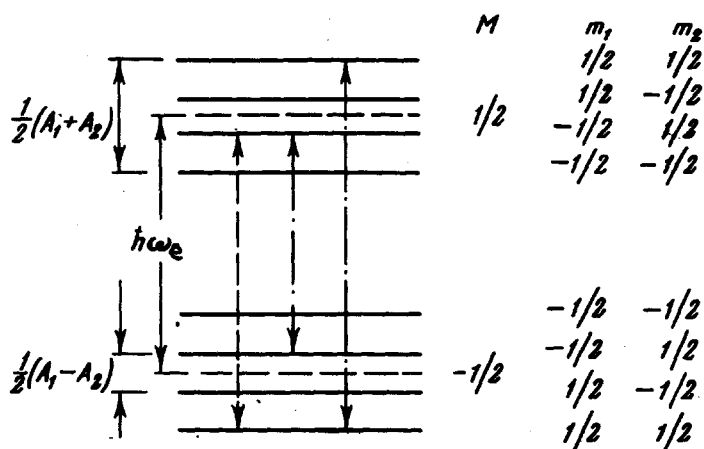


ДИНАМИЧЕСКОЕ ИСКАЖЕНИЕ НЕОДНОРОДНО УШИРЕННОЙ ЛИНИИ ЭПР

Н.А. Ефремов, М.А. Кожушнер, В.Н. Соколов

Рассматривается экспериментально обнаруженное явление, состоящее в том, что при насыщении некоторого участка ($H = \omega/\gamma_e$) неоднородно уширенной линии ЭПР происходит не только так называемое "выжигание дырки" в поле H , но кроме того появляются провалы, сдвинутые по отношению к полю H , которые мы назовем индуцированными дырками (ИД). Величина сдвига и глубина ИД зависит от степени насыщения в поле H ,



M, m_1, m_2 — магнитные квантовые числа

Рис. 1

формы линии и величины H . В работах [1, 2] наблюдались сходные явления. Эксперименты показывают, что образование ИД происходит за время более короткое, чем длительность каких-либо релаксационных процессов в спиновой системе.

Покажем, что причиной ИД является возбуждение запрещенных переходов с одновременным переворотом электронного и ядерного спинов под действием насыщающего импульса (НИ). Для качественного объяснения явления динамического искажения (ДИ) формы линии ЭПР рассмотрим систему энергетических уровней электронного спина, взаимодействующего с двумя неэквивалентными протонами, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) которых A_1 и A_2 (см. рис. 1). Пусть насыщается запрещенный переход ($M = 1/2, m_1 = -1/2$) \rightleftharpoons ($M = -1/2, m_2 = 1/2$) (пунктирная стрелка). Для этого надо, чтобы $\omega = \omega_e + \omega_n + A_2/2\hbar$,

где ω_e и ω_n — зеемановские частоты для электрона и протона. Из рис. 1 видно, что одновременно уменьшается разность заселенностей для разрешенных переходов на частотах $\omega_e + (A_1 + A_2)/2\hbar$ и $\omega_e + (A_2 - A_1)/2\hbar$ (штрих-пунктир), следовательно при прохождении слабым контрольным сигналом на этих частотах будут наблюдаться провалы — ИД. Частотные расстояния от НИ до ИД $\Omega = \omega_n + A_1/2\hbar$. Запрещенный переход с участием второго протона привел бы к появлению ИД на расстояниях $\Omega = \omega_n \pm A_2/2\hbar$.

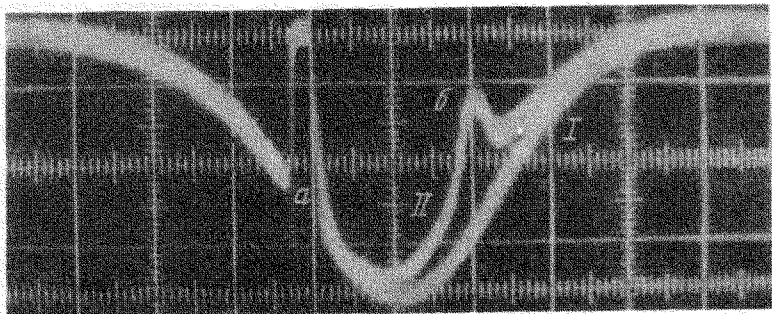


Рис. 2.

Эффект обнаружен на феноксильных радикалах, образующихся в ионитах типа КУ-1, способ приготовления и экспериментальные данные по ЭПР для которых представлены в [3]. Исследования проводились на спектрометре ЭПР ($\nu_e = 9340 \text{ МГц}$) [4] методом импульсного возбуждения с одновременной модуляцией магнитного поля. Наблюдение динамического насыщения линии, как видно из рис. 2, ведется после приложения НИ на том же или при последующем прохождении через резонансное значение магнитного поля. На рис. 2 кривая I — сигнал поглощения в отсутствие НИ, кривая II — после приложения НИ, а — место приложения НИ, б — индуцированная дырка.

Линия ЭПР уширена за счет СТВ электронного спина со спинами соседних протонов. Ширина линии значительно больше ширины отдельного спин-пакета ($2\Delta\omega_e \gg 2\delta$). В этом случае хорошо применима модель сложя влияния. Спиновый гамильтониан системы

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega_e \hat{S}^z - \hbar\omega_n \sum_i \hat{I}_i^z + \hat{S}^z \sum_i A_i \hat{I}_i^z + \hat{S}^z \sum_i (B_i \hat{I}_i^+ + B_i^* \hat{I}_i^-) + 2\hbar\gamma_e H_1 \hat{S}^x \cos \omega t. \quad (1)$$

Здесь \hat{S} и \hat{I}_i — операторы спинов электрона и i -го протона, $2H_1$ — амплитуда переменного поля.

Запрещенный переход с k -ым протоном возможен только при условии

$$\omega \approx \omega_e \pm \omega_n \pm \Delta_k/\hbar, \quad (2)$$

где Δ_k/γ_e — локальное поле, создаваемое всеми протонами, кроме k -го. Насыщение запрещенного перехода с k -ым ядром, как показано выше, приводит к изменению заселенностей электронных спиновых уровней в локальных полях $(\Delta_k \pm A_k/2\hbar)/\gamma_e$. Это изменение заселенностей зависит как от степени насыщения запрещенного перехода, так и от вероятности найти в системе Δ_k , удовлетворяющее условию (2).

Введем $P_{M, m_k}(\Delta_k)$ — заселенность уровня, определенного индексами M, m_k , когда поле всех остальных протонов равно Δ_k/γ_e , отнесенную к единичному частотному интервалу:

$$P_{M, m_k}(\Delta_k) = P_{M, m_k}^0 \phi_k(\Delta_k), \quad (3)$$

где $\phi_k(\Delta_k)$ — нормированная на единицу функция распределения Δ_k , а P_{M, m_k}^0 — суммарная заселенность соответствующего уровня независимо от величины Δ_k .

Функция формы линии ЭПР определяется выражением:

$$\Phi(\Delta) = \sum_{k, m_k} \int \int [P_{\frac{1}{2}, m_k}(\Delta_k) - P_{-\frac{1}{2}, m_k}(\Delta_k)] \rho(A_k) \delta \times \\ \times (\Delta_k - \Delta + m_k A_k/\hbar) d\Delta_k dA_k, \quad (4)$$

где $\rho(A_k)$ — плотность вероятности распределения поля, создаваемого k -ым ядром. Без учета релаксационных процессов (t — время действия НИ \ll времен релаксации) получим

$$P_{M, m_k}(\Delta_k, t) = \frac{1}{4} [P_{\frac{1}{2}}^0 + P_{-\frac{1}{2}}^0 + (P_M - P_{-M}) \exp(-2W_k^{(i)} t)] \phi_k(\Delta_k) \quad (5)$$

при перевороте k -го протона. (Мы не учитываем одновременные перевороты нескольких протонов, так как считаем, что $|B_1| < \hbar \omega_n$). Здесь $W_k^{(i)}$ — вероятность запрещенного перехода; $i = 1$ для перехода $(M = -\frac{1}{2}, m_k = \frac{1}{2}) \rightleftharpoons (M = \frac{1}{2}, m_k = -\frac{1}{2})$ и $i = 2$ для перехода $(M = -\frac{1}{2}, m_k = -\frac{1}{2}) \rightleftharpoons (M = \frac{1}{2}, m_k = \frac{1}{2})$; P_M^0 — суммарная заселенность соответствующего индексу уровня. Тогда учитывая (3), — (5), получим

общее выражение для описания ДИ формы линии ЭПР, обусловленного наличием запрещенных переходов:

$$\Phi(\Delta) = \frac{1}{4} (P_{\frac{1}{2}}^{\circ} - P_{\frac{3}{2}}^{\circ}) \sum_{l, k, m_k} \int dA_{kp}(A_k) \phi_k(\Delta - m_k A_k / \hbar) \times \exp(-2W_k^{(l)} t). \quad (6)$$

В этой формуле учтено ДИ, обусловленное: 1 — различными типами запрещенных переходов (суммирование по i, m_k); 2 — участием в запрещенных переходах всех протонов, определяющих форму линии ЭПР (суммирование по k).

В случае неупорядоченного распределения протонов около парамагнитного центра ИД, обусловленные разными протонами, перекрываются и поэтому не разрешаются контрольным сигналом. При регулярном расположении протонов спинов ИД от неэквивалентных протонов могут наблюдаться раздельно [2].

Для сравнения с экспериментом рассмотрим близкую к исследуемому случаю модель случайного распределения протонов около электрона, причем линия ЭПР уширена благодаря анизотропному СТВ. Расчет дает расстояние между НИ и ИД $\sim \omega_n + \delta$, что в пределах ошибки совпадает с экспериментом. Как видно из (6), форма и глубина ИД определяются энергией, подаваемой в НИ ($\hbar \gamma_e^2 H_1^2 t$). При $H_1 = 0,15$ э и $t = 80$ мксек экспериментальное изменение сигнала в центре ИД $S = 60\%$. Расчет дает $S = 35\%$, что для принятой модели на наш взгляд дает удовлетворительное совпадение. Экспериментальная зависимость глубины ИД от t для одного из образцов:

$$V = V_1 \exp(-t/\tau_1) + V_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (7)$$

где $\tau_1 = 80$ мксек, а $\tau_2 = 330$ мксек. Из (6) в нашей модели следует, что

$$V = V_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (8)$$

где $\tau_0 \approx [1,2 \sqrt{\pi} (\gamma_e H_1 / \omega_n)^2 \delta]^{-1} \approx 100 \div 300$ мксек. Подчеркнем, что отличие (8) от (7) обусловлено принятой моделью случайного однородного распределения протонных спинов около парамагнитного центра.

Поступило в редакцию

13 марта 1968 г.

После переработки

15 апреля 1968 г.

Институт химической физики

Академии наук СССР

Литература

- [1] P. R. Moran. Phys. Rev., 135A, 247, 1964.
- [2] И.И. Бекаури, Б.Г. Берилава, Т.И. Санадзе, О.Г. Хаханашвили. ЖЭТФ, 52, 447, 1967.
- [3] В.И. Муромцев, В.Н. Соколов, И.Г. Ахвледиане. ТЭХ, 4, 75, 1968.
- [4] В.Н. Соколов, М.С. Фогельсон, В.И. Муромцев, ПТЭ, 1, 169, 1968.