

"ЗАМОРАЖИВАНИЕ" КРОССРЕЛАКСАЦИИ В НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ ЛИНИЯХ ЭПР

Д.М. Дараселия, А.А. Маненков

Спин-спиновая кроссрелаксация существенно влияет на процессы насыщения и релаксации в многоуровневых системах [1], в частности, в неоднородно уширенных линиях ЭПР. При измерении времени спин-решеточной релаксации (СРР) методом импульсного насыщения, кроссрелаксация может сложным образом искажать релаксационные кривые и приводить к значительным ошибкам в определении времен СРР – T_1 . Мы поставили эксперимент, позволивший полностью исключить влияние кроссрелаксации внутри линии (мы назвали этот эффект "замораживанием" кроссрелаксации) и показали, что полученное при этом время СРР сильно отличается от полученного с помощью обычного метода импульсного насыщения. Эффект "замораживания" был достигнут путем быстрого свипирования линии во время насыщения. При этом вся линия оказывалась однородно насыщенной и восстановление любого участка линии происходило экспоненциально лишь за счет спин-решеточной релаксации и без участия кроссрелаксации.

Суть эффекта легко понять на примере двух спиновых подсистем ("спиновых пакетов"). Если насыщается лишь одна подсистема (обычная методика импульсного насыщения), то восстановление ее населенностей происходит по двух-экспоненциальному закону [1]

$$A \exp[-(T_1^{-1} + T_{12}^{-1})t] + B \exp(-T_1^{-1}t).$$

Здесь T_1 – времена СРР обеих подсистем и T_{12} – характерное время кроссрелаксации. Первый член описывает кроссрелаксацию ко второй подсистеме. Он уменьшается при увеличении длительности τ насыщения, но не исчезает даже при $\tau \gg T_{12}$.

Однако, если насыщать обе подсистемы, то пользуясь уравнениями работы [1] можно показать, что восстановление населенностей уровней обеих подсистем будет происходить экспоненциально с временем T_1 , а кроссрелаксация полностью исключается ($A = 0$).

В многоуровневой системе, какой является неоднородно уширенная линия ЭПР, очевидно, должен существовать целый спектр времен кроссрелаксации T_{12}^i и, поскольку в такой системе могут встречаться T_{12}^i , близкие к T_1 в релаксационных кривых невозможно выделить спин-решеточную экспоненту, т. е. правильно определить T_1 .

Результаты анализа для двух спиновых подсистем, очевидно, можно распространить на случай неоднородно уширенной линии ЭПР. Если однородно насытить всю линию ЭПР, например, быстро просканировав ее во время действия насыщающего импульса, то, при условии, что все спектральные части линии имеют одинаковые времена СРР — T_1 , каждая часть линии (каждый "спиновый пакет") будет независимо релаксировать со скоростью T_1^{-1} и передача энергии внутри линии будет исключена, поскольку отсутствует градиент спиновой температуры по линии.

Следует отметить, что в обычной методике импульсного насыщения в общем случае возможно лишь "выжигание дыры" в неоднородно уширенной линии, но насытить ее целиком невозможно [2].

Отметим также, что при очень малых концентрациях парамагнитных ионов спектральная диффузия в неоднородно уширенных линиях за счет электронно-ядерных взаимодействий может происходить не благодаря спин-спиновой кроссрелаксации, а за счет "запрещенных" электронно-ядерных переходов — механизм, рассмотренный в работе [3]. Анализ уравнений этой работы показывает, что при насыщении, всей неоднородно уширенной линии этот механизм также полностью "замораживается".

Справедливость приведенных выше соображений мы проверили на линиях ЭПР Nd^{3+} в фтороапатите $Ca_5(PO_4)_3F$, спектры ЭПР и релаксация которого нами впервые изучались в [4]. Линии ЭПР Nd^{3+} в этом кристалле вследствие сильной анизотропии g-фактора имеют значительное неоднородное уширение (ширина линии ~ 300 гс при концентрации Nd^{3+} 0,68 ат.%, в поле ~ 8 кГс).

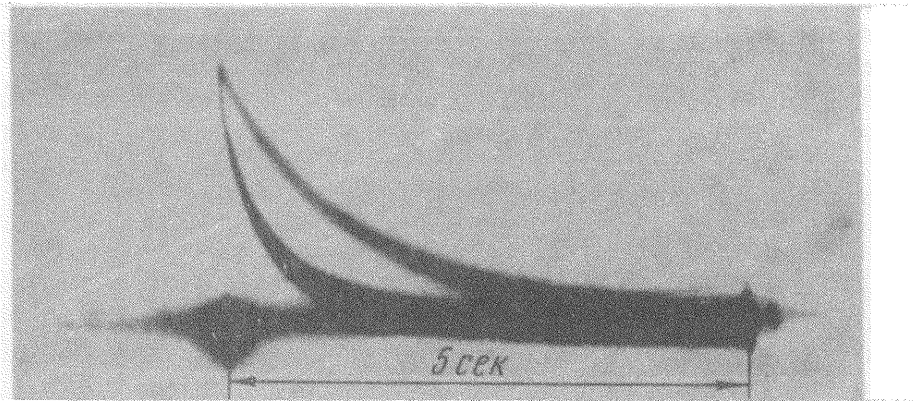
Эксперимент ставился следующим образом. Для сканирования линии применялась угловая магнитная модуляция. Для этого использовался соленоид, ось которого была перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля, и на него подавался синусоидальный импульс тока от сети 50 Гц с помощью специальной схемы, позволяющей синхронизовать насыщающий импульс с нулевой фазой тока в сети. Длительность насыщения на частоте $\nu = 9430$ МГц равнялась длительности импульса тока в соленоиде (20 мсек). Благодаря сильной анизотропии g-фактора колебание направления результирующего магнитного поля на $2-3^\circ$ позволяло легко осуществлять глубокую модуляцию линии ЭПР, чего невозможно было достичь обычной амплитудной магнитной модуляцией.

На рисунке приведены осциллограммы релаксационных кривых для образца с 0,15 ат.%, Nd^{3+} при 4,2°К, полученных после насыщения линии без модуляции (нижняя кривая) и с одновременной модуляцией линии (верхняя кривая)¹⁾. Нижняя кривая соответствует обычной методике импульсного насыщения и может быть описана суммой двух экспонент $0,3\exp(-t/r_1) + 0,7\exp(-t/r_2)$, где

¹⁾ Эти кривые получены последовательно на экране осциллографа с послесвечением и для наглядности сфотографированы на одном кадре.

$\tau_1 = 83 \text{ мсек}$, $\tau_2 = 420 \text{ мсек}$. Верхняя кривая соответствует методике "замораживания" кроссрелаксации и описывается одной экспонентой с временем $T_1 = 710 \text{ мсек}$.

Обычно, (см., например, [5] когда наблюдается не одноэкспоненциальные релаксационные кривые, время СРР определяется по "хвостам" этих кривых. Полученные выше результаты показывают, что при наличии процессов кроссрелаксации определение T_1 таким способом может приводить к значительным ошибкам. В описанном выше эксперименте это отличие составляет более полутора раз ($T_1 = 1,7\tau_2$).



Оциллограммы релаксационных кривых Nd^{3+} в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ полученных обычным методом импульсного насыщения (нижняя кривая) и при эффекте "замораживания" кроссрелаксации (верхняя кривая)

Отметим, что вклад кроссрелаксации в хвосты релаксационных кривых, который зависит от соотношений между T_{12}^i и T_1 , может существенно исказить температурные и концентрационные зависимости времен СРР. Проведенные нами измерения в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Nd}^{3+}$ показывают, что эти зависимости действительно меняются при "замораживании" кроссрелаксации. Подробные результаты будут опубликованы позднее.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 февраля 1970 г.

Литература

- [1] А.А.Маненков, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, 42, 75, 1962; Н.В.Карлов, А.А.Маненков. Квантовые усилители, М., 1966.
- [2] Л.Л.Буишвили, М.Д.Эвиададзе, Г.Р.Хуцишвили. ЖЭТФ, 56, 290, 1969.
- [3] Н.А.Ефремов, М.А.Кожушнер. ЖЭТФ, 57, 534, 1969.
- [4] Д.М.Дараселия, Г.В.Максимова, А.А.Маненков. Письма в ЖЭТФ, 10, 361, 1969.
- [5] P.L.Scott, C.D.Jeffries. Phys. Rev., 127, 32, 1962.