

РОЛЬ ПАРАМЕТРОВ ПОЛЕЙ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СПИН-СИСТЕМУ В ПРОЦЕССАХ ГЕНЕРАЦИИ ГАРМОНИК

И.И.Садыхов

*Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 10 июня 1997 г.

Воздействием на парамагнетик скрещенным постоянным и переменным магнитными полями в непрерывном режиме исследовался сигнал индукции на удвоенной и утроенной частоте накачки. Объект изучения – порошковый дифенилпикрилгидразил, частота накачки – 11 МГц. Показано, что эффект генерации гармоник и их ориентационные зависимости обусловлены нелинейными изменениями величины и угла "качания" векторной суммы полей воздействия и частоты прецессии спиновой намагниченности. Обнаружены аномалии в эффекте Блоха – Зигерта.

PACS: 76.30.-v

Изучению многоквантовых резонансных эффектов посвящено немало публикаций. Так, в работе [1] экспериментально и теоретически исследован эффект генерации второй гармоники спин-системой. Резонанс наблюдался при двух значениях внешнего статического магнитного поля H_z $H(1) = \omega_p/\gamma$ и $H(2) = 2\omega_p/\gamma$, где ω_p – частота накачки, γ – гиромагнитное отношение. В статье [2] изложены результаты исследований низкополевых мультиквантовых резонансов методом оптического детектирования ЭПР от ион-радикальных пар. Авторы этой работы приводят результаты наблюдений не только первых двух резонансов, но и третьего резонанса, то есть $H(3) = 3\omega_p/\gamma$. Теоретически возникновение эффекта генерации гармоник можно описать, используя квантовомеханический подход [1–3] или подход квазиклассический, предложенный Блохом [4]. В первом случае возникают проблемы в определении порядка приближения, особенно когда амплитуда "возмущающего" переменного поля H_m сравнима или даже меньше величины поля статического H_z . Обычно переменное поле ориентировано вдоль оси x , а его компонента $H_x(t) = H_m \cos(\omega_p t)$. Во втором случае исходные феноменологические уравнения Блоха позволяют также вычислить компоненты гармоник и их ориентационные зависимости [5], однако они могут быть корректными только при условии $H_m \ll H_z$. В рамках приближения обоих методов можно рассчитать ожидаемые значения спектроскопических параметров – интенсивностей, моментов и форм резонансных линий, а также сдвиги этих линий обусловленные эффектом Блоха – Зигерта (ЭБЗ) [6, 7]. В частности, квантовый подход предсказывает неодинаковость эффектов уширения линий и их сдвигов в зависимости от H_m для двух- и трехквантовых переходов. Насколько нам известно, экспериментальной проверке эти эффекты не подвергались. Более того, хотя в работах [1, 2] и использовались довольно интенсивные поля накачки, достаточные для обнаружения уширения линий и их сдвигов, но авторы об этом не сообщают и этот вопрос не обсуждают. Для корректного сравнения опытных данных с теоретическими необходимо исследовать экспериментально не только параметры второй гармоники, но и, как минимум, третьей, причем изучаемых одним и тем же образцом. При этом

отношение H_m/H_z должно быть достаточным для надежного измерения ЭБЗ. Решение этих задач явилось целью предлагаемой работы.

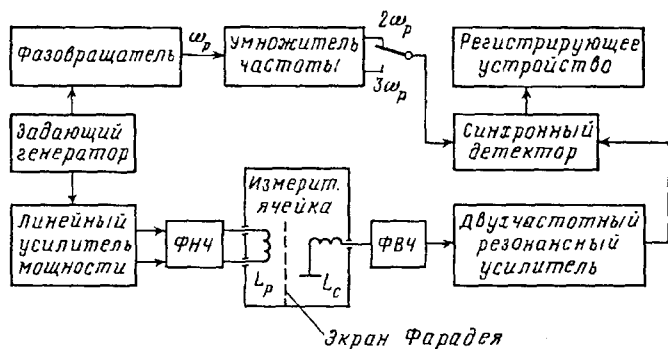


Рис.1. Функциональная схема спектрометра

Для получения экспериментальных результатов был создан когерентный спектрометр со скрещенными катушками, функциональная схема которого приведена на рис.1. Как видно, в общих чертах схема аналогична схемам спектрометров высокого разрешения первого поколения [8], но имеет ряд существенных отличий. Во-первых, усиливаются и детектируются сигналы не первой, а второй и третьей гармоники. Во-вторых, используется линейный усилитель мощности, фильтр нижних частот и экран Фарадея, чтобы максимально уменьшить попадание в измерительную ячейку паразитных наводок на частоте принимаемого сигнала, неизбежно возникающих в цепи генератора и усилителя мощности. Конструктивно приемная катушка L_c состоит из двух седлообразных половин и помещена внутри цилиндрической катушки L_p , а между этими катушками размещен экран Фарадея. Фильтр высоких частот необходим для предотвращения попадания остаточного высокочастотного напряжения накачки на входной каскад двухчастотного усилителя. Постоянное поле H_z , ортогональное полю H_x , создается катушками Гельмгольца (на схеме не показаны) и может ориентироваться относительно оси приемной катушки L_c на угол β . Параметры спектрометра: $\omega_p/2\pi = 11$ МГц, $H_z = (-60) \div (+60)$ Э, $H_m = 2 \div 12$ Э, $\beta = (-180) \div (+180)$. Неоднородности полей в центре катушек в объеме образца 0.4 см^3 не превышает 2% для H_x и 0.5% для H_z . Уровень паразитных наводок по обоим каналам также не превышает среднего уровня исследуемого сигнала, причем в отсутствие поля накачки H_x возможный сигнал ЭПР от этих наводок не наблюдается даже при максимальном усилении. Измерение H_z производилось по положениям линий ЭПР на частотах гармоник, а амплитуда H_m калибровалась индукционным методом и по ЭБЗ. В качестве объекта исследования выбран порошковый поликристаллический дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) – наиболее изученный парамагнетик с узкой одиночной линией ЭПР [1, 9]. Экспериментальные результаты в виде сплошных кривых приведены на рис.2. Как видно, на обоих гармониках обнаруживаются достаточно четкие, симметричные по полю H_z и антисимметричные по величине резонансы $R(m, n)$. Здесь m – номера резонансов, возникающих по мере возрастания поля H_z , n – номера гармоник, посредством которых регистрируются резонансы. В этом обозначении классический ЭПР может быть представлен как $R(1, 1)$. По кривым a и b (рис.2) нетрудно заметить, что резонансы $R(1, 2)$ и $R(1, 3)$ имеют примерно одинаковую, но сильно уширенную форму линии.

Положения максимумов этих резонансов в первом приближении определяются несколько видоизмененным соотношением Блоха – Зигерта:

$$H_{R1} = H_{R(1,n)} \{ 1 + [H_m/kH_{R(1,n)}]^2 \}. \quad (1)$$

Здесь $H_{R1} = \omega_p/\gamma$ – резонансное значение поля H_z при $H_m \ll H_{R1}$, $H_{R(1,n)}$ – резонансное значение поля H_z при заданном H_m , γ – гиромагнитное отношение, $k = 4$.

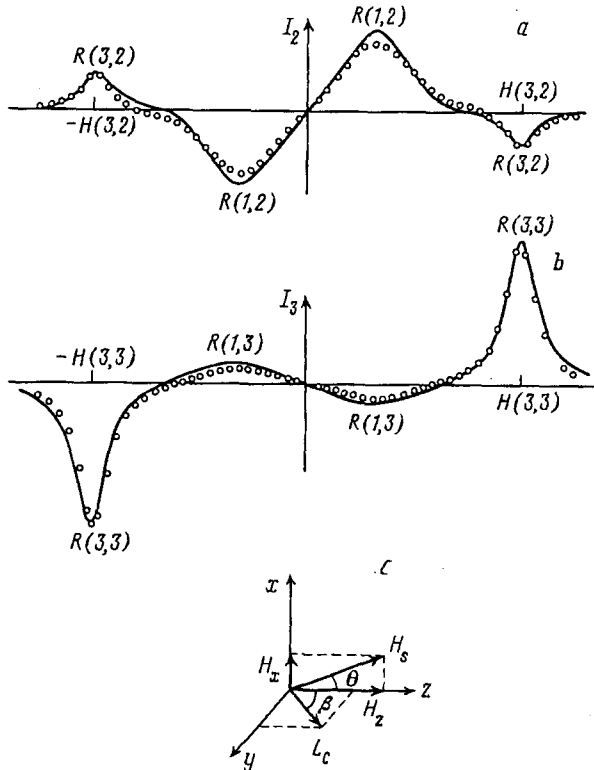


Рис.2. Записи интенсивностей сигналов от ДФПГ (сплошные кривые) массой 0.16 в зависимости от H_z и заданном $H_m = 4.8 \text{ Э}$: а – синус-компонента сигнала второй гармоники (I_2) при $\beta = 0$; б – косинус-компонента сигнала третьей гармоники (I_3) при $\beta = \pi/2$; с – взаимные ориентации полей H_x , H_z и оси приемной катушки L_c (масштаб уменьшен в 1.4 раза по отношению к I_2). Точками представлены результаты численных расчетов I_2 и I_3 при тех же условиях по уравнению (7) и при $T_1 = T_2 = 6.3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Резонансные значения полей $H(3,2) = H(3,3) = \pm 10.25 \text{ Э}$

Второй резонанс $R(2,2)$, обнаруженный в работе [1], в наших экспериментах мал и обсуждать его в этой работе мы не будем. Что касается третьих резонансов $R(3,2)$ и $R(3,3)$, то они уширены гораздо меньше чем первые, но испытывают более сильный динамический сдвиг и в первом приближении определяются уравнением (1), но с $k = 2$. Этот факт можно трактовать как аномальное проявление ЭБЗ. В целом интенсивности резонансов зависят от угла как $\cos \beta$ на частоте второй гармоники и как $\sin \beta$ – на третьей. Анализ показывает, что наши экспериментальные результаты не могут быть в полной мере описаны ни квантовомеханическими расчетами в приближениях работ [1, 2], ни уравнениями Блоха [4]. Эту задачу качественно и полуколичественно удалось решить приведенной ниже феноменологической системой дифференциальных уравнений блоховского типа. Они получены при следующих допущениях и подходах. Согласно рис.2с поля H_x и H_z дают поле величиной

$$H_s = \sqrt{H_z^2 + H_x^2(t)}, \quad (2)$$

и с углом отклонения его от оси равновесия z на величину

$$\theta = \arctg(H_x(t)/H_z). \quad (3)$$

Таким образом, суммарный вектор $H_s(t)$ "качается" с частотой ω_p в секторе, ограниченном углами $\pm\theta_{max} = \arctg(H_m/H_z)$. Отметим для наглядности, что при получении кривых a и b на рис.2 этот угол изменяется от ± 90 до ± 22 градусов. Не требует, видимо, особых доказательств тот факт, что частота и направление прецессии макроскопической намагниченности парамагнетика будет определяться величиной и направлением этого качающегося поля [5]. Тогда можно написать:

$$\omega_s = \gamma \cdot H_s. \quad (4)$$

Мы не будем переходить во вращающуюся систему координат, как это традиционно делается, а ограничимся качающейся и напишем поведение намагниченности m в этой системе в виде пробных функций

$$m_x = m_0 \cos(\omega_s t) \exp(-t/T_2), \quad (5a)$$

$$m_y = m_0 \sin(\omega_s t) \exp(-t/T_2), \quad (5b)$$

$$m_z = M_s [1 - \exp(-t/T_2)]. \quad (5c)$$

Эти функции являются решениями системы дифференциальных уравнений Блоха, но вместо стационарной намагниченности и частоты Лармора подставлены их динамические параметры $M_s = \chi \cdot H_s$ и ω_s соответственно. Здесь χ - статическая магнитная восприимчивость. Далее, компоненты намагниченности в лабораторной системе координат $M_{x,y,z}$ могут быть представлены проекциями $m_{x,y,z}$ и обратно с учетом угла θ как:

$$M_x = m_x \cos \theta + m_z \sin \theta, \quad (6a)$$

$$M_y = m_y,$$

$$M_z = -m_x \sin \theta + m_z \cos \theta,$$

$$m_x = M_x \cos \theta - M_z \sin \theta, \quad (6b)$$

$$m_y = M_y,$$

$$m_z = M_x \sin \theta + M_z \cos \theta.$$

Продифференцировав уравнения (6a) по времени, сделав подстановки согласно (6b), выполнив соответствующие элементарные тригонометрические и алгебраические преобразования, можно прийти к системе дифференциальных уравнений. Для сокращения записи они представлены в матричной форме как:

$$dM_i/dt = \sum_{i,l} (A_{il}M_l + B_i)_{i,l=x,y,z}. \quad (7)$$

Здесь:

$$A_{xx} = -(\sin^2 \theta/T_1 + \cos^2 \theta/T_2),$$

$$A_{yy} = -1/T_2, \quad A_{zz} = -(\sin^2 \theta/T_2 + \cos^2 \theta/T_1),$$

$$A_{xy} = -A_{yz} = \omega_s \sin \theta,$$

$$A_{xz} = A_{zx} = (1/T_2 - 1/T_1) \sin \theta \cos \theta,$$

$$B_x = M_s \sin \theta / T_1, \quad B_y = 0, \quad B_z = M_s \cos \theta / T_1,$$

$$M_s = \chi \cdot H_s,$$

T_1 и T_2 – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно.

При выводе уравнений (7) предлагалось также, что в промежутке времени dt величины M_s , ω_s , ϑ не меняются и поэтому производные от них равны нулю. Нетрудно показать, что полученные уравнения (7) переходят в уравнения Блоха [4] при выполнении условия $H_m \ll H_z$. Результаты численного решения системы уравнений (7), а затем дифференцирования каждого M_i и разложения полученных результатов в ряд Фурье одного периода $T_p = 2\pi/\omega_p$, соответствующего времени $t = nT_p > T_1 + T_2$, по гармоникам приведены кружочками на рис.2. Здесь n – целое число. Дифференцирование необходимо потому, что ЭДС индукции в приемной катушке определяется не самими компонентами намагниченности, а их производными [8]. Сравнение результатов эксперимента и численного расчета позволяет утверждать об их качественном соответствии. Что касается количественной стороны, то точность аппроксимации можно повысить более тщательным варьированием времен релаксации T_1 и T_2 . При этом, однако, возникает ситуация $T_1 < T_2$, что противоречит известному, достаточно обоснованному теоретическому требованию о необходимости выполнения условия $T_1 \geq T_2$ [10]. Уравнения (7), как и уравнения Блоха, могут описывать резонансные линии только лоренцевой формы. Как известно [11], ЭПР от ДФПГ имеет форму линии, промежуточную между лоренцевой и гауссовой. Это дает вклад в погрешность аппроксимации. Что касается ЭБЗ, то в этом случае имеет место качественное и количественное (в первом приближении) соответствие расчетных данных с результатами эксперимента. Зависимости рассчитанных интенсивностей резонансов от угла ориентации β также хорошо согласуются с экспериментом. Более того, были проведены расчеты для ожидаемых гармоник с первой по четвертую. Они показали, что четные гармоники максимальны при $\beta = 0$ и исчезают при $\beta = \pi/2$, а нечетные гармоники, наоборот, максимальны при $\beta = \pi/2$ и исчезают при $\beta = 0$. Упомянутые недостатки уравнений (7) можно отнести к эффектам второго приближения и могут быть устранены, возможно, с помощью дальнейшего развития теоретического подхода, предложенного в работе [12]. На основе анализа полученных экспериментальных и теоретических результатов можно сделать следующие выводы. Феноменологические уравнения (7) описывают классически динамику нелинейного движения измеряемой физической величины – макроскопической намагниченности. Поэтому можно допустить, по крайней мере для системы с эффективным спином $1/2$, каковым является ДФПГ, и с учетом соотношения (4), что число магнитных квантовых уровней в качающейся системе координат не превышает двух и работает правило отбора с изменением магнитного квантового числа на ± 1 ($\Delta m = \pm 1$). Иначе говоря, на микроскопическом уровне преобладают одноквантовые процессы, а генерация гармоник и их ориентационные зависимости обусловлены нелинейным движением спиновой намагниченности, благодаря нелинейным внешним H_s , θ , а также внутреннему ω_s параметрам.

Данный этап работы выполнен при поддержке Казанского физического общества. Автор выражает свою благодарность В.Н.Ефимову за помощь в прове-

дении экспериментов, М.Л.Ларюхину и С.С.Саховскому за помощь в расчетах, Б.Н.Казакову, Р.В.Сабуровой и Н.К.Соловарову за полезные обсуждения.

-
1. R.Boscaino, I.Ciccarello, C.Cusumano, and M.W.P.Strandberg, *Phys. Rev.* **B3**, 2675 (1971).
 2. V.A.Morozov, O.N.Antzutkin, A.V.Koptyug, and A.B.Doktorov, *Mol. Phys.* **73**, 517 (1991).
 3. S.Yatsiv, *Phys. Rev.* **113**, 1522 (1959).
 4. F.Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
 5. А.Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: ИЛ, 1963 (A.Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford: Clarendon Press, 1961).
 6. F.Bloch and A.Siegert, *Phys. Rev.* **57**, 522 (1940).
 7. D.T.Pegg, *J.Phys. B* **6**, 246 (1973).
 8. А.Леше, *Ядерная индукция*, М.: ИЛ, 1963.
 9. В.А.Ацаркин, Г.А.Васнева, В.В.Демидов, *ЖЭТФ* **108**, 927 (1995).
 10. И.В.Александров, *Теория магнитной релаксации*, М.: Наука, 1975.
 11. Ч.Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, М.: Мир, 1970.
 12. И.К.Вагапов, *ЖЭТФ* **70**, 657 (1976).