

*Письма в ЖЭТФ, том 13, стр. 376 – 390*

*5 апреля 1971 г.*

## "ЗАПРЕЩЕННЫЕ" КРОСС-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИХ РОЛЬ В ДИНАМИКЕ СТАЦИОНАРНОГО ДЭЯР

*В.Я.Зевин, А.Б.Брик*

Частоты двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) обусловлены сверхтонким взаимодействием (СВ) электрона парамагнитного центра с ядрами решетки. Если электронный спин центра  $S = 1/2$ , то каждое ядро дает две частоты ДЭЯР соответственно для радиочастотных (РЧ) переходов с  $M = 1/2$  и  $M = -1/2$  ( $M$  – проекция  $S$  на внешнее магнитное поле  $H$ ). В простейшем случае эти частоты [1, 2]

$$\nu_{\pm 1/2} = \left| \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b (3 \cos^2 \theta - 1) \pm \nu_n \right|. \quad (1)$$

$a, b$  – константы изотропного и анизотропного СВ с ядром,  $\nu_n$  – ларморовская частота ядра,  $\theta$  – угол между аксиальной осью СВ и  $H$ . Частоты  $\nu_{-1/2}$  и  $\nu_{1/2}$  принято называть суммарной и разностной. Ограничимся простейшей моделью, сохраняющей основные черты реальной многоуровневой системы: рассмотрим парамагнитный центр с  $S = 1/2$  и два ядра со спинами  $I_1 = I_2 = 1$ . Пусть  $a_1 \gg a_2$ ,  $|b_1| \ll a_i$ ,  $i = 1, 2$ . Рис. 1 дает энергетические уровни нашей системы, частоты (1) определяются правилами отбора  $\Delta M = 0$ ;  $\Delta m_1 = \pm 1$ ,  $\Delta m_2 = 0$ ;  $\Delta m_1 = 0$ ,  $\Delta m_2 = \pm 1$ ,  $m_1$  – проекция  $I_1$  на  $H$ ,  $m_2$  – проекция  $I_2$  на ось квантования  $n(M)$ , которая, если

$$\left| \frac{1}{2} a_2 - \nu_{n2} \right| \sim b_2$$

не совпадает с  $H/H$  (см. [2]) и зависит от  $M$ .

Большой интерес представляет динамика стационарного ДЭЯР [3, 4] для изучения и сепарирования различных релаксационных процессов в многоуровневых системах. Одним из невыясненных на протяжении 10 лет вопросов, является вопрос о различии интенсивностей  $\delta$  сигналов ДЭЯР парамагнитных центров на суммарных и разностных частотах:  $\delta_c \neq \delta_p$  (в частности для  $F$ -центров в ряде щелочно-галлоидных кристаллов, см. [3]). В [5] экспериментально доказано, что эффект  $\delta_c \neq \delta_p$  обусловлен отклонением оси квантования (ООК) ядер одной из координационных сфер  $F$ -центра от направления  $H$ . В настоящей работе предложен механизм, объясняющий, каким образом ООК ядер одной из координационных сфер приводит к эффекту  $\delta_c \neq \delta_p$  на ядрах всех прочих координационных сфер, и объясняются эксперименты [3] по угловой зависимости  $\delta_c / \delta_p$ .

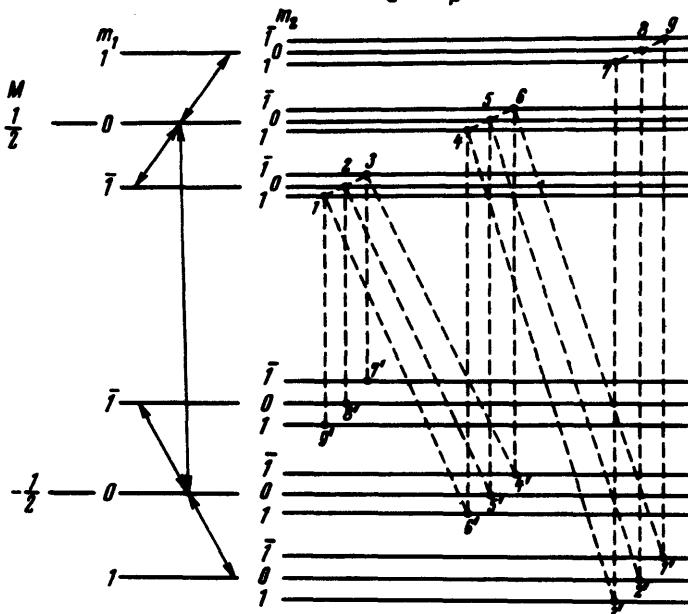


Рис. 1. Энергетические уровни рассматриваемой модели. Сплошными линиями обозначены СВЧ сигнал и РЧ подсветки; пунктирные линии — релаксационные переходы и переходы, порожденные ЗКРП (1–2, 2–3, 1–3 и т. п.). РЧ подсветки с  $M = 1/2$  и  $M = -1/2$  являются порозны

Для нахождения  $\delta$  следует определить стационарные населенности  $n_{Mm_1m_2}$  уровней (рис.1) в условиях ДЭЯР (СВЧ переходы в центре линии ЭПР).  
 $n_{Mm_1m_2}$  находим, решая уравнения для населенностей ( $\sum n_{Mm_1m_2} = N$ ,  $N$  — общее число центров)

$$0 = \frac{dn_{Mm_1m_2}}{dt} = \left( \frac{dn}{dt} \right)_{Mm_1m_2}^{\text{рел}} + \left( \frac{dn}{dt} \right)_{Mm_1m_2}^{\text{к.рел}} + \left( \frac{dn}{dt} \right)_{Mm_1m_2}^{\text{ИНД}}. \quad (2)$$

Первое слагаемое учитывает всевозможные релаксационные переходы (на рис.1 указаны наиболее существенные из них при  $a_1 \gg a_2$ :  $\Delta M = \pm 1$ ,

$\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$  и  $\Delta M + \Delta m_1 = 0, \Delta m_2 = 0$ , второе – СВЧ и РЧ переходы (на рис.1 показаны РЧ переходы  $\Delta M = 0, \Delta m_1 = \pm 1, \Delta m_2 = 0$ ), третье – обычные кросс-релаксационные переходы (КРП) [6], (если индексы I и II отличают разные центры, то под влиянием электронного магнитного диполь-дипольного взаимодействия  $H_{g-g}$  возможны переходы  $\Delta(M_I + M_{II}) = 0, \Delta m_{Ii} = \Delta m_{IIi} = 0$ , но  $m_{IIi} \neq m_{IIIi}, i \neq j = 1, 2$ ).

Найдя населенности<sup>1)</sup> и обычным образом выразив через них  $\delta$ , получим  $\delta_c \approx \delta_p$  (отличие из-за несколько разных вероятностей РЧ переходов на  $\nu_{1/2}$  и  $\nu_{-1/2}$  [7, 5, 4]). Из-за ООК второго ядра возникают запрещенные индуцированные и релаксационные переходы (например, СВЧ переходы с  $\Delta m_2 \neq 0$ , релаксационные переходы с  $\Delta M = \pm 1, \Delta m_2 \neq 0, \Delta m_1 = 0$ ). Их включение в (2) не изменит вывод о том, что  $\delta_c \approx \delta_p$  (вопреки предложенному в [5]). Исследование матрицы уравнений (2) показывает, что независимость  $\delta$  от того, индуцируются ли  $\nu_{1/2}$  или  $\nu_{-1/2}$  переходы, вызвана равенством вероятностей релаксационных переходов типа  $M, m_1, m_2 \leftrightarrow M', m'_1, m'_2$  и  $-M, -m_1, -m_2 \leftrightarrow -M', -m'_1, -m'_2$ .

Ситуация может измениться при учете запрещенных КРП (ЗКРП), которые становятся возможным при ООК второго ядра и описываются матричным элементом:

$$\begin{aligned} & \langle M_I m_{I1} m_{I2}, M_{II} m_{II1} m_{II2} | H_{g-g} | M'_I m'_{I1} m'_{I2}, M'_{II} m'_{II1} m'_{II2} \rangle = \\ & = \langle M_I M_{II} | H_{g-g} | M'_I M'_{II} \rangle \langle m_{I2} | m'_{I2} \rangle \langle m_{II2} | m'_{II2} \rangle, M'_I + M'_{II} = M_I + M_{II}. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь  $|\langle m_2 | m'_2 \rangle| = |d^I_{m_2 m'_2}(\beta)|$ , где  $d^I_{mm'}(\beta)$  – функция Вигнера [8], а  $\cos \beta = n(M) n(M')$  (см. [2]). Рис.2 показывает эти ЗКРП, которые приводят к появлению в (2) новых членов

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn}{dt} \right)^{\text{зкргп}}_{M m_1 m_2} &= \sum_{m'_2=-1}^1 W_{M m_2 m'_2}^{\text{крп}} \sum_{m'_2=-1}^1 \frac{n_{M' m_1 m'_2}}{N} [d_{m_2 m'_2}(\beta) d_{m'_2 m'_2}(\beta)]^2 \times \\ &\times (n_{M m_1 m'_2} - n_{M m_1 m_2}). \quad (4) \end{aligned}$$

Для магнитно-разведенных систем, согласно [9]

$$W_{M m_2 m'_2}^{\text{крп}} = (2T_{\text{крп}})^{-1} \exp [-\nu_{M m_2 m'_2}^2 (2 \langle \nu_{\text{крп}}^2 \rangle)^{-1}], \quad (5)$$

где  $T_{\text{крп}}$  и второй момент  $\langle \nu_{\text{крп}}^2 \rangle$  функции формы вероятности КРП зависят от концентрации центров  $f$  [9]. По порядку величины  $T_{\text{крп}}$  совпадает со временем спин-спиновой релаксации  $T_2, h \nu_{M m_2 m'_2}$  – энергия, разменивающаяся с диполь-дипольным резервуаром при ЗКРП. Если  $|m_2 - m'_2| = 1$ , то  $\nu_{M m_2 m'_2} = \nu_M$  второго ядра из (1). Для F-центров в KBr ООК существенно

<sup>1)</sup> Везде предполагается высокотемпературное приближение  $g\beta H \ll kT$ . Уравнения (2) довольно просто решаются с помощью развитого нами метода электрического моделирования.

для IV сферы. По данным [3] ( $H = 3380$  э,  $f = 1,07 \cdot 10^{-5}$ ) для этих ядер  $\nu_{1/2} \approx 0,9 M\omega$ ,  $\nu_{-1/2} \approx 6,6 M\omega$ ,  $\sqrt{\langle \nu^2 \rangle_{kp}} = 1,68 M\omega$ .

Слагаемые (4) в уравнениях (2) можно интерпретировать [6] как порожденные релаксационными переходами  $Mm_1m_2 \rightarrow Mm'_1m'_2$ . Поскольку для KBr экспонента в (5) при  $M = 1/2$  равна  $0,87$ , а при  $M = -1/2$   $0,45 \cdot 10^{-3}$ , то (4) существенны только при  $M = 1/2$ . Эти переходы указаны на рис. 1.

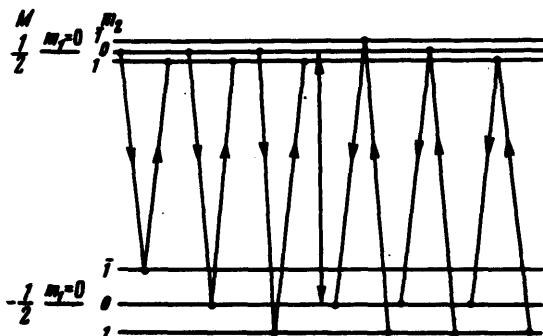


Рис. 2. Наклонные линии — некоторые из ЗКРП,  
вертикальная линия — насыщающий СВЧ сигнал

Покажем, что ЗКРП приводят к  $\delta_c > \delta_p$  для ДЭЯР на первом ядре. Стационарный ДЭЯР возникает из-за эффективного укорочения времени релаксации  $T_1$ , РЧ переходами [3, 4]. Для релаксации из состояния 5 в состояние 5' (рис. 1) РЧ в отсутствие ЗКРП открывает канал 5 - 2 - 5' на частоте  $\nu_{1/2}$  и 5' - 2' - 5 на  $\nu_{-1/2}$ . Эти каналы приводят к одинаковому эффективному укорочению  $T_1$  и  $\delta_c \approx \delta_p$ . Переходы, вызванные ЗКРП, приводят и помимо РЧ к связи между состояниями 5, 2 и 5, 8 (релаксационные каналы типа 5 - 4 - 6' - 1 - 2). Поэтому включение РЧ подсветки между 5, 2 и 5, 8 меньше изменит эффективное время  $T_1$ , чем в отсутствие ЗКРП. Наоборот, на частотах  $\nu_{-1/2}$  помимо пути 5' - 2' - 5 РЧ откроет, благодаря ЗКРП, каналы типа 5' - 8' - 2' - 3' - 4' - 6 - 5, что приведет к дополнительному уменьшению  $T_1$ . Таким образом, ЗКРП уменьшают  $\delta_p$  и увеличивают  $\delta_c$ .

Множители  $d(\beta)$  в (4) приводят к зависимости  $\delta_c/\delta_p$  от угла  $\theta$  в количественном согласии с опытом [3]. Также объясняется угловая зависимость эффективного времени  $T_1$  [3] и зависимость  $\delta_p/\delta_c$  от  $H$  [5]. При  $f \rightarrow 0$  эффект ЗКРП исчезает, при достаточно больших  $f$ , когда  $\sqrt{\langle \nu^2 \rangle_{kp}} \gg \nu_{-1/2} m_2 m_2$ ,  $W_{Mm_2 m_2}^{kp}$  не зависит от  $M$ , что выравнивает  $\delta_c$  и  $\delta_p$ .

Авторы благодарны М.Ф.Дейгену за интерес к работе и ее обсуждение.

Киевский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
25 февраля 1971 г.

### Литература

- [1] H.Seidel. Z. für Physik, 165, 218, 1961.
- [2] В.Я.Зевин, С.С.Ищенко, М.А.Рубан. ЖЭТФ, 54, 2108, 1968.
- [3] H.Seidel. für Physik, 165, 239, 1961.

- [ 4] В.Л.Гохман, В.Я.Зевин, Б.Д.Шанина. ФТГ, 10, 337, 1968.  
[ 5] W.T.Doule, T.E.Dutton. Phys. Rev., 180, 424, 1969.  
[ 6] N.Bloembergen, S.Sapiro, P.S.Pershon, T.O.Artman. Phys. Rev., 114, 445,  
1959.  
[ 7] А.Б.Ройцин. УФЖ, 10, 147, 1965.  
[ 8] В.Б.Берестецкий, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. Релятивистская кван-  
товая теория, М., изд. Наука, 1968, ч.1, стр.470.  
[ 9] A.Kiel. Phys. Rev., 125, 1451, 1962.
-