР/ОЯ, основанный на частотной модуляции внешнего высокочастотного поля

Как сказано выше, для возбуждения ядерного магнитного резонанса в ансамбле ядер на него необходимо наложить высокочастотное поле \overline{B}_1 , циркулярно поляризованное в плоскости, перпендикулярной к направлению статического поля \overline{B}_0 , причем амплитуда поля \overline{B}_1 должна быть достаточна для получения заметного резонансного эффекта. Эта амплитуда определена условием насыщения классического ядерного резонанса: $\gamma^2 \cdot B_2^2 \cdot r_1 \cdot r_2 > 1$, где r_1 и r_2 продольное и поперечное время релаксации ядерной спиновой системы, а γ гиромагнитное отношение для резонирующих ядер.

В случае ЯМР/ОЯ верхняя граница величины внешнего высокочастотного поля \vec{B}_x ограничена практически величиной порядка единиц миллигаусс по причине перегрева образца токами Фуко. Это же ограничение применимо и к величине амплитуды циркулярно поляризованного поля \vec{B}_1 . Внешнее поле \vec{B}_x может быть линейно поляризованным, тогда, принимая во внимание известное явление усиления высокочастотного поля $^{/4/}$, для амплитуды ńоля \vec{B}_1 , можно написать

$$B_{1} = \frac{1}{2} \eta B_{\pi},$$
 /2/

где η - коэффициент усиления высокочастотного поля, который определен процессами намагничивания ферромагнетика. Так как для классических металлических ферромагнетиков основным механизмом намагничивания в области, близкой к насыщению, является выстраивание доменов, то фактор усиления определяется выражением

$$\eta = \frac{B_{9}\phi\phi}{B_{A}+B_{i}}, \qquad (3)$$

где B_{эфф}- эффективное сверхтонкое поле на ядрах, B_A -_эффективное поле магнитной кристаллической анизотропии и В₁ макроскопическое магнитное поле внутри образца. В классических ферромагнетиках $\eta = 10^2 - 10^3$. Из выражений /2/ и /3/ видно, что при постоянном значении величины В, высокочастотное поле В, падает с возрастанием внешнего магнитного поля. Поэтому для получения максимального эффекта резонансного разрушения анизотропии излучения желательно работать при минимальной величине внешнего статического поля, насыщающего ферромагнитный образец. Кроме того, как уже было отмечено, необходимо применять частотно-модулированное поле \vec{B}_1 . Очевидно, что самого большого эффекта можно достигнуть, когда модуляционный сдвиг сравним с шириной Г линии, уширенной за счет неоднородности эффективного поля на ядрах. С другой стороны, ясно, что, как и в случае метода дифференциальной записи классического ядерного магнитного резонанса, измеренная форма резонансной линии будет отвечать действительному распределению сверхтонкого поля только в том случае, когда модуляционный сдвиг будет значительно меньше ширины линии Г.На практике обычно нужен компромисс между этими двумя условиями. Модуляция ω_{M} не должна быть ни слишком малой, ни слишком большой. Если $\omega_{M} \cdot r_1 \leq 1$, то ядерные спины системы для некоторой части резонансной крикой успевают в течение одного модуляционного периода релаксировать в состояние, равновесное с кристаллической решеткой, что приводит к понижению резонансного эффекта. С другой стороны, если $\omega_{\rm M} > \omega_{\rm 1} = \gamma B_{\rm 1}$, то разрушение анизотропии падает, поскольку ширина побочных полос модулированного высокочастотного поля больше, чем ширина "спинового пакета", который может возбуждаться немодулированным полем В , . Подробное теоретическое рассмотрение модуляционной методики в ЯМР/0Я дано в работах /4-7/ где показано, что между обеими указанными границами для ω_{M} существует область, в которой степень резонансного разрушения анизотропии излучения не зависит от $\omega_{\rm M}$.

На практике измерение ЯМР/ОЯ с использованием модуляционной методики ведут чаще всего по точкам. Это значит, что при заданной развертке частоты $\omega_{\rm M}$ изменяют с заданным шагом базовую частоту высокочастотного поля и измеряют разность интенсивностей радиоактивного излучения в заданном направлении при модулированном и немодулированном ВЧ поле. В качестве резонансного сигнала S принимают либо разность этих интенсивностей, либо относительную величину, определяемую выражением

S =	<u>W_M-W</u> ,	/4/
	1 – W	

где W_{M} - анизотропия излучения при модуляции поля, а W - анизотропия излучения при том же значении базового ВЧ поля, но без модуляции.

Величина резонансной частоты определяется из условия /1/, где \vec{B}_0 - суммарное статическое магнитное поле, действующее на резонирующие ядра. <u>В</u> случае ферромагнитной матрицы, находящейся во внешнем поле $\vec{B}_{\rm RH}$, можно записать

$$\bar{B}_{0} = \bar{B}_{9\varphi\varphi} + \bar{B}_{BH} - \mu_{0} D \bar{M}, \qquad (5)$$

где $\overline{B}_{9\bar{\Phi}\bar{\Phi}}$, результирующее эффективное сверхтонкое_поле, действующее в данном материале на изучаемые ядра, М ~ полная намагниченность образца, D - фактор намагниченности образца, µ₀ _ магнитная восприимчивость вакуума.

Для классических ферромагнетиков группы железа эффективное сверхтонкое поле $\bar{B}_{9\bar{\Phi}\bar{\Phi}}$ антипараллельно намагниченности. Поэтому модуль поля \bar{B}_0 равен

$$|\bar{B}_0| = B_{9\varphi\varphi} + \mu_0 DM - B_{BH}$$
. /6/

Зависимость резонансной частоты от внешнего поля B_{BH} можно получить из уравнения /1/, подставляя в него равенство /6/. В случае магнитного насыщения образца, когда_величина его намагниченности равна предельному значению $M_{\rm H}$, эта зависимость линейная и имеет наклон, равный гиромагнитному отношению у. Для образца с пренебрежимо малым фактором размагничивания указанная зависимость согласно /6/ остается линейной для всех значений внешнего поля $B_{\rm BH}$. Поскольку измерения с ненасыщенным образцом проводить нельзя, то значение величины сверхтонкого поля $B_{-9 \oplus 0}$ можно получить из /1/ и /6/ путем экстраполяции резонансной частоты для $B_{\rm BH} \to 0$.

Недостатком рассмотренного метода ЯМР/ОЯ является то, что он не позволяет разделить магнитное дипольное и электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие, особенно в случаях, когда вклад электрического квадрупольного взаимодействия мал. Как показано в ^{/8/}, электрическое квадрупольное взаимодействие может привести к сдвигу спектра ЯМР/ОЯ. Поэтому если такое взаимодействие не учитывать, то возможна неправильная интерпретация полученных результатов.

2.2. Метод быстрого адиабатического прохождения высокочастотного сигнала через резонанс

Из теории магнитного резонанса известно ^{/9/}, что изменение частоты ВЧ поля может привести к изменению пространственной ориентации ядерных спинов, ориентированных первоначально в направлении статического магнитного поля. Условием для этого является достаточно медленное прохождение частоты через область

4

- 5

резонанса, чтобы удовлетворялось неравенство

$$- A = \omega \frac{2}{1} / (d\omega / dt) >> 1,$$

где ω₁=уВ₁, а величина А - адиабатический параметр.

Указанное условие /7/ можно использовать для детектирования ЯМР/ОЯ путем наблюдения за временным изменением анизотропии излучения после прохождения высокочастотного поля \overline{B}_1 через область резонанса. Существенным здесь является то обстоятельство, что форма временного отклика зависит от направления изменения частоты, т.е. от знака производной $d\omega/dt$. Теория, разработанная Каллаганом, Джонстоном и Стоуном ¹⁰ показала, что такое различие связано с электрическим квадрупольным взаимодействием /ЭКВ/. ЭКВ в случае аксиально симметричного электрического поля обычно характеризуется параметром

171

$$V_{P} = \frac{3eQ}{4J(2J-1)} V_{zz}$$
, /8/

где Q - квадрупольный момент ядра, J - спин ядра, V - основное значение градиента электрического поля в направлении оси его симметрии z. В случае, когда на ансамбль ядер действует еще и статическое поле B_0 вдоль оси ξ под углом θ к оси z, то для величины энергии ЭКВ, в предположении, что у $B_0 \gg P$, получают значение

$$\frac{P}{2}(3\cos^2\theta - 1) [m^2 - \frac{1}{3}(J+1)J], \qquad (9)$$

где т - магнитное квантовое число,

При измерениях методом быстрого адиабатического прохождения ВЧ поля через резонанс время развертки г ВЧ поля через область резонанса выбирают обычно гораздо меньшим, чем время спин-решеточной релаксации г. Величина резонансного сигнала в момент, когда заканчивается прохождение ВЧ поля через резонанс, определяется значением адиабатического параметра А, энергией ЭКВ /9/ и направлением прохождения через резонанс /10,11/ Далее временная зависимость величины сигнала уже определяется релаксацией ядерной спиновой системы в тепловое состояние, равновесное с кристаллической решеткой. Для иллюстрации на рис.1 приведено изображение качественного протекания резонансного сигнала для случая у В »> у В, при разных направлениях прохождения через резонанс. Анализируя форму сигнала в начальной области, можно, в принципе, определить величину и знак параметра электрического квадрупольного взаимодействия, а при измерениях на монокристаллах - определить также ориентацию главной оси градиента электрического поля /10/. По дальнейшему изменению кривой можно определить время спин-решеточной релаксации./10/



<u>Рис.1а,б.</u> Форма сигнала при адиабатическом прохождении через резонанс при P > 0для случая $\gamma h B_0 >> P >> \gamma h B_1$.

2.3. Измерение времени спин-решеточной релаксации

Изучение временной зависимости анизотропии излучения ориентированных ядер дает прямую возможность измерения времени спин-решеточной релаксации. По сравнению с традиционными методами радиочастотной спектроскопии метод ЯМР/ОЯ дает возможность изучать релаксацию для очень малых количеств ядер в образце.

В разделе 2.2 была описана одна из возможностей измерения времени спин-решеточной релаксации по форме сигнала отклика системы ориентированных ядер на быстрое адиабатическое прохождение ВЧ поля через резонанс. Второй прямой возможностью является применение модуляционной методики ЯМР/ОЯ. Попеременное включение и выключение частотной модуляции ВЧ поля. средняя частота которого отвечает середине резонансной кривой, приведет к временному отклику анизотропии излучения, показанному на рис.2. После выключения модуляции развивается временной отклик анизотропии излучения ансамбля ядер. возвращающихся к тепловому равновесию с решеткой.

Несмотря на то, что пространственная анизотропия излучения содержит прямую информацию о величине продольной компоненты ядерной намагниченности, анализ результатов подобного эксперимента с целью определения времени релаксации оказывается весьма непростым. Причина этого заключается в том, что при очень низких температурах /~10 мК/ релаксационные кривые не описываются одной экспонентой ^{77,87}. Анализ результатов с привлечением нескольких экспонент, как это вытекает из общей теории релаксации ¹¹²⁷, затруднен из-за отсутствия данкых об исходных состояниях спиновой системы.

6

7





Для преодоления указанных недостатков было предложено несколько нерезонансных методов измерения релаксации, на одном из которых кратко остановимся. Метод основан на использовании нерезонансного нагрева образца токами Фуко /13/ при облучении его высокочастотным электромагнитным полем. Попеременное включение и выключение ВЧ поля приводит к тому, что температура образца постоянно релаксирует между двумя равновесными значениями Т₁ и Т₉. Если масса образца достаточно мала, чтобы его температура успевала стабилизироваться при импульсе ВЧ поля и после импульса за время r \ll t₁, где t₁- скважность импульса. то временной отклик анизотропии излучения будет отвечать релаксации ядерных спинов к равновесной температуре кристаллической решетки. Качественно форма отклика будет такой же, как и при использовании предыдущего метода /рис.2/. Однако принципиальное различие будет заключаться в том. что исходное состояние спиновой системы в данном случае всегда точно задано исходной температурой кристаллической решетки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Экспериментальная техника для измерения ЯМР/ОЯ-должна по мере возможностей содержать аппаратуру, позволяющую использовать все вышеуказанные методы измерения резонансных спектров и релаксационных времен. Основой установки является модифици-

рованный рефрижератор растворения ⁸ Не в ⁴ Не ^{/14/}, оснащенный дополнительной съемной тепловой пробкой, которая является основой автономного экспериментального устройства, содержащего всю криогенную часть ЯМР-системы. Конструктивно эта система смонтирована на металлической полой тонкостенной пробке. откаченной до высокого вакуума, сквозь которую проходит нержавеющий капилляр Ø2x0.1.Нижняя часть тепловой пробки переходит в фторопластовый держатель, на который крепится цилиндрический корпус из латуни, имеющий коаксиальный разъем и подстроечный цилиндрический конденсатор для согласования импеданса ВЧ контура с волновым сопротивлением высокочастотного кабеля, подводящего ВЧ мощность из внешней цепи к седлообразной катушке индуктивности. ВЧ кабель проходит через верхний теплый герметичный разъем внутри нержавеющей трубки ø 10x0,2, сообщающейся с трактом откачки ³⁸Не. на которой закреплена тепловая пробка, далее кабель проходит через пробку по капилляру ∮ 2x0,1, уплотняется в нем глицерином и присоединяется к цилиндрическому корпусу с ВЧ разъемом. Сменные седлообразные катушки индуктивности фиксируются в эпоксидном компаунде и присоединяются с помощью посеребренных механических контактов. Экспериментальные образцы закрепляются на подложках, присоединяемых к катушкам на резьбе. Такая автономная экспериментальная вставка очень удобна для перестройки и позволяет перекрыть интервал частот от 10 до 400 МГц с помощью четырех сменных ВЧ катушек.

3.1. Методика приготовления образцов

Образец для ЯМР/ОЯ представляет собой в общем случае твердый раствор замещения, когда атомы исследуемого изотопа равномерно распределяются в некоторых узлах кристаллической решетки ферромагнитного металла. Особая трудность подготовки экспериментов ` ЯМР/ОЯ связана с необходимостью выдерживать строгую и точную технологию приготовления тонкослойных образцов. Для внедрения радиоактивных изотопов в кристаллическую решетку ферромагнетика мы освоили методику термодиффузии. Сложность термодиффузии применительно к приготовлению ЯМР-образцов заключается в необходимости распределить все количество радиоактивных ядер в тонком слое ферромагнетика глубиной порядка одного микрометра, в который ВЧ поле еще может проникнуть. В экспериментах мы использовали образцы двух типов: в форме фольги толщиной около 1 мкм и более толстые, в которых изотопы были внедрены только в поверхностный слой на глубину ~1 мкм.

Технология изготовления тонкослойных образцов заключалась в следующем. Радиоактивный изотоп ⁵⁷Со или ⁶⁰Со в виде кап-

R.

9

ли водного раствора его хлорида наносился на поверхность поликристаллической железной фольги с размерами 4х4х0.0012 мм. Вода испарялась и фольгу с кристаллической солью помещали в печь с водородной атмосферой при температуре 600 °C. Хлорид металла восстанавливался водородом до металла в течение нескольких десятков минут. Затем в печи создавали вакуум /не хуже 6.10⁻⁴ Па/ и поднимали температуру до 950 ℃. При этих условиях в течение десяти часов происходит термодиффузия атомов изотопа внутрь металлической матрицы, гомогенизация образца и образование твердого раствора замещения. После охлаждения образца до комнатной температуры поверхность образца протравливалась в соляной кислоте, чтобы снять с нее остаточный слой атомов изотопа, непродиффундировавших вглубь металлической матрицы. Затем образец припаивался мягким припоем прямо на тепловую подложку либо твердым припоем на промежуточную полоску медной фольги толщиной 0,05 мм. Твердая пайка образца осуществляется в вакууме в течение нескольких секунд при температуре 800°С электролитическим серебром, нанесенным предварительно на поверхность медной фольги.

Кроме тонкослойных образцов в ЯМР/ОЯ-экспериментах, мы применяли объемные образцы из монокристаллического железа. Магнитная матрица образца представляла собой диск диаметром 4-мм и толщиной 0,38 мм. Капля водного раствора хлорида ⁵⁷Со образовывала в центре диска после испарения воды пятно соли диаметром 3 мм. Монокристалл железа прогревался в водородной атмосфере печи при 550 ℃ несколько минут, затем в вакууме в течение 14 мин при температуре 800°C проводилась термодиффузия атомов ⁵⁷Со внутрь кристалла на глубину, ограниченную примерно 1 мкм. По окончании процесса диффузии температура печи быстро снижалась до 650°С, и затем образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Поверхностный слой кристалла также протравливался в HCl. Расчет показал /15/ что диффузия изотопа ⁵⁷Co при указанных условиях обеспечивает на глубине 1 мкм концентрацию атомов ⁵⁷Со, составляющую менее чем 10% от концентрации в приповерхностном слое образца.

Для крепления и надежного охлаждения экспериментальных образцов использовались два типа подложек. При измерениях времен релаксации методом импульсного нагрева кристаллической решетки образца применялась подложка из текстолита. В экспериментах ЯМР/ОЯ с модуляцией ВЧ поля применялась металлическая теплообменная подложка, изготовленная из тонких медных изолированных проволок путем сращивания их на одном конце слоем меди в гальванической ванне. Температура образца на текстолитовой подложке сильно зависела от интенсивности радиоактивного излучения образца и достигала в среднем 40 мК. Металли-



Рис.3. Блок-схема аппаратуры для детектирования ЯМР/ОЯ: БВР - блок частицы, ГМ - генератор модуляционной частоты, ГВЧ - генератор высокой частоты, ЧМ цифровой частотомер, ЭП₁ и ЭП₂ - электронные переключатели, П - переключатель режима изменения рабочей частоты, УШП - широкополосный усилитель, LC - последовательный резонансный контур, К - сверхпроводящая катушка, Ge(Li) - детектор ядерного излучения, СТ - спектрометрический тракт, МКА - многоканальный анализатор, И - интерфейс, НМЛ - накопитель на магнитной ленте.

ческая теплообменная подложка с эффективной поверхностью теплообмена ≓100 см² позволяла охлаждать образцы до 12 мК.

3.2. Высокочастотная аппаратура

Блок-схема аппаратуры для ЯМР/ОЯ приведена на <u>рис.3</u>. Экспериментальная аппаратура состоит из двух отдельных частей: системы высокочастотного возбуждения резонанса и системы детектирования ядерного излучения ориентированных ядер.

Внешнее постоянное магнитное поле напряженностью до 2 Т создавалось парой сверхпроводящих катушек К. Высокочастотный сигнал подавался от внешней системы ВЧ возбуждения по радиочастотному кабелю с волновым сопротивлением 50 Ом к LC-контуру. Экспериментальный образец устанавливался в центр седлообразной катушки индуктивности L, ось которой перпендикулярна к направлению внешнего магнитного поля. Катушка L соединена с радиочастотным кабелем при помощи регулируемой емкости C. Величины емкости С и индуктивности L подбирались такими, чтобы образовался резонансный контур последовательного типа с резонансной частотой, равной выбранной рабочей частоте, и с реактивным сопротивлением, равным волновому сопротивлению кабеля. При таком подходе к свойствам контура можно получить достаточную амплитуду B₁ при минимальной ВЧ мощности, подводимой к контуру.

Для получения высокочастотного напряжения использовался генератор ГВЧ с долговременной, стабильностью частоты 1,5.10⁻⁵, который имеет возможность управления частотой в относительно широком интервале /≃10 МГц/ при помощи внешнего напряжения. Выходная мощность генератора усиливается до необходимой величины 0,1 Вт/50 0м широкополосным усилителем УШП. Дополнительные блоки системы возбуждения подбираются такими, чтобы можно было проводить различные эксперименты.

При экспериментах с частотно-модулированным ВЧ полем переключатель П находится в положении 1, так что напряжение пилообразной формы от генератора модуляционной частоты ГМ подводится через электронный ключ $\Im\Pi_2$ к высокочастотному генератору ГВЧ. Регистрация резонансной кривой ведется по точкам путем изменения частоты ВЧ поля и регистрации интенсивности γ -излучения в выбранном направлении как с модуляцией частоты, так и без модуляции. Скважность и длительность импульсов модуляции частоты управляются временными сигналами из блока временной развертки БВР через посредство ключа $\Im\Pi_2$.

При измерениях методом быстрого адиабатического прохождения через резонанс переключатель П находится в положении 2. Режим измерения задается временными сигналами из блока БВР. Эти сигналы управляют блоком развертки частоты БЧР, электронным ключом ЭП₁ и включают многоканальные анализаторы МКА-I и МКА-II, работающие в MSC-режиме. Временными сигналами определяется прежде всего период каждого прохождения через резонанс. В начале каждого периода одиночный пилообразный импульс из БЧР в течение времени t = 1 с задает необходимый интервал развертки частоты генератора ГВЧ. Одновременно на это же время t открывается электронный ключ ЭП₁, так что в течение времени t на образец накладывается высокочастотное поле с разверткой частоты. Временной отклик ядерной спиновой системы регистрируется синхронно запускаемыми многоканальными анализаторами. Описанная схема ЯМР/ОЯ-эксперимента позволяет проводить измерения времей релаксации как методом повторно-кратковременной модуляции, так и путем кратковременного перегрева образца токами Фуко. В первом случае управление высокочастотной модуляцией осуществляется при помощи ключа ЭП₂, а соответствующие временные интервалы задаются блоком управления БВР. Во втором случае при помощи электронного ключа и блока БВР подается ВЧ мощность на образец. В обоих типах экспериментов многоканальные анализаторы работают в MSC-режиме и запускаются одним из ключей ЭП₁ или ЭП₂.

Для детектирования ядерного излучения используется стандартная техника ядерной спектроскопии на базе Ge(Li)-детекторов. Как правило, используются два детектора, расположенные аксиально направлению постоянного магнитного поля, при этом каждый из детекторов работает в паре со своим анализатором. Полученные данные переносятся в цифровой форме с помощью интерфейса И и магнитофона НМЛ на магнитную ленту для последующей обработки на ЭВМ.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

48

4.1. Положение резонансных кривых

ЯМР/0Я-эксперименты для изотопов ⁶⁰Со и ⁵⁷Со, внедренных термодиффузией в поликристаллическую железную фольгу толщиной 1,2 мкм, были проведены по модуляционной методике при разных значениях напряженности постоянного магнитного поля B_{BH} . /<u>рис.4/</u>. В пределах экспериментальных погрешностей полученная зависимость резонансной частоты ν_0 /определенной по положению максимума резонансной кривой/ от величины внешнего магнитного поля B_{BH} . в обоих случаях линейная. Экстраполяция зависимости резонансной частоты ν_0 для $B_{BH} \rightarrow 0$ дает значение ν_{00} , которое для 60 Со(Fe) получилось равным 165,75/25/ МГц, а для 57 Со(Fe) – 295,40/25/ МГц.

Если не принимать во внимание изотопный эффект^{/17/},то на ядра обоих изотопов кобальта в матрице из одного и того же материала, приготовленного по одной технологии, должно действовать равное магнитное поле B_0 , определяемое соотношением /6/.

Учет формы использованных образцов позволяет пренебречь размагничивающим фактором, поскольку отношение длины образцов в направлении внешнего магнитного поля к их толщине было порядка 10^{18} . Таким образом, для ν_{00} , принимая во внимание /6/, получаем

$$\nu_{00} = \frac{(i) \mu}{(i) J} \frac{\mu_{N}}{h} B_{9} \dot{\Phi} \dot{\Phi},$$
 /10/



Рис.4. Зависимость резонансной частоты для ядер ⁵⁷Со в поликристаллическом /линия 1/ и в монокристаллическом /линия 2/ железе от внешнего магнитного поля и та же зависимость для ядер ⁶⁰Со в полукристаллической железной фольге толщиной ~1 мкм. где ⁽¹⁾ μ - магнитный дипольный момент и ⁽¹⁾ J - спин ядра соответствующего изотопа (i), $\mu_{\rm N}$ ядерный магнетон, h - постоянная Планка. Для отношения резонансных частот ${}^{57}\nu_{00} / {}^{60}\nu_{00}$, которое согласно /10/ равно отношению магнитных моментов изотопов, деленных на соответствующее им значение спина, из наших экспериментальных данных получаем

$${}^{57}\nu_{00} / {}^{60}\nu_{00} = 1,782(4)$$
, /11/

откуда следует соотношение для магнитных моментов:

$${}^{57}\mu/{}^{60}\mu = 1,247(3)$$
. /12.

Полученное значение находится в хорошем согласии с известными данными о магнитных моментах этих изотопов /см. таблицу/.

В таблице для сравнения приведены опубликованные данные о значениях резонансных частот ν_{00} и магнитных моментов для изотопов ⁵⁷Со и ⁶⁰Со. Согласно этим данным величина отношения магнитных моментов ⁵⁷Со и ⁶⁰Со отличается от полученного нами значения менее чем на 1%. В этой связи интересно отметить, что сами значения резонансных частот ⁽¹⁾ ν_{00} , полученные разными авторами, отличаются намного больше. Это связано, по-

Видимому, с разной величиной эффективного сверхтонкого поля в различных образцах. Поэтому, несмотря на встречающееся в литературе утверждение о том, что эффективное сверхтонкое поле в ферромагнитной матрице не очень зависит от концентрации примеси, если она меньше нескольких атомных процентов и атомы примесей находятся в узловых местах кристаллической решетки, точное определение магнитных моментов ядер требует, безусловно, знания точной величины сверхтонкого поля в образце. Предпочтительно использовать такие образцы, в которых возможно изу-

	57 _{C0}			60 _{Co}			
атрица	م ⁰ [MTh]	57 ∦ [я.ਘ.]	Матрица	V 00 [МГц]	60 [a.w.]	57,000/60,000	Ссылка
Fe	292,5(2)	4,720(10)	ъе	164,4(1)		1,2454(16)	18
IMN	107,8(5)	4,722(17)	NWT	60,6(2)	3,790(8)	l,245(7)	17
Fe	295,42(6)	4,708(12)					19
			F.e	166,06(3)	,		20
			ъ В	165,957(5)			16
			ъе	166,32(44)			5
			Fe	166,01(5)			ß
			Ъе	166,31(7)		•	21
Че	295,40(25)		ъе	165,75(25)		1,247(3)	наши Данные

Таблица



<u>Рис.5</u>. Экспериментальные резонансные линии ⁵⁷Со в железной фольге толщиной ~1 мкм /кривая А/ и в монокристалле /кривая Б/. Полуширина линии А - 1,6 МГц, полуширина линии Б - 0,65 МГц.

чать резонанс одновременно хотя бы для двух изотопов, один из которых применяется в качестве стандарта. Поэтому в таблице сведены данные из тех работ, в которых исследовались оба изотопа ${}^{57}\mathrm{Co}$ и ${}^{60}\mathrm{Co}$.

Наклон зависимости резонансной частоты от внешнего поля /рис. 4/ указывает на антипараллельную ориентацию эффективного сверхтонкого поля В_{эфф,} относительно электронной намагниченности, что является характерным для переходных элементов группы железа, для которых сверхтонкое поле задано прежде всего поляризацией внутренних в-электронов. Как было показано в разделе 2.1, в определенных условиях можно по наклону этой зависимости определить также значение гиромагнитного отношения для ядра, а при известном значении его спина - определить магнитный момент ядра. Преимуществом такого способа определения µ является независимость от величины сверхтонкого поля. Вместе с тем такой способ имеет недостаток, заключающийся в проведении абсолютной калибровки внешнего поля В_{ВН.} и необходимости знания величины сдвига Найта. Если положить $^{60}\delta = 5^7\delta$, где δ означает сдвиг Найта, то можно получить из наших измерений величину отношения $57 \mu / 60 \mu = 1,43(2)$. Данные таблицы показывают, что

это значение явно неправильное. С другой стороны, если предположить, что ${}^{57}\delta \neq {}^{60}\delta$, и взять для отношения ${}^{57}\mu/{}^{60}\mu$ согласно /12/ значение 1,247/3/, то получим

$$(1+\frac{57}{\delta})/(1+\frac{60}{\delta}) = 1,15(3).$$
 /13/

В связи с тем, что точность определения статического магнитного поля B_0 составляла ~ 0,2%, то из /13/ видно, что сдвиг Найта для двух изотопов одного элемента может существенно отличаться.

4.2. Ширина и амплитуда резонансных линий

5.1

Ширина линии ЯМР/ОЯ определена, как правило, так называемым неоднородным расширением, т.е. неоднородностью сверхтонкого поля внутри ферромагнитного образца. В связи с тем, что в совершенной кристаллической решетке монокристалла неоднородности минимальны, то ЯМР/ОЯ в монокристаллических образцах в случае. когда атомы примесей находятся в узловых местах кристаллической решетки, дает возможность получать самые точные значения резонансных частот. На рис.5 приведено в относительном масштабе сравнение резонансных линий для ⁵⁷Co(Fe) в поликристаллической и монокристаллической матрицах, чистота которых составляла 99,8% и 99,999% соответственно *. Измерение кривых проводилось путем частотной модуляции ВЧ поля. Частота развертки базового ВЧ сигнала составляла 5 Гц. Ширина полосы частотной модуляции составляла 0,5 МГц для поликристалла и 0,2 МГц для монекристалла. Резонансный сигнал S согласно определению /4/ достигал 35% для поликристаллического образца и около 15% для монокристаллического. Полуширина резонансной линии для поликристаллического образца - 1,6 МГц, а для монокристаллического - 0.65 МГц. Оба этих значения находятся в согласии с известными результатами /8/.

Зависимости резонансной частоты ν_0 от внешнего поля B_{BH} , для обоих образцов приведены на <u>рис.4</u>. Сдвиг линии 2 /монокристаллический образец/ относительно линии 1 /поликристаллический образец/, возможно, связан с фактором формы использованного монокристалла. Из рисунка 4 также видно, что наклон линий 1 и 2 разный даже в области полного магнитного насыщения обоих образцов. Такая разница уже наблюдалась ранее $^{/8/}$, но причины ее пока не вполне ясны.

* Монокристаллы железа были выращены в отделе физики металлов Физического института ЧСАН.



4.3. Спин-решеточная релаксация

Временная зависимость анизотропии гамма-излучения ⁵⁷ Со в монокристаллическом железе при быстром адиабатическом прохождении ВЧ сигнала через резонанс для обоих направлений изменения частоты ВЧ сигнала приведена на рис.6. Внешнее поле для обоих направлений изменения частоты ВЧ сигнала составляло 0,278 Т. Немодулированный ВЧ сигнал с амплитудой В $_x \approx 0,1$ мТ и линейной разверткой частоты $d\nu/dt = 0,6$ МГц/с подавался на образец в течение первых 5 с. В оставшееся время всего интервала измерения ВЧ поле было выключено. Кривые <u>рис.6</u> являются суммой 95 таких измерений. Контрольные измерения с ВЧ сигналом, лежащим за пределами области резонанса, показали, что выбранный уровень ВЧ поля не приводит к заметному нагреву образца. При внешнем поле около 0,3 Т фактор усиления η ВЧ поля равен примерно 150. Адиабатический параметр $A/\eta/$ в данном случае равен $\sim 0,1$.

Из полученных временных зависимостей анизотропии гамма-излучения можно определить время продольной спин-решеточной релаксации r_1 . В рамках проверочных измерений нами были опробованы и другие, описанные в разделе 2.3, методы изучения взаимодействия ядерных спинов с решеткой.

Релаксационные измерения, основанные на возбуждении спиновой системы модулированным высокочастотным импульсом, приводят к временной зависимости анизотропии, изображенной схематически на рис.2.Применение этого метода для изучения ⁵⁷ Co в монокристалле железа при внешнем поле 1,02 Т и температуре 16,3 мК отражено на рис.7. Полученные данные являются суммой 75 измерений, каждое из которых начиналось с модуляционного импульса ВЧ поля длительностью 100 с. Как отмечалось в разделе 2.3, этот метод не позволяет аппроксимировать временную зависимость анизотропии простой экспонентой из-за неопределенности исходного состояния спиновой системы. Поэтому была проведена серия измерений для поликристаллического образца методом нерезонансного высокочастотного нагрева /18/для которого исходное состояние ядер определяется тепловым равновесием с решеткой. На рис.8 показана полученная зависимость постоянной Корринги $K = T \cdot \tau_{+}$ от внешнего магнитного поля для поликристаллического образца ⁵⁷Со(Fe), Постоянная Корринги как характеристическая величина спин-решеточной релаксации предполагает, что преобладающим механизмом релаксации является взаимодействие ядерной спиновой системы со спиновой системой свободных электронов. Кривая А отвечает измерениям спин-решеточной релаксации методом нерезонансного нагрева, а линия Б является результатом измерений методом частотной модуляции ВЧ сигнала. Релаксационные измерения анализировались на ЭВМ, а временные зависимости методом наименьших квадратов аппроксимировались простой экспоненциальной зависимостью с постоянной г. Константа Корринги в измерениях линии Б практически не зависит от внешнего магнитного поля, тогда как в измерениях линии А она обнаруживает значительную зависимость от поля. Аналогичные результаты наблюв работе / 18/ Обнаруженную задались для образцов ⁶⁰Co(Fe) висимость невозможно удовлетворительно объяснить неполным магнитным насыщением образца. Вероятно, она определяется взаимодействием ядерных спинов с элементарными возбуждениями в спиновой системе свободных электронов.

19.



<u>Рис.7</u>.Экспериментальный сигнал ЯМР/ОЯ для ⁵⁷Со в монокристалле железа при возбуждении системы модулированным импульсом длительностью 100 с, B_{BH} 1,02 T, T = 16,3 мК.



Рис.8. Зависимость постоянной Корринги от поля для спин-решеточной релаксации ядер ⁵⁷Со в поликристалле железа: кривая А - измерение методом нерезонансного нагрева образца, кривая Б - измерение методом частотной модуляции ВЧ сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Громова И.И. и др. Прикладная ядерная спектроскопия, 1979, вып.9, с.3.
- 2. Matthias E., Holliday R.J. Phys.Rev.Lett., 1966, 17,p.893.
- 3. Templeton J.E., Shirley D.A. Phys.Rev.Lett., 1967, 18, p.240.
- 4. Wilson G.V.H. Phys.Rev., 1969, 177, p.629.
- 5. Wilson G.V.H., Barclay J.A., Don C.G. Phys.Rev., 1972, B6, p.729.
- 6. Wilson G.V.H., Basse J. Phys.Rev., 1974, B10, p.1854.
- 7. Bacon F. et al. Phys.Rev., 1972, B5, p.2397.
- Stone N.J. Hyperfine Interactions in Excited Nuclei. Eds. G.Goldring, R.Kalish. Gordon and Breach, 1971, vol.1, p.237.
- 9. Абрагам А. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
- 10. Callaghan P.T., Johnston P.D., Stone N.J. J.Phys., 1974, C7, p.3161.
- 11. Stone N.J. Hyperfine Interactions, 1976, 2, p.45.
- 12. Barclay J.A., Gabriel H. J.Low Temp.Phys., 1971, 4, p.459.
- 13. Klein E. Hyperfine Interactions, 1977, 3, p.389.
- 14. Pavlov V.N. et al. Cryogenics, 1978, 2, p.115.
- 15. James D.W., Leak G.J. Phil.Mag., 1966, 14, p.701; Borg R.J., Lai D.Y.F. Phil.Mag., 1968, 18, p.55.
- 16. Hagn E., Eska G. Hyperfine Interactions, Uppsala, 1974. Eds. E.Karlsson, R.Wäppling, p.148.
- 17. Niesen L., Huiskamp W.J. Physica, 1972, 57, p.1.
- 18. Stewart G.A. et al. J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, 10, p.3651.
- 19. Laurenz R., Klein E., Brewer W.D. Z.Phys., 1974, 270, p.233.
- 20. Kopp M., Brewer W.D. Hyperfine Interactions, 1977, 3,p.321.
- 21. Kieser R., Turrell B.G. Solid State Comm., 1975, 17, p.423.

Рукопись поступила в издательский отдел 8 июля 1980 года.

ŧ.

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Индеі	«с Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
• 12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники

Нет ли пробелов в Вашей библиотеке?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,

если они не были заказаны ранее.

Д1,2-84O5	Труды IV Международного симпозиу- ма по физике высоких энергий и эле- ментарных частиц. Варна, 1974.	2 p. O5 ĸ.
P1,2-8529	Труды Международной школы-семи- нара молодых ученых. Актуальные проблемы физики элементарных час- тиц. Сочи, 1974.	2 p. 60 x.
Д6-8846	XIV совещание по ядерной спектро- скопии и теории ядра. Дубна, 1975.	1 р. 90 к.
Д13-9164	Международное совещание по мето- дике проволочных камер.Дубна,1975.	4 p. 20 k.
Д1,2-922 4	IV Международный семинар по про- блемам физики высоких энергий.Дуб- иа, 1975.	3 р. 60 к.
Д-9920	Труды Международной конференции по избранным вопросам структуры ядра. Дубна, 1976.	3 р. 50 к.
Д9-10500	Труды 11 Симпозиума по колектив- ным методам ускорения.Дубна, 1976.	2 р. 50 к.
Д2-10533	Труды Х. Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Баку, 1976.	3 р. 50 к.
Д13-11182	Труды IX Международного симпо- экума по ядерной электронике. Вар- на, 1977.	5 p. OO ĸ.
Д17-11490	Труды Международного симпознума по избранным проблемам статисти- ческой механики. Дубна, 1977.	6 p. OO x.
Дб-1157 4	Сборных аныотацый XV совещаныя по ядерной спектроскопых и теорым яд- ра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
ДЗ-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978-	3 р. ОО к.
Д13-11807	Труды III Международного сове- щания по пропорциональным и дрей- фовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. ОО к.
	Труды УІ Всесоюзного совеща-	
	ния по ускорителям заряженных	
	частиц. Дубна 1978. /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12036	Труды V Международного семн-	
	нара по проолемам физики высо- ких энергий. Лубиа 1978.	5 n. 00 v
		• p. 00 k.
P18-12147	Труды III совещания по всполь-	
	зованию ядерно-физических ме-	
	тодов для решения научно-тех- нических и народнохозяйствен-	
	ных задач.	2 p.20 ⊯.
	• •	

Д1,2-12450	Труды XII Международной шко- лы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 p. OO k.
P2-12462	Труды V Международного сове- щания по нелокальным теориям поля. Алушта, 1979.	2 р. 25 к.
Д-12831	Труды Международного симпознума по фундаментальным проблемам тео- ретической и математической физи- кн. Дубна, 1979.	4 р. ОО к.
Д-12965	Труды Международной школы моло- дых ученых по проблемам ускори- телей заряженных частиц. Минск, 1979.	3 р. ОО к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по сис- темам и методам аналитических вы- числений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1979.	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференцин по проблемам нескольких телвядер- ной физикс. Дубна, 1979.	3 р. ОО к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 p. OO ĸ.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79,

издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

de