

Włodzimierz PAPROTNY  
Barbara SALAMON  
Jacek SZUBER

Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

BADANIA MONOKRYSTAŁÓW KDP METODĄ  
MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO (MRJ)

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań monokrystałów KDP metodą magnetycznego rezonansu jądrowego na spektrometrze WT-1 na pasmo ciągłe w dwóch ustawieniach monokrystału KDP w stałym polu magnetycznym  $H_0$ . Przedstawiono także zależność temperaturową pochodnej linii absorpcji MRJ dla przypadku  $c \perp H_0 \perp H_1$ .

1. WSTĘP

Jednym z aktualnych problemów fizyki ciała stałego jest zagadnienie badania dynamiki sieci molekularnych i struktury jonu, drobiny lub ich grup. Drganiom rotacyjnym, wibracyjnym czy ruchom translacyjnym towarzyszą zmiany makroskopowych wielkości fizycznych, takich jak stopień symetrii struktury krystalicznej, ciepło właściwe, stała dielektryczna itd.

Zagadnienia te można badać metodami ultradźwiękowymi, dyfrakcji promieni X, spektroskopii w podczerwieni i metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ).

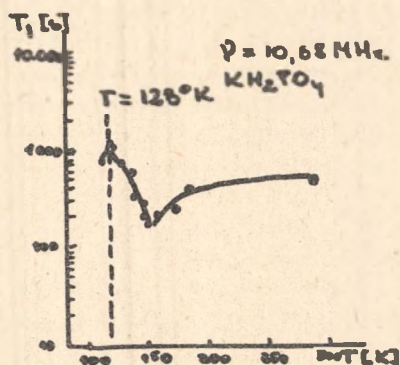
Badanie kształtu i drugiego momentu szerokiej linii absorpcji MRJ oraz ich zależności temperaturowej i kątowej dostarcza wielu informacji o strukturze i ruchach grupy molekularnej, zawierającej jądra, w których zachodzi rezonansowa absorpcja energii, przy czym warunek rezonansowego pochłaniania energii jest następujący:

$$\nu = \gamma(H_0 \pm H_{lok}),$$

gdzie:

- $\nu$  - częstość rezonansowa jąder,
- $\gamma$  - czynnik giromagnetyczny,
- $H_0$  - natężenie stałego pola magnetycznego,
- $H_{lok}$  - pole magnetyczne pochodzące od sąsiednich jąder.

Dotychczasowe badania monokrystałów grupy KDP metodą MRJ były w większości przeprowadzone przez Blinca i współpracowników [2]. Zmierzoną przez



Rys. 1. Zależność temperaturowa czasu relaksacji podłużnej z (siecią) dla czystego niezdeuterowanego monokryształu KDP 2

nich zależność temperaturową czasu relaksacji podłużnej  $T_1$  przedstawia rys.1. Poszerzeniem tych badań były prace prowadzone w Kazaniu przez Bogdanową i współpracowników [3] z zakresu przejść fazowych w monokryształach KDP o 80% stopniu zdeuterowania.

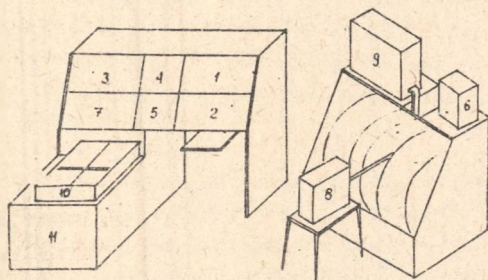
Metodą MRJ można badać przejścia fazowe w następujących przypadkach:

- Gdy występują zmiany objętości czy symetrii komórki elementarnej, w tym może wystąpić nieznaczna zmiana szerokości linii lub jej drugiego momentu [4], wynikająca ze zmiany oddziaływania międzydrobinowego.
- Przejście polegające na uruchomieniu rotacji może być widoczne jako

zwężenie linii absorpcji [6]. Anomalie ciepła właściwego tłumaczone są właśnie jako uruchomienie rotacji wzdłuż osi drobinowej.

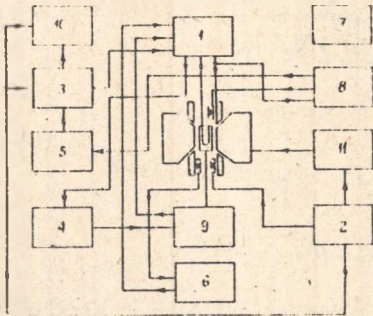
## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiony jest schemat blokowy spektrometru do badania szerokich linii MRJ, na którym wykonano pomiary. Spektrometr WT-1



Rys. 2. Rozmieszczenie bloków spektrometru WT-1

- 1) odbiorniki i modulatory, 2) układ regulacji pola magnetycznego, 3) monitor, 4) zasilacz klistronu i układ ARCz, 5) blok znaczników pola magnetycznego, 6) głowica MKJ, 7) zasilacz elektroniki, 8) magnetometr, 9) blok mikrofalowy spektrometru EPR, 10) zasilacz elektromagnesu, 11) rejestrator XY, 12) hallotron



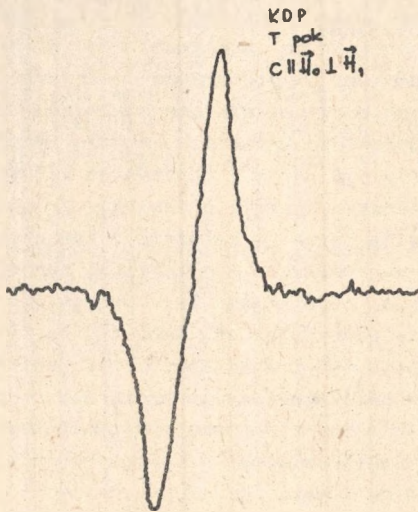
Rys. 3. Schemat blokowy spektrometru WT-1 (oznaczenia jak na rys. 2)

pracuje w reżimie ciągłym, jest łatwy w obsłudze i posiada wygodne rozmieszczenie elementów i dostęp do wszystkich swoich bloków. Zastosowane elementy półprzewodnikowe i obwody scalone czynią elektronikę prawie niezawodną. Podstawowym elementem spektrometru jest autodyna Hopkinsa pracująca na częstotliwościach 13-21 MHz. Blok detekcyjny rejestruje pierwszą pochodną linii absorpcji na piasku XY lub na monitorze; przy częstotliwości modulacji 78 Hz i amplitudzie modulacji do 40 Gs. Dostrojenie do rezonansu odbywa się przy pomocy pola magnetycznego, przy czym przemiatanie pola jest możliwe w zakresie od 0,2 do 1,0 T. Liniowość przemiatania jest rzędu 1,5%, a czas przemiatania w zakresie od 5 s do 60 min. Elektromagnes współpracujący ze spektrometrem aa pola od 0,01 do 1,2 T. Wzmocnienie sygnału, fazę i stałą czasową filtra RC można regulować.

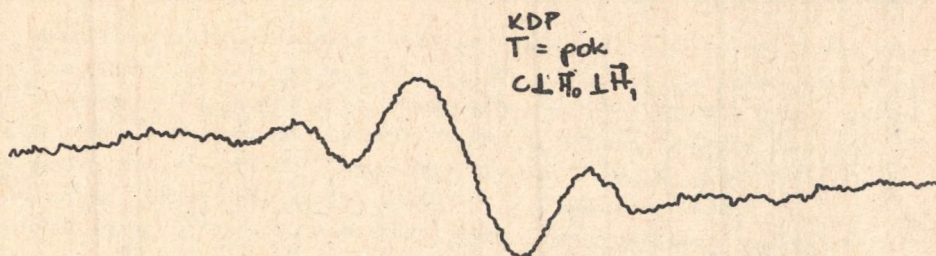
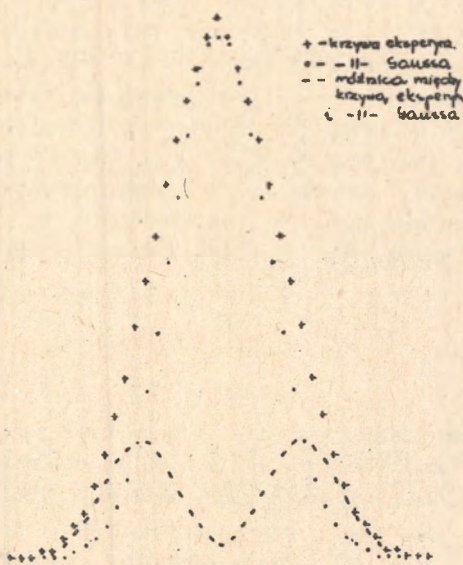
### 3. WYNIKI POMIARÓW

Rysunki 4 i 5 przedstawiają pochodne linii absorpcji rezonansu jądrowego dla monokryształu KDP zdjęte na spektrometrze WT-1. Rys. 7 przedsta-

wia zależność temperaturową linii absorpcji monokryształu KDP, gdy  $c \perp \vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$ . Czas relaksacji podłużnej z siecią został zmierzony na spektrometrze impulsowym metodą echa spinowego i wynosi  $T_1 = 22$  ms. Widmo MRJ w KDP jest przedstawione na rys. 4 i 5. Jest ono różne dla różnego ustawienia kryształu w polu magnetycznym  $\vec{H}_0$ . Dla  $c \parallel \vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$  widmo składa się z jednej szerokiej linii około 15,2 Gs. Analiza numeryczna kształtu tej linii wykazała, że linia ta składa się z linii centralnej typu Gaussa oraz szerokiej linii dwupikowej, którą dodaje się do centralnej, zlewając się z nią w jedną linię, co widać na rys. 6. Dla  $c \perp \vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$  składa się ono z centralnej linii o szerokości około 3 Gs



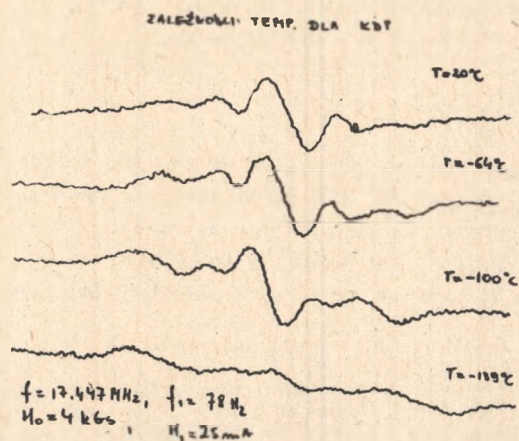
Rys. 4. Pochodne linii absorpcji dla  $\vec{H}_0 \perp \vec{H}_1 \parallel c$

Rys. 5. Pochodne linii absorpcji dla  $\vec{H}_0 \perp \vec{H}_1 \perp c$ Rys. 6. Analiza numeryczna krzywej rezonansowej  $\vec{H}_0 \perp \vec{H}_1 \parallel c$ 

+ - krzywa eksperymentalna, - - - krzywa Gaussa, - - - różnica między krzywą eksperymentalną i krzywą Gaussa

oraz dwóch dwupikowych o szerokości odpowiednio 10,5 i 17,5 Gs. Linia pięciopikowa stanowi ciekawy wynik eksperymentalny. Aby jednoznacznie ją zinterpretować należałoby zrobić serię zależności kątowych i temperaturowych. Na podstawie wyników pomiarów proponujemy wstępną interpretację tych linii. W kryształach KDP jądra wodoru wykonują przeskoki między minimami potencjału wiązania wodorowego. Te oscylujące protony są źródłem centralnej linii rezonansowej. Jednocześnie w pobliżu każdej grupy  $PO_4$  znajdują się dwa jądra wodoru. Dwa protony z wiązań O-H dają jedną z linii dwupikowych. Zewnętrzna linia dwupikowa pochodzi prawdopodobnie od cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni kryształu, ponieważ pojawia się ona w obu położeniach kryształu w polu magnetycznym. Wraz z obniżaniem się temperatury ustają przeskoki protonów

wzdłuż wiązań wodorowych i linia centralna znika. Z zależności temperaturowej, przedstawionej na rys. 7, widać wyraźnie, że w przedziale temperatur 134-173°K pojawia się przejście fazowe tego kryształu, polegające na rozsunięciu się wiązań i unieruchomieniu pewnych stopni swobody, co jest widoczne w poszerzeniu się linii absorpcji MRJ i zniknięciu pików centralnego. Ciekawym uzupełnieniem tych badań byłoby wykonanie serii takich pomiarów dla kryształów KDP o różnym stopniu zdeuterowania. Pozwoliłoby to na dokładną analizę struktury i ruchów cząsteczkowych w takich kryształach



Rys. 7. Zależność temperaturowa pochodnej linii absorpcji

## PODZIĘKOWANIE

Autorzy serdecznie dziękują doc. dr hab. A. Opińskiemu za wnikliwe przejrzenie pracy i szereg cennych uwag.

## LITERATURA

- [1] Hannel J.W.: Wstęp do teorii MRJ. PWN, Warszawa 1960.
- [2] Blinc R.: Materiały konferencji Radiospektroskopii "RAMIS". Poznań 1977
- [3] Bogdanowa H.F. i inni: Ż.E.T.F. 65 3 9 1973.
- [4] Gutowsky H.S., Pake G.: J. Chem. Phys. 18 162 1950.
- [5] Pake G.F.: J. Phys. Chem. 16 327, 1948.
- [6] Van Vleck J.H.: Phys. Rev. 74 1148, 1948.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ KDP МЕТОДОМ МАГНИТНОГО ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА

## Резюме

Были представлены результаты исследований монокристаллов. Методом резонанса ядерного на спектрометре WT-1 на непрерывную зону в двух положениях монокристалла KDP в постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$ .

Была представлена также температурная зависимость производной линии абсорпции NMR для случая  $e \perp \vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$ .

INVESTIGATION OF MONOCRYSTALS KDP BY MEANS  
OF THE METHOD OF MAGNETIC NUCLEAR RESONANCE

S u m m a r y

There have been presented results of the investigation of monocrystals KDP by means of the method of magnetic nuclear resonance on the spectrometer WT-1 upon continuous band in two settings of monocrystal KDP in constant magnetic field  $\vec{H}_0$ . There has also been presented the temperature dependence of the derivative absorption line NMR for the  $c \perp \vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$  case.