

К ДИСКРЕТНОМУ НАСЫЩЕНИЮ В НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ ЛИНИЯХ ЭПР

Т.И. Санадзе, Г.Р. Хуцишвили

В работах [1, 2] было описано дискретное насыщение (ДН), обнаруженное при воздействии кратковременного насыщающего импульса СВЧ мощности на линию ЭПР, ширина которой обусловлена окружающими парамагнитными центрами. В качестве возможного механизма, приводящего к ДН было предложено, что квант микроволнового поля вызывает одновременную переориентацию спина электрона и ядра, расположенного в окружении соседнего парамагнитного центра. Такой процесс должен сильно зависеть от концентрации магнитных центров. Исследуя ДН в образцах, в которых концентрация менялась в больших пределах, нами было установлено, что картина ДН практически не меняется с концентрацией. Отсюда следует, что механизм ДН должен быть локальным. Аналогичное утверждение было высказано недавно в работе [3].

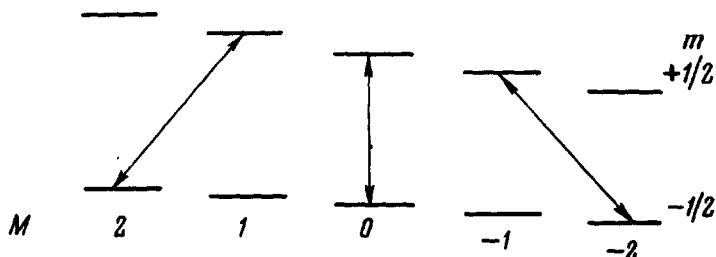


Рис.1. Схема уровней для четырех эквивалентных ядер m и M проекции электронного и суммарного ядерного спина. Стрелками указана совокупность переходов при насыщении центрального перехода $(+1/2, 0) \leftrightarrow (-1/2, 0)$

Гамильтониан парамагнитного центра и окружающих его ядер можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S_n + \sum_i \mathcal{H}_i,$$

$$\mathcal{H}_i = \hbar\gamma H_0 I_i^z + SA^i I_i^z,$$

где индекс i нумерует ядра, \mathbf{n} — единичный вектор вдоль внешнего поля H_0 , S — оператор спина электрона, I^z — оператор спина i -го ядра, A^i — тензор сверхтонкого взаимодействия i -го ядра с электронным спином.

В работе [4] было показано, что в случае, когда энергия сверхтонкого взаимодействия A порядка зеемановской энергии ядра во внешнем поле $\hbar\gamma H_0$, спектр ЭПР может усложниться благодаря наличию "запре-

щенных" переходов с одновременной переориентацией спина электрона и ядер. Это происходит при электронном переходе благодаря изменению ориентации эффективного магнитного поля $H_{\text{eff}}^i = H_0 + (m/\hbar\gamma)A^i$ п, в котором квантуется ядерный спин. В работе [4] задача сложной супер СТС в принципе полностью решена для любого числа неэквивалентных ядер со спином $1/2$ в окружении парамагнитного центра.

В общем случае число компонент сложной супер СТС 4^{ℓ} , где ℓ — число ядер в окружении парамагнитного центра. Для ℓ эквивалентных ядер число наблюдаемых линий сокращается до $(\ell + 1)^2$. Напомним, что для простого спектра, это число равно $\ell + 1$. Отдельные линии в сложной супер СТС могут перекрываться и, в этом случае каждая линия в наблюдаемом спектре ЭПР будет представлять совокупность различных переходов. При насыщении этой компоненты кратковременным мощным импульсом СВЧ в состоянии насыщения окажутся также соседние компоненты СТС. В случае неразрешенного спектра супер СТС это будет выглядеть как разрешение структуры.

Поясним вышесказанное на простом примере четырех эквивалентных ядер в окружении магнитного центра с эффективным спином $S = 1/2$. Такой случай имеет место например для парамагнитного центра в облученном полиэтилене — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$. Неспаренные электроны взаимодействуют с пятью ближайшими почти эквивалентными протонами и как известно дают спектр СТС из шести линий с биномиальным соотношением интенсивностей 1:5:10. Расстояние между компонентами равно примерно 30 а. Для этих протонов в трехсантиметровом диапазоне волн наблюдается простой спектр, так как $A \gg \hbar\gamma H_0$. Большая ширина компонент этого спектра обусловлена взаимодействием неспаренного электрона со следующими четырьмя протонами, для которых ожидается сложный спектр супер СТС. Схема уровней для этих четырех протонов показана на рис. 1. Общее число ожидаемых компонент равно 25. Некоторые из этих переходов по энергии могут совпадать. Очевидно, для того, чтобы ДН было возможным, необходимо перекрывание различных переходов из общего числа компонент супер СТС. В частности, это будет выполняться если имеется приблизительное равенство $\epsilon_{1/2} = 2\epsilon_{3/2}$, где $\epsilon_{1/2}$ и $\epsilon_{3/2}$ расстояния в верхних и нижних уровнях соответственно. На это указывает слабое разрешение параметра δ в изотропном и особенно в ориентированном полиэтилене (в котором полимерные цепи вытягивались вдоль одной оси), и совпадение этого параметра с наблюдаемым параметром ДН в этих образцах (см. рис. 2).

В этом случае число ожидаемых компонент супер СТС сокращается до 13. Насыщение центрального перехода $(+\frac{1}{2}, 0) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, 0)$ кратковременным импульсом СВЧ мощности очевидно приведет к насыщению переходов $(+\frac{1}{2}, 1) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, 2)$ и $(+\frac{1}{2}, -1) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, -2)$, так как интенсивность

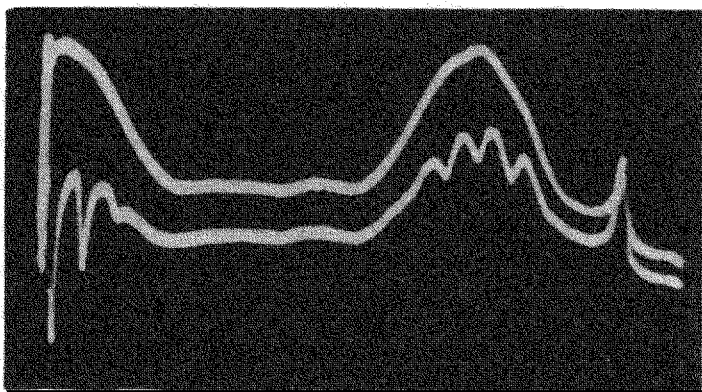


рис.2. ДН на одной из шести компонент СТС, наблюдаемое в облученном изотропном полиэтилене, обусловленное протонами дальнего порядка в полимерной цепи. Сверху показан тот же участок спектра проходимый дважды за период модуляции без насыщения. Справа реперная линия антрацита

центральной линии СТС представляет сумму этих переходов. При смещении магнитного поля к соседней компоненте СТС, она окажется в состоянии насыщения в виду того, что является совокупностью переходов $(+\frac{1}{2}, -1) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, -1)$ и $(+\frac{1}{2}, 0) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, 1)$. То же самое будет наблюдаться и для компоненты $(+\frac{1}{2}, -2) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, -2)$, наблюдаемой в совокупности с переходами $(+\frac{1}{2}, -1) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, 0)$ и $(+\frac{1}{2}, 0) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, 2)$. Картина совершенно симметрична для левого крыла от центрального насыщаемого перехода. Таким образом при насыщении центрального перехода будет наблюдаться ДН, состоящее из 5 линий с параметром $\epsilon_{-1/2} = 5 \text{ э}$. При насыщении соседнего перехода картина ДН должна быть асимметрична относительно изменения магнитного поля, что и наблюдается в ориентированном полиэтилене.

Были проведены простые расчеты интенсивностей согласно [4] для всех $13 \times 6 = 78$ линий и построенная огибающая этих линий находится в хорошем согласии с формой наблюдаемого спектра ЭПР.

Авторы выражают благодарность Л.Л.Буишвили за ценные дискуссии.

Тбилисский
государственный университет

Поступило в редакцию
7 июля 1968 г.

Литература

- [1] P. I. Beauri, B. G. Berulava, O. G. Khakhanasvili, T. I. Sanadze. *Phys. Lett.*, **24A**, 156, 1967.
- [2] П.И.Бекаури, В.Г.Берулава, Т.И.Санадзе, О.Г.Хаханашвили. *ЖЭТФ*, **52**, 447, 1967.
- [3] Н.А.Ефремов, М.А.Кожушнер, В.Н.Соколов. *Письма ЖЭТФ*, **7**, 472, 1968.
- [4] A. M. Clogston, J. P. Gordon, V. Jaccarino, M. Peter, L. R. Walker. *Phys. Rev.*, **117**, 1222, 1960.