

**ДИПОЛЬНО-ЗЕЕМАНОВСКОЕ СМЕШИВАНИЕ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ: ЭКСПЕРИМЕНТ НА ПРОТОНАХ ЛЬДА****Н. В. Заварицкий**, **И. С. Солодовников\****Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
117973, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 января 1998 г.

При гелиевых температурах в магнитных полях  $H_0 < 57$  Э с помощью СКВИД-магнитометра изучена эволюция продольной намагниченности спинов ядер после включения непрерывного РЧ-поля. Определены времена теплового смешивания  $T_m$  зеemanовской и дипольной подсистем: от 0.05 до  $4 \cdot 10^2$  с. При  $T_m > 1$  с наблюдается экспоненциальная зависимость  $T_m(H_0)$ . Проведены измерения спектра ЯМР протонов вблизи основной и удвоенной ларморовской частот. Сдвиг резонансной частоты относительно ларморовского значения близок к предсказанию теории.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Состояние системы спинов твердого тела в слабых магнитных полях порядка локального поля может быть описано единой температурой [1]. В магнитных полях, значительно превышающих локальное поле, обычно вводят температуры зеemanовского энергетического резервуара и дипольного резервуара, связанного с секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия; время установления «квазиравновесия» с двумя температурами порядка времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  [1, гл. 4]. В полях, сравнимых по величине с локальным полем, из-за влияния несекулярной части дипольного взаимодействия происходит выравнивание температур этих подсистем — тепловое смешивание или дипольно-зеemanовская кроссрелаксация [1, гл. 6; 2]. При малых временах смешивания,  $T_m \lesssim 10^5 T_2$ , экспериментально наблюдаются гауссовы зависимости  $T_m$  от величины магнитного поля:  $T_m(H_0) \sim T_2 \exp(H_0^2/M_2^*)$ , где значение  $M_2^*$  близко к второму моменту резонансной линии  $M_2$  [1, гл. 6]. Измерениям больших времен  $T_m$  обычно препятствует спин-решеточная релаксация [3]. В случае кроссрелаксации между системами спинов различного сорта во вращающейся системе координат наблюдаются экспоненциальные зависимости  $T_m$  от эффективного магнитного поля [4, гл. 1]. Авторы работы [5] делают вывод об универсальном характере экспоненциального закона для сильнополевой асимптотики скорости кроссрелаксации. Аналогичная задача об экспоненциальном поведении крыльев функции формы линии ЯМР экспериментально и теоретически рассмотрена в [6]. Представляет интерес проверить вывод работы [5] для дипольно-зеemanовской кроссрелаксации в системе спинов одного сорта: провести измерения зависимости  $T_m(H_0)$  при возможно более длительных временах.

Подходящим объектом для такого исследования является лед: помимо протонной системы относительная концентрация ядер с ненулевым спином ничтожна,  $1 \cdot 10^{-2}\%$

\*E-mail: solodov@kapitza.ras.ru

дейтерия,  $4 \cdot 10^{-2}\%$  изотопа кислорода  $^{17}\text{O}$ . Большие времена спин-решеточной релаксации,  $T_1 \gtrsim 10$  ч [7], найденные в сильных полях ( $H_0 = 7$  кЭ) при  $T \approx 150$  К, позволяют ожидать, что можно провести измерения длинных времен кроссрелаксации. В настоящей работе времена  $T_1$  определены при гелиевых температурах в слабых полях  $H_0 < 55$  Э; показано влияние остаточного (растворенного в исходной воде) кислорода на спин-решеточную релаксацию.

Форма линии ЯМР протонов льда была экспериментально исследована в работах [7–11]. В [7, 8, 10] использовалась методика непрерывного ЯМР с разверткой поля, в [9, 11] выполнялось фурье-преобразование сигнала спада индукции; исследования проводились как с поликристаллическим льдом, так и с монокристаллами. Описан [9, 10] способ расчета  $M_2$  для структуры обычного гексагонального льда с разупорядоченным расположением протонов. В настоящей работе проведены измерения формы линии протонного резонанса поликристаллического льда по скорости нагрева спиновой системы переменным полем; результаты сравниваются с литературными данными. Представляет интерес также наблюдение «запрещенной» линии на удвоенной частоте ЯМР, обнаруженной в ряде веществ [12–14] в слабых магнитных полях.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной камеры приведена на рис. 1. Измерительный объем диаметром 7 мм — трубка, склеенная из лавсановой фольги эпоксидной смолой, — снизу был изолирован от медного холодопровода кружком из лавсана. Снаружи были намотаны и проклеены эпоксидной смолой две катушки из ниобий-титановой проволоки толщиной 40 мкм: приемная катушка СКВИД-магнитометра и нагреватель, предназначенный для создания градиента температуры во время роста кристалла. Поверх них для охлаждения измерительного объема были приклеены четыре медные проволоки диаметром 0.2 мм, залуженные оловянно-свинцовым припоем. Такие же проволоки использовались для охлаждения катушки возбуждения ЯМР из Nb–Ti-проволоки, склеенной на лавсановом держателе. Внизу на наружной поверхности измерительного объема были наклеены два лепестка ниобиевой фольги, служившие емкостным датчиком (на частоте 0.2 МГц) начала кристаллизации. Для измерения температуры ячейки вблизи этой точки использовался медный термометр сопротивления, установленный на холодопроводе. Снаружи ячейка имела экран из медной и ниобиевой фольги, сваренной в трубку. В верхнюю крышку измерительного объема была вклеена гибкая пластиковая трубка, через которую с помощью тefлонового капилляра напускалось около  $1.2 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Трубка заполнения соединялась с пространством вакуумного контейнера через ловушку, предназначенную для улавливания капель воды и уменьшения миграции пара из ячейки.

Магнитометр на основе высокочастотного СКВИДа, использовавшийся нами для измерения продольного магнитного момента при возбуждении ЯМР, описан в [15]. Стационарное магнитное поле  $H_0$  создавалось короткозамкнутым сверхпроводящим соленоидом; величину  $H_0$  мы определяли, используя данные о частоте ЯМР  $^3\text{He}$  в опытах [16], выполненных с этим же соленоидом и с аналогичной экспериментальной ячейкой. Выход установки СКВИД записывался на ЭВМ, с помощью которой проводилась также коммутация РЧ-поля. В работе использовалось осциллирующее РЧ-поле (с линейной поляризацией), перпендикулярное стационарному полю. Калибровка величины

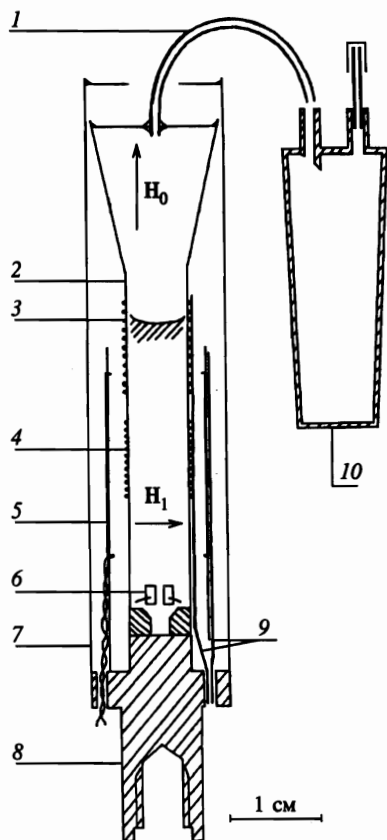


Рис. 1. Схема экспериментальной камеры: 1 — трубка заполнения, 2 — трубка измерительного объема, 3 — нагреватель, 4 — приемная катушка СКВИД-магнитометра, 5 — катушки РЧ-поля, 6 — датчик роста кристалла, 7 — экран из лавсановой, медной, ниобиевой фольги, 8 — холодопровод, 9 — проволоки охлаждения, 10 — ловушка из полиэтилена

вращающейся компоненты РЧ-поля  $H_1$  проводилась по площади под функцией формы линии ЯМР.

Перед началом охлаждения в вакуумном контейнере прибора находился выбранный газ. После залива небольшого количества жидкого азота в азотный дьюар прибора начиналось охлаждение со скоростью 0.25–0.4 град/мин. При  $t = 3^\circ\text{C}$  включался нагреватель ячейки мощностью 0.2 Вт, рассчитанной по оценке перегрева относительно медного холодопровода в  $10^\circ\text{C}$ . Начало кристаллизации регистрировалось емкостным датчиком и по кратковременному нагреву холодопровода ячейки, температура которого непосредственно перед этим составляла от  $-7^\circ\text{C}$  до  $-12^\circ\text{C}$  из-за переохлаждения. При  $t \approx -30^\circ\text{C}$  нагреватель выключался; производилась откачка вакуумной рубашки прибора и напуск в нее гелия, служившего теплообменным газом при дальнейшем охлаждении, до давления  $\approx 10$  Торр. Обычно в одном низкотемпературном опыте измерения выполнялись при одном значении поля  $H_0$ . Заполнение вакуумного контейнера выбранным газом в конце опыта проводилось при температуре  $T \approx 100$  К.

Скорость охлаждения при выращивании кристалла льда в наших опытах была близка к скорости охлаждения в работе [17], в которой было показано, что кристалл состоит из хаотически ориентированных монокристаллических гранул гексагонального льда с характерными размерами порядка миллиметра. Изображения гранулярной структуры

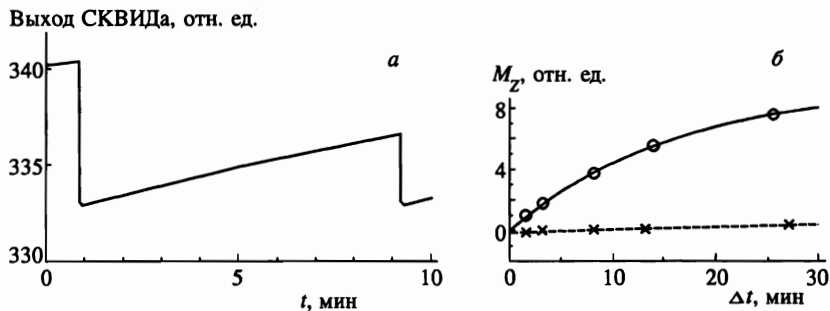


Рис. 2. *a* — Запись выхода СКВИДа с двумя импульсами РЧ-поля на резонансной частоте;  $H_0 = 44.7$  Э,  $T = 4.2$  К,  $H_1 = 26$  мЭ; длительность каждого импульса 4 с. *б* — Зависимость высоты ступеней, обусловленных импульсами РЧ-поля, от промежутка времени между импульсами для двух типов остаточного газа ( $T = 4.2$  К):  $\circ$  — воздух,  $H_0 = 44.7$  Э;  $\times$  — азот,  $H_0 = 50.9$  Э. Сплошная кривая — аппроксимация экспериментальных точек соотношением (1)

поликристаллического льда при скорости выращивания  $\sim 10^{-3}$  см/с приводятся в книге Хоббса [18].

### 3. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Для определения времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  использовалась обычная методика насыщения ЯМР резонансным РЧ-полем с последующим наблюдением восстановления продольной намагниченности. Пример записи выхода СКВИДа с двумя включениями резонансного РЧ-поля показан на рис. 2*a*. Высота «ступени», возникающей вследствие импульса РЧ-поля, пропорциональна намагниченности  $M_Z$  образца перед импульсом. На рис. 2*б* показана зависимость высоты ступени от промежутка времени  $\Delta t$  после предшествующего импульса РЧ-поля. Аппроксимация этой величины соотношением

$$M_Z = M_0 [1 - \exp(-\Delta t/T_1)] \quad (1)$$

позволяет найти равновесную намагниченность  $M_0$  (в относительных единицах выхода СКВИДа) и оценить время продольной релаксации. В условиях наших экспериментов спин-решеточная релаксация определяется кислородом, который, по-видимому, частично остается в кристалле при замерзании воды, содержавшей растворенный воздух. В случае заполнения вакуумного контейнера воздухом с давлением 1 атм времена  $T_1$  при  $T = 4.2$  К составляли в различных опытах от 10 до 20 мин и не зависели от величины стационарного магнитного поля в диапазоне величин  $H_0$  от 10 до 55 Э при измерениях  $T_1$  в одном опыте. При замене воздуха на гелий или азот времена  $T_1$  существенно увеличиваются; оценка  $T_1$  по соотношению (1) при измерениях с  $\Delta t < 30$  мин дает в этом случае значение  $T_1 \approx 10$  ч. При температурах 1.3–4.2 К величины  $T_1$  возрастают с понижением температуры приблизительно по закону  $T_1 \propto T^{-1}$ .

## 4. НАГРЕВ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ РЧ-ПОЛЕМ

Эволюция продольной намагниченности после включения РЧ-поля на частоте вблизи частоты ЯМР может быть описана уравнениями Провоторова [1, гл. 4; 19]. В магнитных полях  $H_0$ , сравнимых по величине с локальным полем, следует дополнительно учитывать скорость выравнивания температур дипольного и зеемановского резервуаров в лабораторной системе координат [1, гл. 6; 2]. В пренебрежении спин-решеточной релаксацией

$$\begin{aligned}\dot{\alpha} &= -(W_1 + W_2)\alpha + \left(\frac{\Delta}{\omega_0}W_1 + W_2\right)\beta, \\ \dot{\beta} &= D^{-2}(\omega_0\Delta W_1 + \omega_0^2 W_2)\alpha - D^{-2}(\Delta^2 W_1 + \omega_0^2 W_2)\beta.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — обратные температуры зеемановской и дипольной подсистем в лабораторной системе координат; продольная намагниченность  $M_Z \propto \alpha$ . Величина  $W_1 = \pi\gamma^2 H_1^2 g(\omega)$  описывает скорость выравнивания  $\alpha\omega_0/\Delta$  и  $\beta$  под действием РЧ-поля, этот процесс обычно рассматривают [1, гл. 4] как выравнивание температур (смешивание) зеемановского и дипольного резервуаров в системе координат, вращающейся вместе с РЧ-полем;  $g(\omega)$  — функция формы линии резонанса,  $\Delta = \omega_0 - \omega$  — отстройка частоты  $\omega$  РЧ-поля от резонансной частоты  $\omega_0$ . В слабых магнитных полях  $H_0$  величина  $\omega_0$  отличается от ларморовского значения  $\gamma H_0$  из-за влияния несекулярной части диполь-дипольного взаимодействия [2]. В (2)  $D = \gamma H'_L$  — локальная частота, связанная с локальным полем во вращающейся системе координат, которое определяется секулярной частью дипольного взаимодействия. Слагаемые в правых частях (2), содержащие  $W_1$ , дают обычные уравнения Провоторова, применимые в случае  $H_1 \ll H'_L$  [1, гл.4]. Величина  $W_2 = T_m^{-1}D^2/(\omega_0^2 + D^2)$  описывает скорость выравнивания  $\alpha$  и  $\beta$  в слабых магнитных полях  $H_0$  под действием несекулярной части дипольного взаимодействия.

После включения достаточно сильного, хотя и малого по сравнению с  $H'_L$ , РЧ-поля происходит быстрое, за время  $t_F^0 \approx D^2[W_1(D^2 + \Delta^2)]^{-1}$  выравнивание температур зеемановской и дипольной подсистем во вращающейся системе координат, затем медленное, определяемое величиной  $W_2$ , стремление обратной температуры (единой в этой системе координат) к нулю. В этом разделе далее мы рассматриваем случай РЧ-поля «сильного» в этом смысле. Решение уравнений (2) с начальным условием  $\alpha(0) = \beta(0)$  дает при этом двухэкспоненциальное уменьшение продольной намагниченности со временем после включения РЧ-поля:

$$\frac{M_Z(t)}{M_Z(0)} = C_F^0 \exp\left(-\frac{t}{t_F^0}\right) + (1 - C_F^0) \exp\left(-\frac{t}{t_S^0}\right). \quad (3)$$

Для сильного РЧ-поля при выполнении условия  $W_1 \gg (1/T_m)(1 + \Delta^2/D^2)^{-1}$

$$\begin{aligned}C_F^0 &\approx C_F - \frac{t_F^0}{t_S^0} \frac{2\omega_0}{\omega} \frac{\Delta^2}{D^2 + \Delta^2}, \\ t_S^0 &\approx t_S + t_F^0 \left(\frac{\omega_0\Delta + D^2}{\omega D}\right)^2.\end{aligned}\quad (4)$$

Вторые слагаемые в правых частях (4) являются поправками к величинам

$$C_F = \frac{D^2}{D^2 + \Delta^2} \frac{\omega}{\omega_0}, \quad t_S = T_m \frac{D^2 + \Delta^2}{D^2} \frac{\omega_0^2 + D^2}{\omega^2}, \quad (5)$$

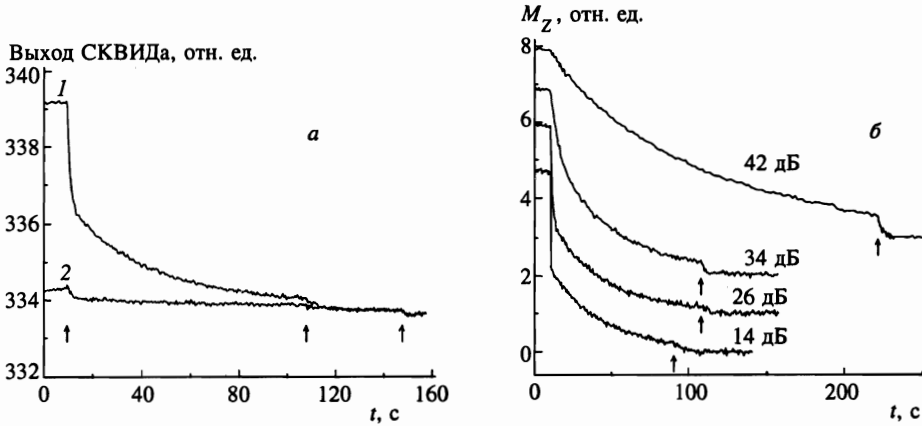


Рис. 3. *a* — Записи выхода СКВИДа для двух последовательных циклов включений РЧ-полей. Стрелки отмечают моменты времени включения РЧ-поля  $H_1 = 11$  мЭ (аттенуатор генератора 26 дБ) с частотой  $\omega/2\pi = 180$  кГц, РЧ-поля  $H_1 = 8.6$  мЭ с резонансной частотой 193 кГц и выключения РЧ-полей. Запись 2 начата через 62 с после окончания записи 1. После выключения РЧ-поля видна релаксация сигнала стенок. *б* — Результат вычитания кривых 1 и 2 для различных величин РЧ-поля (в децибелах аттенуатора). Стрелки отмечают время включения РЧ-поля резонансной частоты. Кривые последовательно смещены на единицу по оси ординат

которые дают «вес» начального быстрого этапа и постоянную времени на медленном этапе уменьшения  $M_Z$  в пределе сильного РЧ-поля.

Записи выхода СКВИДа, показывающие эволюцию продольной намагниченности после включения РЧ-поля, приведены на рис. 3а. Сигнал стенок контейнера и держателя РЧ-катушек составлял около  $0.04 M_0$  и был, по-видимому, обусловлен в основном спинами протонов лавсана и эпоксидной смолы; время их продольной релаксации в наших условиях порядка 1–10 с. Для исключения этого сигнала при каждом выбранном значении частоты РЧ-поля проводилась последовательность измерений из двух циклов. В конце каждого цикла для полного насыщения спиновой системы включалось РЧ-поле на резонансной частоте  $\omega_0$ . Время перед вторым циклом, около 1 мин, было достаточным для релаксации спинов протонов стенок. Записи выхода СКВИДа для первого и второго циклов вычитались на ЭВМ (рис. 3б). Полученные кривые на промежутке времени от включения РЧ-поля выбранной частоты до включения РЧ-поля резонансной частоты были аппроксимированы по соотношению (3). Из рис. 3б видно, что при увеличении  $H_1$  вес начального этапа  $C_F^0$  и постоянная времени на медленном этапе  $t_S^0$  перестают зависеть от  $H_1$ . По найденным величинам  $C_F^0$  и  $t_S^0$  с учетом поправок на конечную величину РЧ-поля по соотношениям (4) были рассчитаны величины  $C_F$  и  $t_S$ . Зависимости этих величин от частоты приложенного РЧ-поля показаны на рис. 4а; приведены кривые, аппроксимирующие полученные точки по соотношениям (5). Время  $T_m$  является экстраполяцией  $t_S$  на случай точного резонанса.

Если частота РЧ-поля равна  $\omega_0$ , то медленный этап имеет нулевой вес, эволюция продольной намагниченности описывается одной постоянной времени  $t_F^0 = 1/W_1$ : РЧ-поле «нагревает» зеemanовскую подсистему, не затрагивая дипольную. При приложении РЧ-поля частоты  $2\omega_0$  мы также наблюдали одноэкспоненциальный процесс

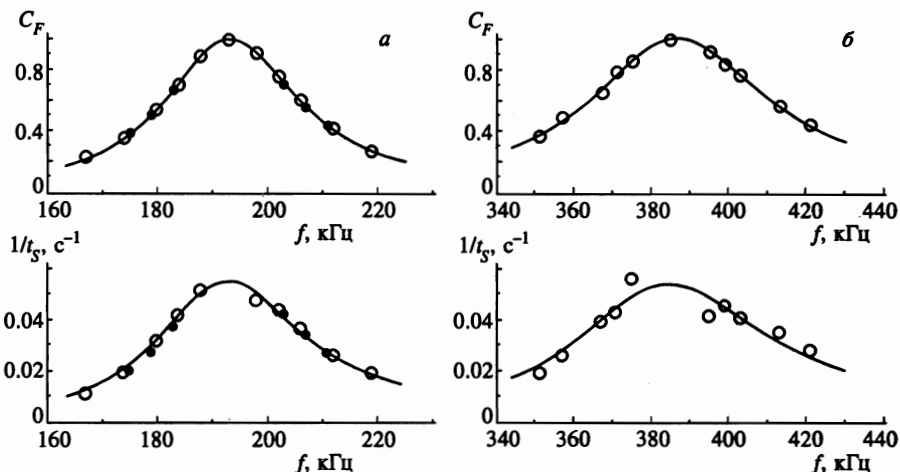


Рис. 4. *a* — Частотные зависимости величин  $C_F$  и  $t_S$ , рассчитанные по соотношениям (4), и кривые, аппроксимирующие эти величины по соотношениям (5):  $\circ$  —  $T = 4.2$  К,  $\bullet$  —  $T = 1.3$  К. Измерения с  $H_0 = 44.7$  Э,  $H_1 = 17$  мЭ. *б* — Результаты измерений при  $\omega$  вблизи  $2\omega_0$  в этих же условиях с  $H_1 = 120$  мЭ. Кривые рассчитаны по соотношениям (6) со значениями  $D$  и  $T_m$ , определенными по частотным зависимостям величин  $C_F$  и  $t_S$ , показанных на рис. *a*

уменьшения  $M_Z(t)$ . При отстройке  $\omega$  от  $2\omega_0$  измеренные вес начального этапа  $C_F$  и постоянная времени медленного этапа  $t_S$  в случае сильного РЧ-поля (рис. 4б), могут быть описаны соотношениями аналогичными (5), в которых значение  $\Delta$  заменено на  $\omega_0 - \omega/2$ :

$$C_F \approx D^2 [D^2 + (\omega_0 - \omega/2)^2]^{-1}, \quad t_S \approx T_m [D^2 + (\omega_0 - \omega/2)^2] D^{-2}. \quad (6)$$

Величины  $D$ , являющиеся подгоночными параметрами при описании частотных зависимостей  $C_F$  и  $t_S$  вблизи основной линии ЯМР, с точностью определения не зависели от  $H_0$  и составляли  $D/\gamma = 3.7 \pm 0.2$  Э. Полученная величина  $D/\gamma$  соответствует  $(M_2/3)^{1/2}$  [1], где  $M_2$  — второй момент Ван Флека линии ЯМР. Результаты измерения величин  $\omega_0$ , также являвшихся параметрами подгонки, приведены на рис. 5. Отклонение  $\omega_0$  от ларморовской величины  $\gamma H_0$  согласуется с зависимостью  $\omega_0 - \gamma H_0 \propto 1/H_0$  [2].

Величины  $T_m$ , полученные при измерениях вблизи основной линии ЯМР, показаны на рис. 6. Во всех экспериментальных условиях время  $T_m$  составляло не более  $0.2T_1$ . Величины  $T_m$  не зависят от температуры и сорта остаточного газа. Это показывает, что спин-решеточная релаксация не существенна для процесса смешивания дипольной и зеэмановской подсистем в этих условиях. Для проверки возможного влияния примеси дейтерия, ядро которого имеет спин 1 и величину квадрупольного расщепления в решетке льда 0.2 МГц [11], были проведены опыты с концентрацией дейтерия, увеличенной в 10 раз по сравнению с естественной. Влияние примеси дейтерия на скорость дипольно-зеэмановской кроссрелаксации не обнаружено. Ядра  $^{17}\text{O}$ , имеющие квадрупольное расщепление  $\approx 1.7$  МГц [20] для льда, значительно превышающее частоты ЯМР протонов в наших условиях, по-видимому, также не существенны для дипольно-зеэмановского смешивания протонной системы. Зависимость  $T_m(H_0)$

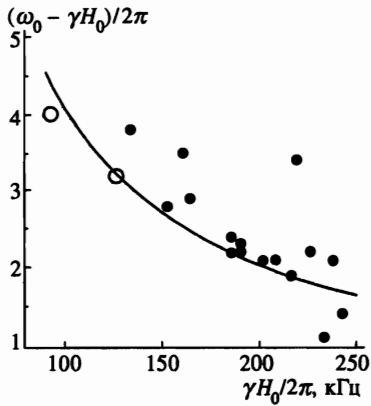


Рис. 5

Рис. 5. Сдвиг резонансной частоты относительно ларморовского значения по измерениям с сильным РЧ-полем (●). Величины  $(\gamma/2\pi)M_1$ , полученные при измерении формы линии ЯМР (○). Сплошная кривая — расчет по соотношению (9)

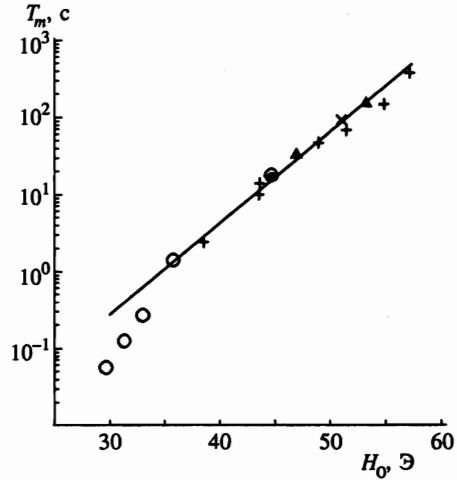


Рис. 6

Рис. 6. Время смешивания зеemanовской и дипольной подсистем для различных температур и типов остаточного газа: + — 4.2 К, гелий; o — 4.2 К, воздух; • — 1.3 К, воздух; x — 4.2 К, азот; ▲ — примесь 0.15% D<sub>2</sub>O, 1.3 К, воздух. Прямая — расчет по соотношению (7)

(рис. 6) для  $T_m > 1$  с ( $H_0 > 35$  Э) может быть описана как

$$T_m = T^* \exp(H_0/H^*), \quad T^* = 6 \cdot 10^{-5} \text{ с}, \quad H^* = 3.6 \text{ Э}. \quad (7)$$

Найденное время  $T_m$  характеризует поликристаллический образец и, по-видимому, является средним по распределению величин для различных ориентаций гранул. Оценим ширину этого распределения в предположении  $H^* \propto M_2^{1/2}$  с использованием данных об анизотропии второго момента [9]: не рассматривая максимум  $M_2$  при  $H_0$  вдоль гексагональной оси,  $M_2^{max}/M_2^{min} = 1.2$ . Тогда величина  $T_m = 400$  с является средней по распределению с  $T_m^{max}/T_m^{min} \simeq 5$ . Приведенная оценка указывает на необходимость использования монокристаллических образцов для измерения больших времен теплового смешивания.

## 5. ФОРМА ЛИНИИ ЯМР

В магнитных полях  $H_0 < 30$  Э времена выравнивания температур зеemanовской и дипольной подсистем  $T_m < 0.1$  с; при этом в присутствии слабого переменного поля сохраняется равенство температур этих резервуаров в лабораторной системе координат. Процесс нагрева спиновой системы достаточно слабым переменным полем описывается одной постоянной времени [13, 14]. При  $H_0 < 30$  Э эта постоянная времени может быть



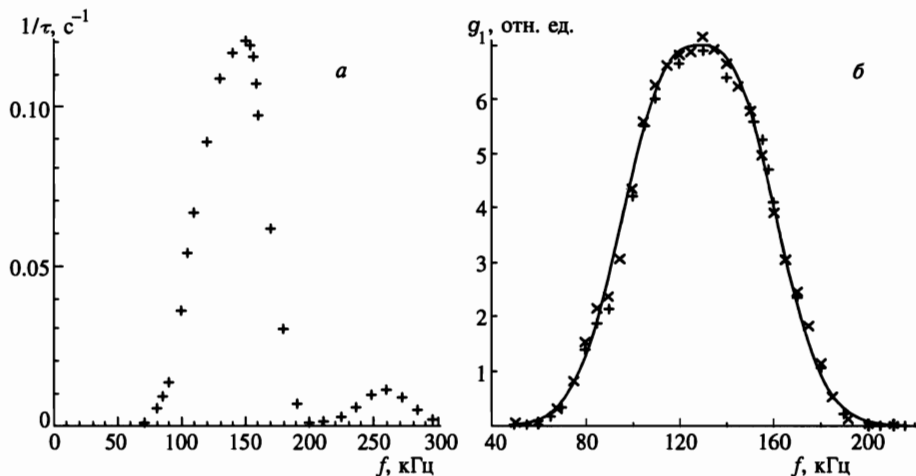


Рис. 7. *a* — Скорость нагрева спиновой системы РЧ-полем, приведенная к одному значению  $H_1 = 18$  мЭ;  $H_0 = 29.6$  Э,  $T = 4.2$  К. *б* — Форма основной линии ЯМР,  $H_0 = 29.6$  Э, +, x — экспериментальные точки, полученные в двух опытах. Сплошная кривая — свертка дублета Пейка и гауссовой кривой

мала по сравнению с  $T_1 \gtrsim 10$  мин. Такой случай рассматривается в этом разделе. Время нагрева спинов слабым РЧ-полем по уравнениям (2) есть

$$\tau = \frac{1}{\pi\gamma^2 H_1^2 g(\omega)} \frac{\omega_0^2 + D^2}{\omega^2} \quad (8)$$

при условии  $\tau \gg T_m(1 + \Delta^2/D^2)$ . Измерения скорости нагрева спиновой системы РЧ-полем для исключения сигнала стенок ячейки проводились с помощью последовательностей из двух циклов, описанных в гредыдущем разделе. Величины РЧ-поля выбирались так, чтобы  $\tau \approx 10$  с вблизи резонансной и удвоенной резонансной частот и  $\tau \approx 100$  с на «крыльях» этих линий. При этом можно пренебречь влиянием спин-решеточной релаксации. Величины  $1/\tau \propto \omega^2 g(\omega)$  для поля  $H_0 = 29.6$  Э показаны на рис. 7а. Выделим линии вблизи основной и удвоенной частоты ЯМР:  $g(\omega) = g_1 + g_2$ . Для функции формы  $g_1$  основной линии резонанса была рассчитана резонансная частота

$$\omega_0 = \frac{\int \omega g_1 d\omega}{\int g_1 d\omega},$$

сдвиг от ларморовского значения частоты  $\gamma M_1 = \omega_0 - \gamma H_0$  и второй момент (в единицах  $\text{с}^{-2}$ )

$$\gamma^2 M_2 = \frac{\int \omega^2 g_1 d\omega}{\int g_1 d\omega} - \omega_0^2;$$

при интегрировании рассматриваем только частоты  $\omega > 0$ .

Сдвиг частоты линии ЯМР относительно ларморовского значения вызван несекулярной частью диполь-дипольного взаимодействия; этот сдвиг можно отнести к увеличению эффективного поля, действующего на спин, из-за локальных полей, перпендику-

лярных  $H_0$  [2]. Для поликристалла с хаотической ориентацией гранул («порошка») [21]

$$M_1 = \frac{2}{3} \frac{M_2}{H_0}. \quad (9)$$

Измеренная величина сдвига линии близка к рассчитанной по соотношению (9) (рис. 5). Соотношение (9) описывает и сдвиг частоты резонанса  $\omega_0 - \gamma H_0$ , найденный при измерениях с сильным РЧ-полем.

Данные для  $M_2$  и относительной интенсивности линии вблизи удвоенной ларморовской частоты приведены в таблице. Величины  $M_2$ , полученные нами, близки к значению  $M_2 = 33.8 \text{ Э}^2$ , приведенному авторами работы [11] для поликристаллического гексагонального льда. Относительная интегральная интенсивность линии вблизи удвоенной ларморовской частоты для порошка, рассчитанная Ченгом [22], равна

$$\frac{\int g_2 d\omega}{\int g_1 d\omega} = \frac{2}{3} \frac{M_2}{H_0^2}. \quad (10)$$

Результаты расчета этой интенсивности по соотношению (10) приведены в таблице. Измеренные величины интенсивности линии вблизи удвоенной ларморовской частоты согласуются с теоретическими значениями (10). Отметим, что с точностью измерений относительная интегральная интенсивность этой линии равна просто отношению пиков  $g_2$  и  $g_1$ , которое было экспериментально определено и для более сильного поля  $H_0$ .

$H_0, \text{ Э}$	$\frac{\gamma H_0}{2\pi}, \text{ кГц}$	$M_2, \text{ Э}^2$	$\int g_2 d\omega / \int g_1 d\omega$		$\frac{g_2(2\omega_0)}{g_1(\omega_0)}$
			расчет (10)	измерение	
21.8	93	33.0	0.048	0.039	0.057
29.6	126	34.6	0.026	0.021	0.027
44.7	190	—	0.011	—	0.012

Калибровка РЧ-поля  $H_1$  была проведена по площади под частотной зависимостью величины  $(\tau\omega^2)^{-1}$  для основной линии ЯМР с использованием соотношения (8) и нормировки  $\int g_1 d\omega = 1$ , выполняющейся с точностью  $\simeq M_2/H_0^2$  [14].

Форма основной линии ЯМР (рис. 7б) может быть описана [23, гл. VII] сверткой дублета Пейка, дающего спектр порошка не взаимодействующих друг с другом пар спинов с фиксированным межъядерным расстоянием, и гауссовой функции формы  $\exp[-(\omega - \omega_0)^2/(2b^2)]$ . Такой подход применяется при описании формы линии резонанса протонов в кристаллогидратах, эффективное (с учетом возможных колебаний молекулы) межпротонное расстояние в молекуле воды полагают равным  $R_{PP} = 1.58 \text{ \AA}$  [24]. Второй момент дублета Пейка составляет для этого расстояния

$$\frac{9}{20} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{R_{PP}^6} = 23 \text{ Э}^2.$$

Величину  $b$  можно оценить по измеренному значению  $M_2$ ,  $b/\gamma \approx 3.3 \text{ Э}$ . Внутримолекулярный вклад во второй момент составляет, таким образом, около  $0.7 M_2$ . В целом результаты для основной линии ЯМР, полученные при измерениях скорости нагрева спинов РЧ-полем, хорошо согласуются с данными работы [11].

Авторы работы [9] рассмотрели возможность влияния на форму линии ЯМР туннельных переориентаций молекул в решетке льда на  $180^\circ$  вокруг биссектрисы угла Н–О–Н и пришли к выводу, что частоты таких движений меньше дипольной частоты:  $\sim 10^4$  Гц. Частоту туннельной переориентации в предположении синусоидальной угловой зависимости потенциальной энергии можно оценить по соотношению

$$\nu_t \simeq \nu_l \exp\left(-2\sqrt{2IU/\hbar}\right), \quad (11)$$

где  $\nu_l$  — частота либрационных колебаний  $\simeq 10^{13}$  Гц [24],  $I$  — момент инерции молекулы. Для высоты барьера  $U$  возьмем величину энергии активации для температурной зависимости  $T_1$  протонов льда без примесей по измерениям Куме [7] в области термоактивированных переориентаций при  $t > -40^\circ\text{C}$ :  $U = 0.44$  эВ. Расчет по соотношению (11) дает  $\nu_t \sim 10^{-1}$  Гц. По-видимому, столь низкие частоты туннельных переориентаций несущественны также и для процесса дипольно-зеemanовской кроссрелаксации.

## 6. ВЫВОДЫ

В данной работе измерены времена кроссрелаксации между зеemanовской и дипольной подсистемами для спинов протонов льда в магнитных полях 30–57 Э. В диапазоне времен от 1 с до наибольшей измеренной величины  $4 \cdot 10^2$  с найденная зависимость  $T_m$  от стационарного магнитного поля описывается соотношением (7). Полученный результат подтверждает вывод теории [5] об экспоненциальном поведении  $T_m(H_0)$  в пределе возрастания  $T_m$  для дипольно-зеemanовской кроссрелаксации спинов одного сорта.

Полученная нами величина второго момента близка к данным работы [11]. Найденные экспериментально сдвиг основной линии ЯМР и интенсивность линии вблизи удвоенной частоты согласуются с теоретической оценкой [21, 22] этих величин.

Один из авторов (И. С. С.) благодарен В. А. Ацаркину за обсуждения работы. Работа выполнена в рамках проекта «Магнитометр» Государственной научно-технической программы «Фундаментальная метрология».

## Литература

1. М. Гольдман, *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1972).
2. В. А. Ацаркин, ФТТ 27, 656 (1985).
3. В. А. Сафин, В. А. Скребнев, В. М. Винокуров, ЖЭТФ 87, 1889 (1984).
4. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, Москва (1984).
5. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ 106, 1097 (1994).
6. М. И. Булгаков, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров и др., Письма в ЖЭТФ 58, 614 (1993).
7. K. Kume, J. Phys. Soc. Jap. 15, 1493 (1960).
8. K. Kume and R. Hoshino, J. Phys. Soc. Jap. 16, 290 (1961).
9. D. E. Barnaal and I. J. Lowe, J. Chem. Phys. 46, 4800 (1967).
10. S. W. Rabideau, E. D. Finch, and A. B. Denison, J. Chem. Phys. 49, 4660 (1968).
11. J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, and D. D. Klug, J. Chem. Phys. 96, 8503 (1992).
12. M. Kohl, M. Odehnal, V. Petricek et al., J. Low Temp. Phys. 72, 319 (1988).

13. Л. С. Власенко, Н. В. Заварицкий, С. В. Сорокин, В. Г. Флейшер, ЖЭТФ **91**, 1496 (1986).
14. A. G. Anderson, Phys. Rev. **125**, 1517 (1962).
15. О. В. Лоунасмаа, *Принципы и методы получения температур ниже 1 К*, Мир, Москва (1977).
16. И. С. Солодовников, Н. В. Заварицкий, ЖЭТФ **110**, 2047 (1996).
17. А. А. Евтушенко, М. Б. Мартиросян, В. Ф. Петренко, ФТТ **30**, 2133 (1988).
18. P. V. Hobbs, *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford (1974), p. 592-595.
19. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961).
20. Y. Margalit and M. Shporer, J. Magn. Reson. **43**, 112 (1981).
21. Л. Л. Буишвили, Н. П. Гиоргадзе, М. Д. Звиаддзе, ЖЭТФ **72**, 750 (1977).
22. H. Cheng, Phys. Rev. **124**, 1359 (1961).
23. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
24. С. П. Габуда, А. Ф. Ржавин, *Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках*, Наука, Новосибирск (1978).