

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ

К. М. САЛИХОВ,  
А. Г. СЕМЕНОВ, Ю. Д. ЦВЕТКОВ

# ЭЛЕКТРОННОЕ СПИНОВОЕ ЭХО И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Ответственный редактор  
чл.-кор. АН СССР *Ю. Н. Молин*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск · 1976

В книге дается описание аппаратуры, излагается современное состояние теории и результаты экспериментального исследования различных физико-химических проблем с помощью нового радиоспектроскопического метода — метода электронного спинового эха. Значительную часть монографии занимает анализ спин-спиновых взаимодействий для магнитно-разбавленных твердых тел и жидкостей. Рассмотрена теория и приложения модуляционных эффектов в электронном спиновом эхе. Приводятся результаты приложения метода к задачам радиационной и структурной химии, в частности для изучения пространственного распределения радикалов в облученных твердых матрицах, исследования структуры окружения стабилизированных парамагнитных частиц.

Книга рассчитана на широкий круг научных работников — физиков и химиков, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области магнитной радиоспектроскопии или использующих ее в физико-химических исследованиях.

Электронное спиновое эхо (ЭСЭ) — один из импульсных вариантов метода электронного парамагнитного резонанса, название которому дано по аналогии с соответствующим импульсным методом в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

В спектроскопии ЯМР метод спинового эха уже давно нашел широкое применение для изучения релаксационных процессов в твердых телах и жидкостях. В ЭПР-спектроскопии возможность применения метода спинового эха возникла лишь сравнительно недавно, поскольку разработка аппаратуры ЭСЭ была связана с целым рядом принципиальных технических трудностей.

В Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР по инициативе академика В. В. Воеводского были начаты работы в этой области радиоспектроскопии в 1966 г., предполагавшие прежде всего широкую программу возможных приложений метода ЭСЭ для исследований строения и свойств свободных радикалов. Однако уже на начальном этапе стало ясно, что состояние теории парамагнитной релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах, к которым чаще всего и относятся матрицы со стабилизированными радикалами, не удовлетворяет тому уровню, когда из экспериментальных данных, полученных с помощью ЭСЭ, можно непосредственно извлекать физико-химическую или структурную информацию. Поэтому одновременно с физико-химическими приложениями метода ЭСЭ оказалось необходимым провести целый ряд исследований, как экспериментальных, так и теоретических, относящихся по сути дела к физике магнитных явлений и направленных на разработку теоретических основ метода.

В данной книге мы попытались подвести некоторые итоги наших исследований в области ЭСЭ и его приложений. Одновременно с нашими работами метод ЭСЭ получил свое развитие и в работах зарубежных авторов. Здесь прежде всего следует отметить фундаментальные результаты проф. Мимса (США) и изящные работы проф. Хартмана (США). Авторы благодарят их за любезное разрешение использовать ряд рисунков из их работ.

Авторы считают своим долгом отметить вклад в развитие метода ЭСЭ и его приложений Г. М. Жидомирова, А. Д. Милова, А. М. Райцмринга, В. Е. Хмелинского, М. Д. Щирова и В. Ф. Юданова, которые принимали непосредственное участие в работах и их обсуждении. В своей работе мы постоянно пользовались советами и поддержкой д-ра физ.-мат. наук А. И. Бурштейна и чл.-кор. АН СССР Ю. Н. Молина.

При написании книги мы использовали всю известную нам литературу в области ЭСЭ, вышедшую к началу 1975 г. Вторая глава книги написана А. Г. Семеновым, остальные главы — К. М. Салиховым и Ю. Д. Цветковым совместно. В процессе работы над рукописью мы неоднократно обсуждали затронутые в книге вопросы с А. Д. Миловым, А. М. Райцмрингом, В. Е. Хмелинским и В. Ф. Юдановым. Мы выражаем им свою глубокую признательность за эти дискуссии.

При подготовке рукописи нам оказали существенную помощь Н. А. Бусыгина, С. А. Диканов, Ф. С. Сарваров, Г. В. Цветкова, Л. Д. Шемелина. Всем им авторы приносят глубокую благодарность.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

Явление спинового эха состоит в следующем. На образец, содержащий магнитные частицы и находящийся в постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$ , подается серия кратковременных импульсов переменного магнитного поля  $\vec{H}_1$ , осциллирующего с частотой магнитного резонанса  $\omega_0$ . Если соответствующим образом подобрать амплитуду и длительность этих импульсов, то после их действия на образец приемник регистрирует сигнал эмиссии в виде дополнительного импульса. Этот сигнал и называется сигналом спинового эха — откликом спиновой системы на импульсное воздействие.

В методе спинового эха, так же как и в стационарном методе магнитного резонанса, поле  $\vec{H}_1$  лежит в плоскости, перпендикулярной к  $\vec{H}_0$ . Измерительная ячейка приемника, регистрирующая сигнал спинового эха, устроена таким образом, что реагирует только на составляющую переменного электромагнитного поля, лежащую в плоскости, перпендикулярной к  $\vec{H}_0$ . В экспериментах по ЭСЭ несущая частота импульсов находится в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ) и составляет  $\sim 10^{10}$  Гц при напряженности внешнего магнитного поля  $\sim 3500$  Э. В качестве источников СВЧ-импульсов чаще всего используются магнетроны, а измерительная ячейка выполнена в виде резонатора.

В наиболее простом варианте метода ЭСЭ на образец, помещенный в резонатор спектрометра, воздействуют двумя СВЧ-импульсами, разделенными интервалом времени  $\tau$ . Если подобрать напряженность постоянного магнитного поля  $H_0$  таким образом, чтобы выполнялось условие электронного парамагнитного резонанса  $H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma_e}$  ( $\gamma_e$  — гиромагнитное отношение для электрона), то в момент времени  $t=2\tau$  приемник регистрирует сигнал ЭСЭ (рис. 1.1). Амплитуда сигнала ЭСЭ монотонно уменьшается с ростом интервала  $\tau$  между формирующими эхо СВЧ-импульсами. Спад сигнала ЭСЭ обусловлен процессами магнитной релаксации. Исследования закономерностей уменьшения амплитуды сигнала эха с ростом  $\tau$ , т. е. к-

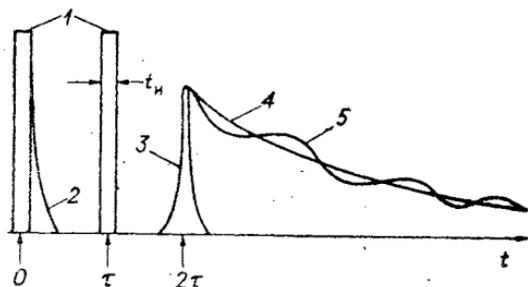


Рис. 1.1. Формирование сигнала первичного ЭСЭ.

1 — СВЧ-импульсы; 2 — сигнал свободной индукции; 3 — сигнал эха; 4 — огибающая спада амплитуды сигнала первичного эха при изменении интервала  $\tau$ ; 5 — модулированный спад сигнала первичного эха.

спада сигнала ЭСЭ показаны на рис. 1.1. Очевидно, что сигнал спинового эха можно наблюдать только в том случае, если длительность возбуждающего импульса  $t_n$  много меньше, чем характерное время затухания сигнала ЭСЭ. В современных спектрометрах СВЧ-импульсы имеют длительность  $t_n \sim 10^{-8}$  с. Поэтому метод ЭСЭ в настоящее время дает возможность исследовать сигналы эха спиновых систем, обладающих временами релаксации не менее  $10^{-7}$  с.

Сигнал ЭСЭ, который формируется в результате действия двух СВЧ-импульсов, называется первичным спиновым эхом. Помимо метода первичного ЭСЭ в экспериментах широко применяется также метод стимулированного эха, когда сигнал формируется в результате действия трех СВЧ-импульсов в моменты времени  $0$ ,  $\tau$ ,  $\tau + T$ . Стимулированное эхо появляется в момент времени  $T + 2\tau$ .

## § 1. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СИГНАЛА ЭСЭ

Наглядное описание механизма образования сигналов спинового эха можно получить с помощью векторной модели, основанной на анализе движения вектора намагниченности образца при действии импульсов переменного магнитного поля [1—3]. Образец, содержащий парамагнитные частицы, во внешнем магнитном поле  $H_0$  приобретает магнитный момент  $M_0$ , являющийся суммой моментов всех магнитных частиц. Возникающая макроскопическая намагниченность обусловлена тем, что в условиях теплового равновесия магнитные моменты электронных спинов направлены преимущественно вдоль приложенного внешнего поля  $H_0$ . Равновесное значение намагниченности  $M_0$  определяется статической магнитной восприимчивостью  $\chi_0$  и равно  $M_0 = \chi_0 H_0$ .

нетики спада сигнала эха, позволяют оценить эффективную скорость релаксации и идентифицировать различные физические механизмы, определяющие магнитную релаксацию в изучаемой спиновой системе.

В некоторых экспериментах помимо монотонного спада сигнал ЭСЭ оказывается модулированным одной или набором частот. Эти два характерных случая

## 1.1. Нутация и свободная прецессия

Предположим, что образец в течение долгого времени находится в поле  $H_0$ . Направление поля  $H_0$  выберем за ось  $z$ . Вектор намагниченности системы  $\vec{M}_0$  имеет компоненты  $(0, 0, M_0)$ . В момент времени  $t=0$  включим поле  $\vec{H}_1(t)$ . Рассмотрим движение вектора намагниченности  $\vec{M}(t)$  в суммарном магнитном поле  $\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) = \vec{H}(t)$ . Как и в стационарном методе ЭПР, можно считать, что поле  $\vec{H}_1(t)$  поляризовано по кругу в плоскости, перпендикулярной постоянному магнитному полю  $\vec{H}_0$ . Движение вектора намагниченности определяется уравнением

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_e [\vec{M} \times \vec{H}(t)], \quad (1.1)$$

где для свободного электрона  $\gamma_e = +1,76 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Г}^{-1}$ .

Движение  $\vec{M}$  удобно анализировать в системе координат, вращающейся вокруг  $\vec{H}_0$  с частотой  $\omega$ , равной несущей частоте СВЧ-поля  $H_1(t)$ . Направление оси  $x$  вращающейся системы координат выберем вдоль  $-\vec{H}_1^*$ . Во вращающейся системе координат  $\vec{M}$  совершает ларморовскую прецессию в эффективном магнитном поле  $\vec{H}_{\text{эфф}}$ , имеющем компоненты  $(H_1, 0, H_0 - \frac{\omega}{\gamma_e})$ , с частотой

$$\omega_{\text{эфф}} = \gamma_e H_{\text{эфф}} = \sqrt{\gamma_e^2 H_1^2 + (\gamma_e H_0 - \omega)^2}. \quad (1.2)$$

Таким образом, вектор намагниченности образца совершает сложное движение — нутацию: с частотой  $\omega_{\text{эфф}}$  вектор  $\vec{M}$  прецессирует вокруг эффективного поля  $\vec{H}_{\text{эфф}}$ , в свою очередь  $\vec{H}_{\text{эфф}}$  с частотой  $\omega$  прецессирует вокруг направления постоянного поля  $\vec{H}_0$  (рис. 1.2, а). Если в начальный момент времени вектор  $\vec{M}$  имел компоненты  $(0, 0, M_0)$ , то его компоненты во вращающейся системе координат  $(\vec{M}_x, \vec{M}_y, M_z)$  при включении

\* При анализе движения вектора намагниченности ядерных спинов обычно ось  $x$  вращающейся системы координат выбирают по направлению поля  $\vec{H}_1$ . Для электронных спинов, учитывая, что для них гиромагнитное отношение отрицательно, удобнее выбрать ориентацию оси  $x$  вдоль  $-\vec{H}_1$ .

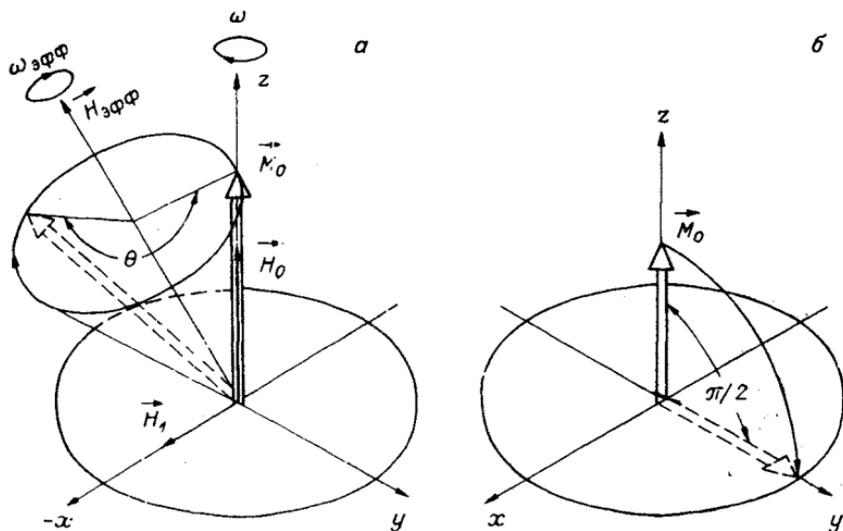


Рис. 1.2. Пугация вектора намагниченности (а) и поворот вектора намагниченности резонансным  $90^\circ$ -ным СВЧ-импульсом (б).

поля  $\vec{H}_1(t)$  даются соотношениями, которые следуют из уравнения движения (1.1):

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x(t) &= \frac{\omega_1 \cdot \Delta\omega}{\omega_{\text{эфф}}^2} (1 - \cos(\omega_{\text{эфф}} t_n)) M_0; \\ \tilde{M}_y(t) &= \frac{\omega_1}{\omega_{\text{эфф}}} \sin(\omega_{\text{эфф}} t_n) M_0; \\ M_z(t) &= \frac{\Delta\omega^2 + \omega_1^2 \cos(\omega_{\text{эфф}} t_n)}{\omega_{\text{эфф}}^2} M_0, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где  $\omega_1 = \gamma_e H_1$ ,  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  — расстройка частоты СВЧ-поля от резонансного значения  $\omega_0$ .

Из соотношений (1.3) следует, что под действием СВЧ-поля ориентация вектора намагниченности в пространстве изменяется — появляется намагниченность в плоскости, перпендикулярной направлению постоянного поля  $\vec{H}_0$ . При настройке в резонанс, когда  $\omega = \omega_0$ , вектор намагниченности  $\vec{M}$  вращается с угловой скоростью  $\omega_1$  вокруг оси  $x$  в плоскости  $yz$  (рис. 1.2, б) и за время действия СВЧ-поля поворачивается на угол

$$\theta = \omega_1 t_n = \gamma_e H_1 t_n. \quad (1.4)$$

СВЧ-импульс поля  $\vec{H}_1$  называется  $90^\circ$ -ным, когда  $\theta = \frac{\pi}{2}$ .

В результате действия  $90^\circ$ -ного импульса намагниченность, первоначально ориентированная вдоль оси  $z$ , принимает направление вдоль оси  $y$ . При сильной расстройке СВЧ-гене-

ратора от резонанса, когда  $|\Delta\omega| > \omega_1$ , СВЧ-импульс с  $\omega_1 t_n = \frac{\pi}{2}$  изменяет первоначальную ориентацию вектора намагниченности лишь на малый угол  $\theta \sim \frac{\omega_1^2}{\Delta\omega^2}$ .

До сих пор мы предполагали, что намагниченность обусловлена наличием частиц, обладающих одинаковыми ларморовскими частотами. А в реальных системах парамагнитные частицы имеют разные ларморовские частоты, так как локальные магнитные поля в месте нахождения разных спинов неодинаковы. Различия в локальных магнитных полях могут быть вызваны целым рядом причин: сверхтонким взаимодействием (СТВ) электронных спинов с окружающими магнитными ядрами, спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов, неоднородностью внешнего магнитного поля  $H_0$ .

Плотность распределения спинов  $g(\omega_0)$  по ларморовским частотам можно получить путем анализа формы и интенсивности линий в стационарных спектрах ЭПР. В отсутствие молекулярных движений, усредняющих локальные магнитные поля,  $g(\omega_0)$  совпадает с функцией, описывающей распределение интенсивности в спектре ЭПР. Например, в случае свободных радикалов, стабилизированных в твердых матрицах, как правило, основным источником разброса ларморовских частот спинов является СТВ. Масштаб разброса может достигать в этом случае величин порядка  $\Delta\omega_0^* \sim 10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

При разбросе ларморовских частот всю спиновую систему можно разбить на подсистемы частиц, имеющих одинаковые резонансные частоты (изохроматические группы [4]), а полный вектор намагниченности  $\vec{M}$  можно представить в виде суммы намагниченностей  $\vec{M}(\omega_0)$  отдельных изохроматических групп:

$$\vec{M} = \int \vec{M}(\omega_0) g(\omega_0) d\omega_0, \quad (1.5)$$

где  $g(\omega_0)d\omega_0$  — статистический вес частиц, частоты которых лежат в интервале  $(\omega_0, \omega_0 + d\omega_0)$ .

Для каждой изохроматической группы компоненты намагниченности описываются соотношениями вида (1.3). Суммируя вклад от всех изохроматических групп, получаем

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x(t) &= M_0 \int \frac{\omega_1(\omega - \omega_0)}{\omega_{\text{эфф}}^2} (1 - \cos(\omega_{\text{эфф}} t_n)) g(\omega_0) d\omega_0; \\ \tilde{M}_y(t) &= M_0 \int \frac{\omega_1}{\omega_{\text{эфф}}} \sin(\omega_{\text{эфф}} t_n) \cdot g(\omega_0) d\omega_0; \\ \tilde{M}_z(t) &= M_0 + M_0 \int \frac{\omega_1^2}{\omega_{\text{эфф}}^2} (\cos(\omega_{\text{эфф}} t_n) - 1) g(\omega_0) d\omega_0. \end{aligned} \quad (1.6)$$

В зависимости от соотношения между  $\omega_1$ ,  $t_n$  и  $\Delta\omega_0^*$  СВЧ-импульсы осуществляют полное или частичное возбуждение спектра ЭПР. Если продолжительность импульса настолько мала, что для всех спинов  $\omega_{эфф}t_n < 1$ , то все спины поворачиваются на одинаковый угол  $\theta \approx \omega_1 t_n$  вокруг оси  $x$ , происходит полное возбуждение всего спектра. Это можно интерпретировать как результат того, что фурье-разложение кратковременного импульса содержит достаточно широкий набор гармоник, чтобы возбудить весь спектр. Но когда  $\omega_{эфф}t_n \gg 1$  для всех спинов, амплитуда сигналов спинового эха оказывается сравнительно малой величиной.

Оптимальная ситуация возбуждения спектра достигается при применении СВЧ-импульсов с большой амплитудой,  $\omega_1 \gg \Delta\omega_0^*$ , и с продолжительностью, которая удовлетворяет соотношению  $\omega_1 t_n \approx 1$ . Нередко условие полного возбуждения формулируется в виде  $\omega_1 > \Delta\omega_0^*$ . Но к этому условию надо добавить приведенное ограничение на продолжительность импульса. Если импульс с большой амплитудой действует достаточно долго, т. е.  $\omega_1 \gg \Delta\omega_0^*$  и  $\omega_1 t_n \gg 1$ , то СВЧ-импульсы будут «выжигать» последовательность «дырок» в спектре ЭПР. В результате спектр ЭПР будет возбужден лишь частично.

Если амплитуда СВЧ-импульса в единицах частоты  $\omega_1$  меньше разброса ларморовских частот,  $\omega_1 < \Delta\omega_0^*$ , и  $\omega_{эфф}t_n \gg 1$ , то СВЧ-импульс эффективно отклоняет от оси  $z$  только часть изохроматических групп с частотами  $\omega_0$ , близкими к резонансу,  $|\omega - \omega_0| \leq \omega_1$ . Такое неполное возбуждение спектра приводит к тому, что в формировании сигнала ЭСЭ участвуют не все спины образца. Эффекты, возникающие за счет частичного возбуждения в экспериментах по ЭСЭ, будут обсуждаться ниже. Пока же будем считать, что возбуждение всех изохроматических групп происходит практически одинаково.

В результате действия СВЧ-импульса продолжительностью  $t_n$  с амплитудой  $\omega_1 > \Delta\omega_0^*$  векторы намагниченности всех изохроматических групп в соответствии с (1.4) повернутся вокруг оси  $x$  на один и тот же угол  $\theta = \omega_1 t_n$ , если  $\omega_1 t_n \leq 1$ .

Рассмотрим теперь движение вектора намагниченности после выключения 90°-ного импульса. Сразу после выключения импульса (рис. 1.3, а) намагниченность имеет компоненты  $(0, M_0, 0)$ . Намагниченность каждой изохроматической группы спинов будет прецессировать в эффективном поле  $H_{эфф} = (\omega - \omega_0)/\gamma_e$ , направленном вдоль оси  $z$ . Компоненты намагниченности этой группы к моменту времени  $t$  после выключения импульса будут равны

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_x(\omega_0) &= M_0 \sin(\Delta\omega t); \\ \widetilde{M}_y(\omega_0) &= M_0 \cos(\Delta\omega t); \\ M_z(\omega_0) &= 0. \end{aligned} \quad (1.7)$$

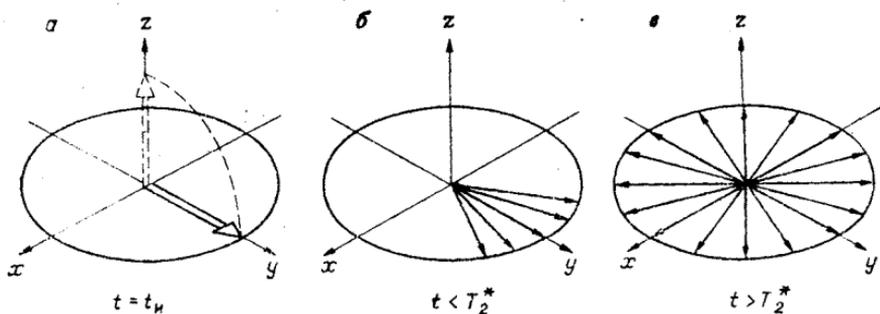


Рис. 1.3. Движение вектора намагниченности после действия  $90^\circ$ -ного СВЧ-импульса.

Полные величины компонент намагниченности получим суммированием по всем изохроматическим группам:

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x(t) &= M_0 \int \sin(\Delta\omega t) \cdot g(\omega_0) d\omega_0; \\ \tilde{M}_y(t) &= M_0 \int \cos(\Delta\omega t) \cdot g(\omega_0) d\omega_0; \\ M_z(t) &= 0. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Таким образом, после выключения  $90^\circ$ -ного импульса приемник будет регистрировать сигнал, обусловленный прецессией спиновых изохроматов в плоскости  $xy$ . Этот сигнал получил название сигнала свободной прецессии, или сигнала свободной индукции (см. рис. 1.1).

Во вращающейся системе координат намагниченности изохроматов со временем будут образовывать расплывающийся веер векторов, отличающихся фазой прецессии (рис. 1.3, б). Если плотность изохроматов  $g(\omega_0)$  симметрична относительно несущей частоты СВЧ-импульсов, то указанный веер векторов будет расплываться симметрично относительно оси  $y$ , давая  $\tilde{M}_x(t) = 0$ . Через некоторое время ( $\sim T_2^*$ ) векторы намагниченностей более или менее равномерно расплывутся по всей плоскости  $xy$  (рис. 1.3, в), и сигнал свободной индукции перестанет наблюдаться.

Из (1.8) следует, что поперечные компоненты намагниченности в экспериментах по свободной индукции являются фурье-преобразованиями плотности распределения изохроматов по частотам  $g(\omega_0)$ . Согласно общему свойству преобразования Фурье, ширина  $\Delta\omega_0^*$  функции  $g(\omega_0)$  и характерное время  $T_2^*$  спада  $\tilde{M}_y(t)$  связаны соотношением

$$\Delta\omega_0^* \cdot T_2^* \approx 1. \quad (1.9)$$

В типичных условиях экспериментов по ЭПР  $\Delta\omega_0^* \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ , так что спад сигнала свободной индукции происходит за времена порядка  $T_2^* \sim 10^{-8} \text{ с}$ .

## 1.2. Первичное спиновое эхо

Казалось бы, что после затухания свободной прецессии исчерпаны возможности для регистрации сигналов, обусловленных движением вектора  $\vec{M}$ . Хан [4], однако, обратил внимание на то, что распад единого вектора намагниченности на веер изохроматов может быть обращен путем воздействия на спиновую систему второго импульса. Это приводит к восстановлению вектора намагниченности  $\vec{M}$  через некоторое время после действия второго импульса. Индуцируемый при этом сигнал и получил название сигнала спинового эха.

Используя векторную модель, рассмотрим механизм образования сигнала первичного спинового эха при действии  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -ного импульсов с длительностью  $t_{и1}$  и  $t_{и2}$ , разделенных интервалом времени  $\tau$ . Сигнал эха возникает через время  $\tau$  после второго импульса (см. рис. 1.1). Схема движения векторов намагниченности представлена на рис. 1.4. В начальный момент времени вектор намагниченности направлен вдоль оси  $z$ . Первый импульс поворачивает суммарный вектор намагниченности в плоскости  $yz$  на угол  $90^\circ$  вокруг оси  $x$  (рис. 1.4, а). После действия импульса каждый вектор  $\vec{M}(\omega_0)$  в течение времени  $\tau$  (будем считать, что  $t_{и1}, t_{и2} \ll \tau$ ) прецессирует в плоскости  $xu$  с угловой скоростью  $\Delta\omega$  и набирает фазу  $\varphi = \Delta\omega\tau$  (рис. 1.4, б). В результате за время порядка  $T_2^*$  суммарный вектор намагниченности практически распадается. Второй импульс в момент времени  $\tau$  поворачивает каждый вектор вокруг оси  $x$  на угол  $180^\circ$  (рис. 1.4, в). При этом вектор  $\vec{M}(\omega_0)$  выделенной изохроматической группы в плоскости  $xu$  приобретает дополнительную фазу ( $180^\circ - 2\varphi$ ). После второго импульса каждый вектор продолжает движение с угловой скоростью  $\Delta\omega$  и в течение времени  $\tau$  набирает фазу  $\varphi$ . Следовательно, в результате вектор намагниченности рассматриваемой изохроматической группы к моменту времени  $2\tau$  приобретает фазу  $\varphi + (180^\circ - 2\varphi) + \varphi = 180^\circ$ , т. е. оказывается направленным вдоль оси  $-y$ . Суммарная намагниченность восстанавливается вдоль оси  $-y$  (рис. 1.4, г), прецессирует с частотой  $\sim\omega$  в неподвижной системе координат и может регистрироваться в виде сигнала первичного спинового эха.

Рассмотренный выше случай последовательности  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -ного импульсов представляет собой оптимальный вариант регистрации сигнала первичного спинового эха. В эксперименте технически легче реализовать СВЧ-импульсы одинаковой продолжительности, и поэтому обычно используется последовательность из одинаковых импульсов.

Получим выражение для сигнала эха после действия двух импульсов с продолжительностями  $t_{и1}$  и  $t_{и2}$ . По-прежнему для

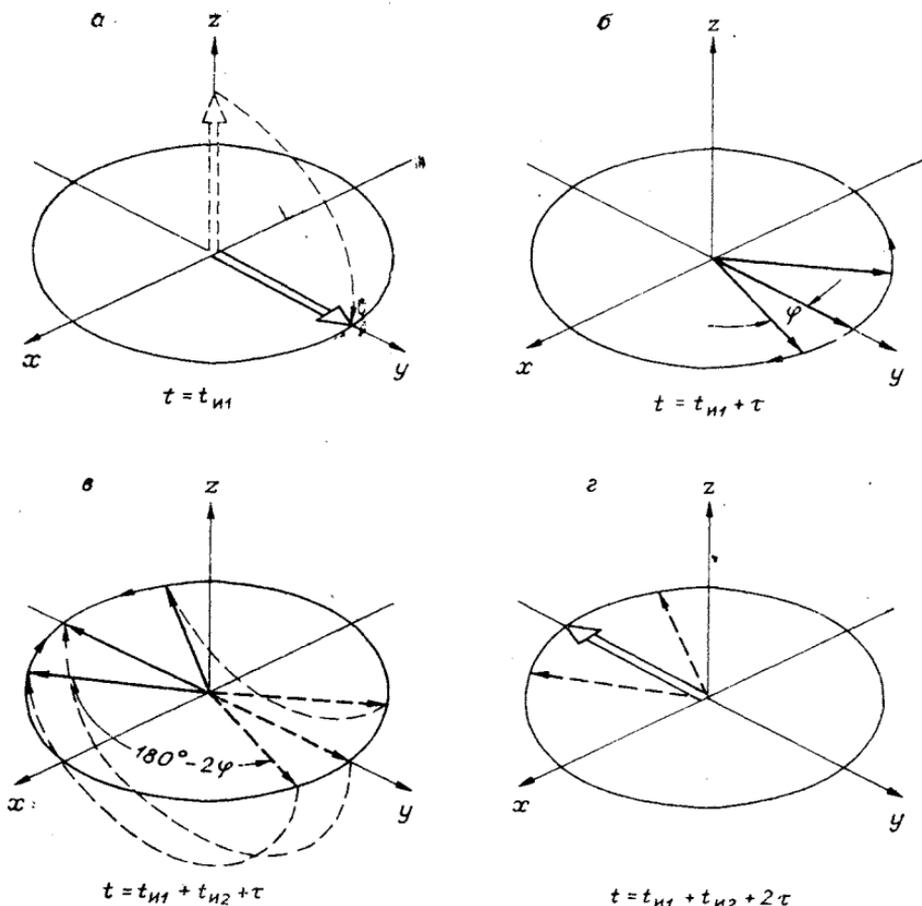


Рис. 1.4. Схема формирования сигнала первичного спинового эха.

простоты рассматриваем такую ситуацию, когда СВЧ-импульсы осуществляют полное возбуждение всего спектра. Тогда из (1.3) получаем, что к концу действия первого импульса намагниченности изохроматических групп будут иметь следующие компоненты:

$$\vec{M}(\omega_0) = (0, M_0 \sin(\omega_1 t_{H1}), M_0 \cos(\omega_1 t_{H1})). \quad (1.10)$$

В промежутке времени  $\tau$  между двумя импульсами намагниченность изохроматов прецессирует вокруг оси  $z$  с частотой  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ . К моменту включения второго импульса имеем:

$$\begin{aligned} \vec{M}_x(\omega_0) &= M_0 \sin(\omega_1 t_{H1}) \cdot \sin(\Delta\omega\tau); \\ \vec{M}_y(\omega_0) &= M_0 \sin(\omega_1 t_{H1}) \cdot \cos(\Delta\omega\tau); \\ M_z(\omega_0) &= M_0 \cos(\omega_1 t_{H1}). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Для того, чтобы получить компоненты  $\vec{M}$  после действия второго импульса, надо решить уравнение (1.1) с начальными условиями (1.11). В результате решения получаем

$$\begin{aligned}\widetilde{M}_x(\omega_0) &= M_0 \sin(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin(\Delta\omega\tau); \\ \widetilde{M}_y(\omega_0) &= M_0(\sin(\omega_1 t_{n1}) \cdot \cos(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\omega_1 t_{n2}) + \\ &\quad + \cos(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin(\omega_1 t_{n2})); \\ M_z(\omega_0) &= M_0(\cos(\omega_1 t_{n1}) \cdot \cos(\omega_1 t_{n2}) - \sin(\omega_1 t_{n1}) \times \\ &\quad \times \cos(\Delta\omega\tau) \cdot \sin(\omega_1 t_{n2})).\end{aligned}\quad (1.12)$$

Вектор намагниченности рассматриваемой изохроматической группы после выключения второго импульса прецессирует с частотой  $\Delta\omega$  вокруг оси  $z$  и имеет компоненты

$$\begin{aligned}\widetilde{M}_x(\omega_0) &= M_0(\sin(\omega_1 t_{n1})(\sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega t) + \\ &\quad + \cos(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\omega_1 t_{n2}) \cdot \sin(\Delta\omega t)) + \cos(\omega_1 t_{n1}) \times \\ &\quad \times \sin(\omega_1 t_{n2}) \cdot \sin(\Delta\omega t)).\end{aligned}\quad (1.13)$$

$$\begin{aligned}\widetilde{M}_y(\omega_0) &= M_0(\sin(\omega_1 t_{n1})(\cos(\omega_1 t_{n2}) \cdot \cos(\Delta\omega\tau) \times \cos(\Delta\omega t) - \\ &\quad - \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \sin(\Delta\omega t)) + \cos(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin(\omega_1 t_{n2}) \cdot \cos(\Delta\omega t)); \\ M_z(\omega_0) &= M_0(\cos(\omega_1 t_{n1}) \cdot \cos(\omega_1 t_{n2}) - \sin(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin(\omega_1 t_{n2}) \cdot \cos(\Delta\omega\tau)).\end{aligned}$$

Суммируя векторы намагниченности всех изохроматов (1.13) и учитывая, что интегралы

$$\int \cos(\Delta\omega t) g(\omega_0) d\omega_0 \quad \text{и} \quad \int d\omega_0 g(\omega_0) \sin(\Delta\omega t)$$

в моменты времени  $t > T_2^*$  уменьшаются до нуля, получаем для  $t \sim \tau \gg T_2^*$

$$\begin{aligned}\widetilde{M}_x(t) &= 0; \\ \widetilde{M}_y(t) &= -M_0 \sin(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin^2\left(\frac{\omega_1 t_{n2}}{2}\right) \int d\omega_0 g(\omega_0) \times \\ &\quad \times \cos(\Delta\omega(t - \tau)); \\ M_z(t) &= M_0 \cos(\omega_1 t_{n1}) \cdot \cos(\omega_1 t_{n2}).\end{aligned}\quad (1.14)$$

Отсюда следует, что при формировании сигнала спинового эха двумя импульсами разной продолжительности  $t_{n1}$  и  $t_{n2}$  амплитуда сигнала эха  $v(2\tau)$  пропорциональна

$$v(2\tau) \sim \sin(\omega_1 t_{n1}) \cdot \sin^2\left(\frac{\omega_1 t_{n2}}{2}\right).\quad (1.15)$$

Полагая продолжительности импульсов одинаковыми ( $t_{n1} = t_{n2}$ ), в рассматриваемом случае полного возбуждения СВЧ-

импульсами всего спектра получаем, что сигнал эха пропорционален величине  $\nu$  (1.15) и наибольшего значения достигает для 120 или 240°-ного импульса или импульсов с продолжительностью  $t_n$ , для которых выполняются условия

$$\omega_1 t_n = \frac{2\pi}{3} + 2\pi n \quad (1.16)$$

или

$$\omega_1 t_n = \frac{4\pi}{3} + 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

### 1.3. Форма сигнала свободной прецессии и спинового эха

Выше уже отмечалось, что скорость спада сигнала прецессии  $1/T_2^*$  определяется масштабом разброса ларморовских частот  $\Delta\omega_0$ . Поскольку приемник спектрометра реагирует на составляющую вектора намагниченности, лежащую в плоскости, перпендикулярной к  $\vec{H}_0$ , то регистрируемый сигнал прецессии или спинового эха пропорционален\*

$$v(t) \sim \sqrt{\bar{M}_x^2 + \bar{M}_y^2}. \quad (1.17)$$

Для определения формы сигнала можно воспользоваться полученными выше выражениями для компонент намагниченности  $\bar{M}_x(t)$ ,  $\bar{M}_y(t)$ . Так, в случае полного возбуждения спектра форма сигнала прецессии для симметричной относительно  $\omega$  функции  $g(\omega_0)$ , согласно (1.8), определяется выражением

$$v(t) \sim M_0 \int d\omega_0 g(\omega_0) \cdot \cos(\omega - \omega_0)t, \quad (1.18)$$

поскольку в этом случае  $\int d\omega_0 g(\omega_0) \cdot \sin(\omega - \omega_0)t = 0$ .

Функцию распределения спинов по частотам за счет статических механизмов уширения чаще всего аппроксимируют гауссовым или лоренцевым контуром:

$$g_r(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta\omega^2\rangle}} \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{2\langle\Delta\omega^2\rangle}\right); \quad (1.19)$$

$$g_L(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^*}{1 + \Delta\omega^2 T_2^{*2}},$$

где  $\langle\Delta\omega^2\rangle$  — среднее квадратичное отклонение частоты лар-

\* Это справедливо для спектрометра ЭСЭ с некогерентным детектированием. При когерентном детектировании можно регистрировать составляющие  $M_x$  или  $M_y$ .

моровской прецессии;  $1/T_2^*$  — полуширина на половине высоты лоренцевого распределения  $g_{\text{л}}(\omega_0)$ .

Для формы спада сигнала свободной прецессии получаем

$$v_{\text{r}}(t) \sim M_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} t^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle\right);$$

$$v_{\text{л}}(t) \sim M_0 \cdot \exp\left(-\frac{|t|}{T_2^*}\right). \quad (1.20)$$

Форма сигнала первичного эха также определяется фурье-преобразованием функции распределения  $g(\omega_0)$ . При полном возбуждении спектра, согласно (1.14), форма сигнала первичного эха описывается соотношениями

$$v_{\text{r}}(t) \sim M_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle (t - 2\tau)^2\right);$$

$$v_{\text{л}}(t) \sim M_0 \exp\left(-\frac{|t - 2\tau|}{T_2^*}\right), \quad (1.21)$$

где  $t$  — момент наблюдения сигнала эха.

На рис. 1.5 показаны функции, описывающие форму сигналов спинового эха для лоренцевого и гауссового распределения резонансных частот спинов.

Форма сигнала первичного эха (1.21) описывается двумя экспонентами, зеркально симметричными относительно момента времени  $t=2\tau$ . Такими же экспоненциальными функциями описывается спад сигнала свободной прецессии. Время затухания прецессии и ширина сигнала спинового эха тем меньше, чем больше разброс ларморовских частот спинов (или меньше  $T_2^*$ ). Это характерная особенность спинового эха. В отличие

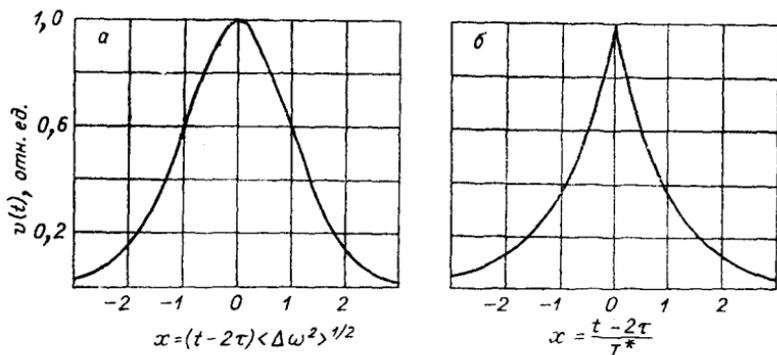


Рис. 1.5. Форма сигнала первичного спинового эха при полном возбуждении гауссовой (а) и лоренцевой (б) линий.

от стационарных методов магнитного резонанса, где для получения разрешенных спектров принимаются специальные меры для создания высокой однородности магнитного поля, в спиновом эхе иногда бывает полезным искусственно ввести неоднородность в  $H_0$  для подавления сигнала прецессии и обострения сигналов эха. В большинстве случаев, однако, особенно для хаотически ориентированных парамагнитных центров, достаточно узкие сигналы спинового эха возникают за счет неоднородного уширения типа СТВ или анизотропии  $g$ -фактора.

Экспериментально наблюдаемая форма сигнала спинового эха не всегда соответствует довольно простым выражениям типа (1.21), полученным для идеального случая, когда первый импульс поворачивает все спины на один и тот же угол  $90^\circ$ , а второй импульс — на угол  $180^\circ$ . Реально импульсы вращают спины с различными ларморовскими частотами по-разному, и вследствие этого форма сигнала эха становится довольно сложной. Характерными параметрами, от которых зависит форма сигнала первичного спинового эха, являются  $\omega_1 t_H$  и отношение амплитуды импульса к ширине возбуждаемой линии  $\Delta\omega_0^*$ , т. е.  $\omega_1/\Delta\omega_0^*$ .

Рассмотрим качественно, какие изменения в форме сигнала первичного спинового эха могут происходить при увеличении амплитуды возбуждающих СВЧ-импульсов. Когда амплитуда переменного магнитного поля невелика, т. е.  $\omega_1 \ll \Delta\omega_0^*$ ,  $\omega_1 t_H < 1$  и СВЧ-импульсы осуществляют неполное возбуждение спектра ЭПР, основной вклад в сигнал эха дают спины, частоты которых близки к несущей частоте импульса  $\omega$ . Согласно (1.3), поперечная компонента намагниченности этих резонансных спинов с  $\Delta\omega \approx 0$  сразу после действия возбуждающего импульса ориентирована вдоль оси  $y$ . В этом случае после действия импульса поперечная намагниченность изохроматических групп максимальна для спинов с частотой  $\omega_0 \approx \omega$ . Поперечная намагниченность нерезонансных изохроматических групп, для которых  $\omega_0 \neq \omega$ , мала ( $\sim \omega_1^2/(\omega - \omega_0)^2$ ) и направлена не строго по оси  $y$  (рис. 1.6, а). В такой ситуации векторы намагниченности изохроматических групп с частотами, лежащими в области  $|\omega_0 - \omega| \leq \omega_1$ , практически поворачиваются на одинаковый угол, и форма сигнала спинового эха описывается формулами типа (1.21). Сигнал эха будет иметь ширину  $\sim (1/\omega_1) + t_H$ .

Когда амплитуда возбуждающих импульсов увеличивается настолько, что  $\omega_1 t_H \approx \pi$  и резонансные спины поворачиваются уже на угол  $\pi$ , то должна происходить существенная трансформация формы сигнала эха. В этом случае резонансные спины с  $\omega_0 \approx \omega$  в формировании сигнала эха не участвуют. Сразу после действия возбуждающего импульса векторы намагни-

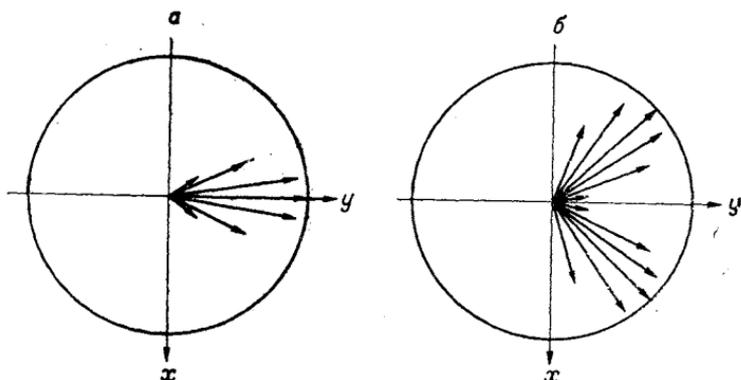


Рис. 1.6. Проекция векторов намагниченности изохроматических групп спинов при повороте резонансных спинов на угол  $\theta = \pi/2$  (а) и  $\theta = \pi$  (б).

ченности изохроматических групп на плоскости  $xу$  оказываются ориентированными не вдоль оси  $y$ , как в предыдущем случае малых  $\omega_1$ , а группируются в двух смежных квадрантах: векторы намагниченности спинов с  $\omega_0 < \omega$  группируются в одном квадранте, а для спинов с  $\omega_0 > \omega$  — совершенно симметрично в смежном квадранте (рис. 1.6, б).

В отличие от идеальной картины формирования сигнала первичного эха, которая была рассмотрена выше, в момент времени  $2\tau$  векторы намагниченности изохроматов оказываются ориентированными не вдоль оси  $y$ , а группируются в двух разных направлениях. Теперь уже суммарная поперечная намагниченность достигает своего максимума не в момент  $2\tau$ , а несколько позже или раньше этого момента. В результате может происходить расщепление сигнала спинового эха.

Для того чтобы детально исследовать форму сигнала ЭСЭ, надо для каждого изохромата с помощью уравнения (1.1) рассчитать намагниченность этой группы в момент времени  $t$  после выключения второго СВЧ-импульса и затем просуммировать намагниченность всех изохроматических групп. Так же, как и при выводе (1.14), удобно все рассмотрение проводить в системе координат, вращающейся вокруг оси  $z$  с частотой  $\omega$ , равной несущей частоте СВЧ-импульсов. В результате решения можно получить, что при равенстве продолжительностей импульсов сигнал первичного ЭСЭ в момент  $t$  пропорционален величине [5]

$$v(t) \sim \int d\omega_0 \cdot g(\omega_0) \cdot \sin^2 \varphi \sin^2 \frac{\theta}{2} \left[ \sin \varphi \cdot \sin \theta \times \right. \\ \left. \times \cos \Delta\omega(t - \tau) + \sin 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot \sin \Delta\omega(t - \tau) \right], \quad (1.22)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega_1}{\Delta \omega}; \quad \theta(\omega_0) = \omega_{\text{эф}} t_{\text{н}}.$$

На рис. 1.7 приведены результаты расчета формы сигнала первичного спинового эха для гауссового распределения спинов по частотам при различных соотношениях между шириной распределения  $g(\omega_0)$  и амплитудой СВЧ-поля. Эти расчеты проведены для случая, когда возбуждающие СВЧ-импульсы имеют продолжительность  $t_{\text{н}} = 4 \cdot 10^{-8}$  с, а полуширина гауссового распределения частот  $g(\omega_0)$  между точками максимального наклона равна 2 Э. Из рис. 1.7 видно, как с ростом амплитуды импульсов трансформируется форма сигнала первичного спинового эха. При  $\omega_1 t_{\text{н}} \approx \pi$  в соответствии с качественными соображениями происходит «удвоение» сигнала эха. При  $\omega_1 t_{\text{н}} \approx 2\pi$  форма сигнала первичного эха становится весьма сложной.

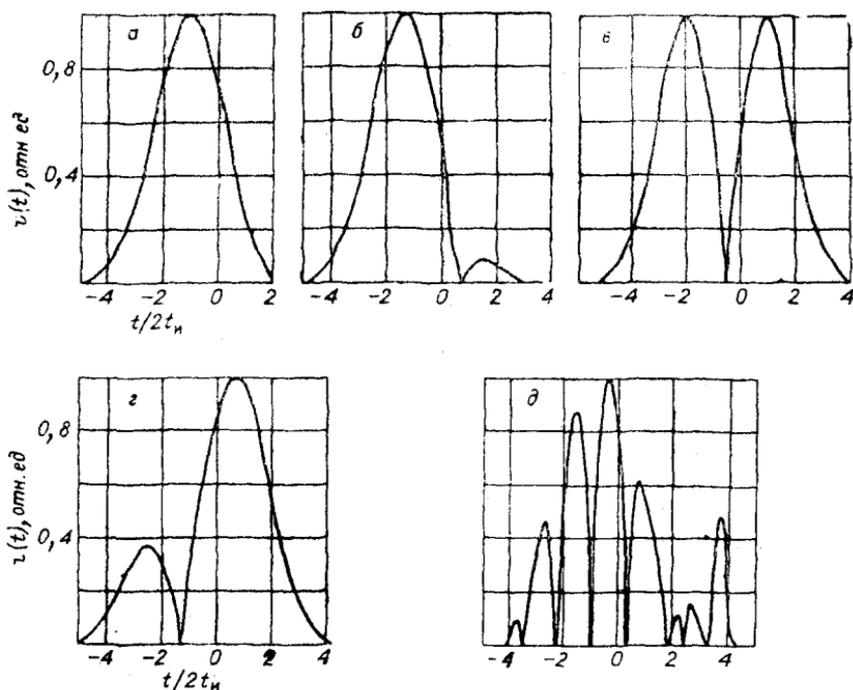


Рис. 1.7. Форма сигнала первичного спинового эха для гауссовой формы возбуждаемой линии с полушириной между точками максимального наклона 2Э при различных значениях амплитуды  $H_1$  СВЧ-импульсов.

а —  $H_1 = 1,5$  Э,  $\omega_1 t_{\text{н}} = 1,0$  ( $\theta \approx \pi/3$ ); б —  $H_1 = 3,1$  Э,  $\omega_1 t_{\text{н}} = 2,1$  ( $\theta \approx 2\pi/3$ ); в —  $H_1 = 4,6$  Э,  $\omega_1 t_{\text{н}} = 3,1$  ( $\theta \approx \pi$ ); г —  $H_1 = 5,3$  Э,  $\omega_1 t_{\text{н}} = 3,6$  ( $\theta \approx 1,1\pi$ ); д —  $H_1 = 9,2$  Э,  $\omega_1 t_{\text{н}} = 6,3$  ( $\theta \approx 2\pi$ ).

Аналогичный расчет формы сигнала ЭСЭ для лоренцевого распределения спинов по частотам был проведен в работе Мимса [5]. Качественное обсуждение и приведенные результаты численных расчетов формы сигнала спинового эха при различных значениях параметров  $\omega_1 t_{\text{н}}$  и  $\omega_1 / \Delta\omega_0^*$  подтверждают приведенные выше условия, когда справедлива модель формирования сигнала эха, в которой возбуждающие импульсы вращают все спиновые изохроматы на одинаковый угол. Оптимальными для этого являются следующие условия: амплитуда импульсов должна быть достаточно большой по сравнению с шириной спектра ( $\omega_1 > \Delta\omega_0^*$ ), а угол поворота резонансных спинов не должен быть слишком велик ( $\omega_1 t_{\text{н}} \lesssim 2\pi/3$ ).

### 1.4. Стимулированное эхо

Многоимпульсные варианты спинового эха нашли широкое распространение в области ядерного магнитного резонанса [6]. Что касается ЭСЭ, то здесь пока применяются преимущественно два способа получения сигнала: двухимпульсное первичное эхо и трехимпульсное стимулированное эхо. В методе стимулированного эха на спиновую систему действуют три СВЧ-импульса одинаковой длительности. При воздействии трех импульсов в моменты времени  $0$ ,  $\tau$ ,  $\tau + T$  в спиновой системе формируется несколько сигналов эха (рис. 1.8). После действия двух первых импульсов в момент  $2\tau$  возникает первичное спиновое эхо. После действия третьего импульса возникают еще четыре сигнала эха. Три из них представляют собой сигнал первичного эха — отклики спиновой системы на пары импульсов в моменты времени  $(0, \tau + T)$ ,  $(\tau, \tau + T)$  и на пару импульсов в моменты  $2\tau$  и  $T + \tau$ . В последнем случае в качестве одного из импульсов, формирующих сигнал первичного эха, выступает сигнал эха в момент  $2\tau$ . В формировании сигнала эха в момент  $T + 2\tau$  (см. рис. 1.8) участвуют все три импульса, и именно этот сигнал называется сигналом стимулированного спинового эха.

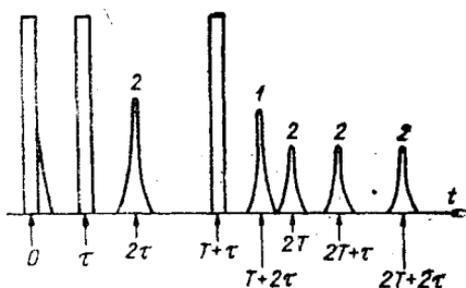


Рис. 1.8. Формирование сигнала стимулированного ЭСЭ.

1 — сигнал стимулированного эха; 2 — сигналы первичного эха.

Рассмотрим векторную модель формирования сигнала стимулированного эха в сравнительно простой ситуации полного возбуждения СВЧ-импульсом всего спектра ларморовских частот спи-

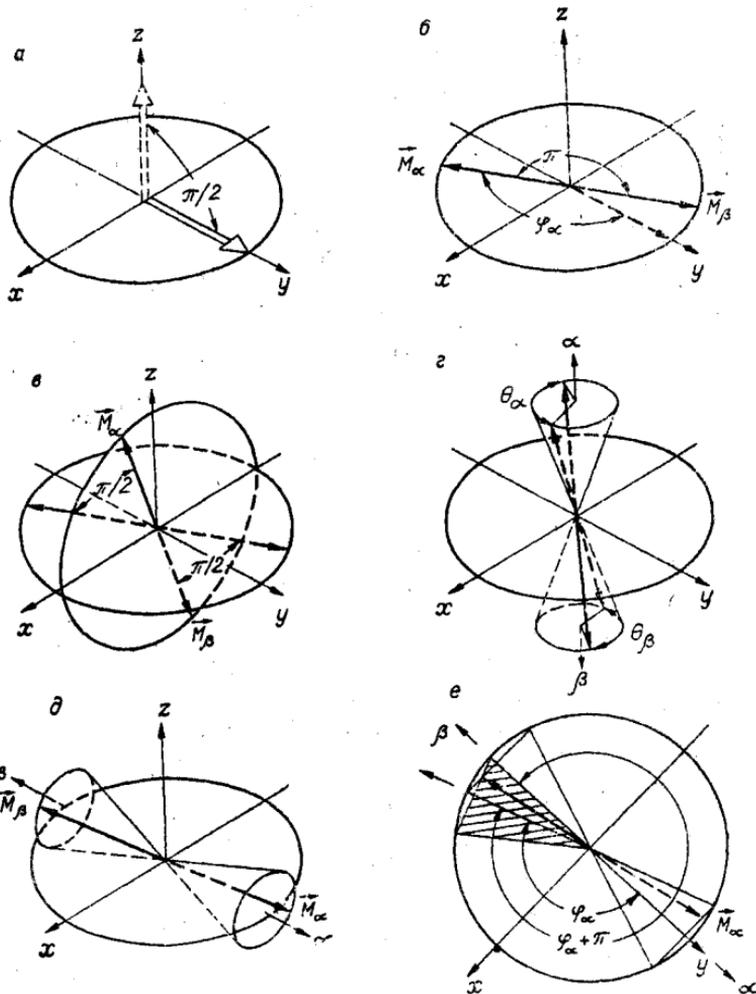


Рис. 1.9. Схема формирования сигнала стимулированного спигового эха (пояснения в тексте).

нов. Расчеты, совершенно аналогичные тем, которые были приведены при обсуждении сигнала первичного эха (см. 1.14)), показывают, что амплитуда сигнала стимулированного эха максимальна, когда все три импульса являются  $90^\circ$ -ными [1]. Схема движения векторов намагниченностей изохроматических групп в экспериментах по стимулированному эхо показана на рис. 1.9.

Так же, как и в методе первичного эха, эволюция компонент-вектора намагниченности за счет нутации под действием первого  $90^\circ$ -ного импульса и последующая свободная прецессия намагниченностей изохроматов описываются соотношениями, (1.3) — (1.7).

К моменту действия второго  $90^\circ$ -ного импульса компоненты намагниченности произвольного изохромата с частотой  $\omega_0$  равны

$$\vec{M}(\omega_0) = [M_0 \sin \Delta\omega\tau, M_0 \cos \Delta\omega\tau, 0]. \quad (1.23)$$

Веер векторов намагниченностей изохроматических групп равномерно заполняет всю плоскость  $xy$ . Рассмотрим движение векторов намагниченности  $\vec{M}_\alpha(\omega_\alpha)$  и  $\vec{M}_\beta(\omega_\beta)$ , фазы прецессии которых к моменту действия второго СВЧ-импульса отличаются на  $\pi$  и составляют  $\varphi_\alpha = \Delta\omega_\alpha\tau$  и  $\varphi_\beta = \Delta\omega_\beta\tau = \Delta\omega_\alpha\tau + \pi$ , так что эти векторы взаимно компенсируют друг друга (рис. 1.9, б).

Второй импульс в момент времени  $\tau$  поворачивает каждый вектор на угол  $90^\circ$  вокруг оси  $x$  и тем самым преобразует их в векторы с координатами (см. рис. 1.9, в)

$$\begin{aligned} \vec{M}_\alpha(\omega_\alpha) &= [M_0 \sin \Delta\omega_\alpha\tau, 0, -M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau]; \\ \vec{M}_\beta(\omega_\beta) &= [-M_0 \sin \Delta\omega_\alpha\tau, 0, M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau]. \end{aligned} \quad (1.24)$$

После второго импульса в течение времени  $T$  вектор  $\vec{M}(\omega_0)$  прецессирует с частотой  $\omega_0$  вокруг оси  $z$  по поверхности конуса с углом при вершине, равным  $\pi - \Delta\omega\tau$  (см. рис. 1.9, г). К моменту действия третьего импульса эти векторы повернутся на углы  $\theta_\alpha = \Delta\omega_\alpha T$  и  $\theta_\beta = \Delta\omega_\beta T$ :

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_{x\alpha} &= M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \cos(\Delta\omega_\alpha T); \\ \widetilde{M}_{x\beta} &= -M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \cos(\Delta\omega_\beta T); \\ \widetilde{M}_{y\alpha} &= M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \sin(\Delta\omega_\alpha T); \\ \widetilde{M}_{y\beta} &= -M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \sin(\Delta\omega_\beta T); \\ M_{z\alpha} &= -M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau; \quad M_{z\beta} = M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Третий  $90^\circ$ -ный импульс, в свою очередь, преобразует векторы (1.25) в векторы с координатами

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_{x\alpha} &= M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \cos(\Delta\omega_\alpha T); \\ \widetilde{M}_{x\beta} &= -M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \cos(\Delta\omega_\beta T); \\ \widetilde{M}_{y\alpha} &= -M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau; \quad \widetilde{M}_{y\beta} = M_0 \cos \Delta\omega_\alpha\tau; \\ M_{z\alpha} &= -M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \sin(\Delta\omega_\alpha T); \\ M_{z\beta} &= M_0 \sin(\Delta\omega_\alpha\tau) \cdot \sin(\Delta\omega_\beta T). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Оси конусов прецессии векторов  $\vec{M}_\alpha$  и  $\vec{M}_\beta$  оказываются направленными вдоль оси  $y$  (см. рис. 1.9,  $\partial$ ). В этот момент суммарная проекция векторов  $\vec{M}_\alpha$  и  $\vec{M}_\beta$  на ось  $y$  равна нулю.

После выключения третьего  $90^\circ$ -ного импульса конусы  $\alpha$  и  $\beta$  поворачиваются вокруг оси  $z$ . К моменту времени  $t = T + 2\tau$  конус  $\alpha$  поворачивается на угол  $\varphi_\alpha = \Delta\omega_\alpha\tau$ , а конус  $\beta$  на угол  $\varphi_\beta = \varphi_\alpha + \pi$  (см. рис. 1.9,  $\delta$ ). В результате конусы  $\alpha$  и  $\beta$  сливаются, причем их общая образующая проходит по оси  $-y$  (см. рис. 1.9,  $e$ ; общий конус двух рассматриваемых векторов намагниченности заштрихован). Таким образом, к моменту времени  $T + 2\tau$  вектор намагниченности любой изохроматической группы оказывается на поверхности конуса, ось которого имеет преимущественную ориентацию вдоль оси  $-y$ . Проекции вектора намагниченности любой изохроматической группы к моменту времени  $T + 2\tau$  становятся равными

$$\vec{M}_x(\omega_0) = -M_0 \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega\tau) \cdot (1 + \cos(\Delta\omega T));$$

$$\vec{M}_y(\omega_0) = M_0(\sin^2(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega T) - \cos^2(\Delta\omega\tau));$$

$$M_z(\omega_0) = -M_0 \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \sin(\Delta\omega T).$$

Суммируя намагниченности всех изохроматических групп, в момент времени  $T + 2\tau$  получаем, что возникает макроскопическая намагниченность вдоль оси  $-y$  вращающейся системы координат, которая и индуцирует сигнал стимулированного эха. Если времена  $\tau$ ,  $T$  больше времени спада сигнала свободной индукции ( $\tau$ ,  $T > T_2^*$ ), то компоненты макроскопической намагниченности будут равны

$$\vec{M}_x = M_z = 0;$$

$$\vec{M}_y = -M_0 \int d\omega_0 g(\omega_0) \cdot \cos^2 \Delta\omega\tau.$$

Как и в случае первичного эха, амплитуда сигнала стимулированного эха пропорциональна намагниченности вдоль оси  $z$  в начальный момент времени,  $v(0) \sim -1/2 M_0$

Амплитуду сигнала стимулированного эха при применении импульсов с продолжительностями  $t_{и1}$ ,  $t_{и2}$ ,  $t_{и3}$ , соответствующих вращению векторов намагниченностей на углы  $\theta_1 = \omega_1 t_{и1}$ ,  $\theta_2 = \omega_1 t_{и2}$  и  $\theta_3 = \omega_1 t_{и3}$ , можно получить, повторяя вычисления, аналогичные (1.10) — (1.14). Расчет показывает, что амплитуда стимулированного спинового эха пропорциональна

$$v(2\tau + T) \sim \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cdot \sin \theta_3. \quad (1.27)$$

Согласно (1.27), максимальная амплитуда сигнала эха соответствует применению последовательности трех  $90^\circ$ -ных импульсов.

Необратимые процессы парамагнитной релаксации приводят к уменьшению амплитуды сигнала эха. Прежде чем обсуждать проявление релаксационных процессов в спаде сигналов ЭСЭ, представляется целесообразным привести некоторые положения теории парамагнитной релаксации, ввести ее основные понятия.

### 2.1. Продольная и поперечная релаксация

Предположим, что в начальный момент времени намагниченность исследуемого образца отличается от своего равновесного значения  $\vec{M}_0$  по величине и ориентации в постоянном магнитном поле. Например, намагниченность образца может сильно отличаться от  $\vec{M}_0$  в результате действия СВЧ-импульсов, формирующих сигнал эха. Через некоторое время система достигнет состояния термодинамического равновесия. Внешнее магнитное поле  $\vec{H}_0$  создает выделенное в пространстве направление, и поэтому возможна неэквивалентность в скорости установления равновесия (релаксации) для различных компонент намагниченности. Восстановление равновесного значения проекций намагниченности вдоль направления поля  $\vec{H}_0$  называется продольной релаксацией. Исчезновение компоненты намагниченности в перпендикулярной к  $\vec{H}_0$  плоскости называется поперечной релаксацией.

В процессе продольной релаксации изменяется магнитная энергия спиновой системы —  $\vec{M} \cdot \vec{H}_0$ . Поэтому этот процесс требует обмена энергией между спиновой системой и другими степенями свободы. Степени свободы, играющие роль внешнего термостата для спиновой системы, обычно объединяются понятием решетки. В связи с этим продольную релаксацию намагниченности называют также спин-решеточной релаксацией. Характерное время спин-решеточной релаксации принято обозначать через  $T_1$ , а характерное время поперечной релаксации — через  $T_2$ . В реальной ситуации экспериментов по ЭПР поперечная парамагнитная релаксация происходит быстрее, чем спин-решеточная. Процесс поперечной релаксации называют также спин-спиновой релаксацией, стремясь подчеркнуть, что основной вклад в поперечную релаксацию часто вносит не взаимодействие спинов с решеткой, а взаимодействие спинов парамагнитных частиц между собой.

Векторная модель позволяет дать следующую наглядную интерпретацию процесса поперечной релаксации. В состоянии,

когда поперечная намагниченность образца отлична от нуля, фазы прецессии спинов не случайны. Например, после действия  $90^\circ$ -ного импульса намагниченности всех изохроматических групп ориентированы вдоль оси  $y$ , т. е. все они имеют одинаковую фазу. Аналогичным образом сигнал спинового эха формируется тогда, когда веер векторов намагниченности сходится вдоль оси  $-y$ , т. е. фазы прецессии изохроматических групп равны  $\pi$ . Исчезновение поперечных компонент намагниченности означает, что проекции магнитных моментов спинов на плоскость  $xz$  равновероятно распределяются по всей этой плоскости, т. е. фазы прецессии магнитных моментов частиц вокруг  $z$  равномерно заполняют весь диапазон углов от 0 до  $2\pi$ . Поэтому при обсуждении поперечной релаксации употребляется также термин фазовая релаксация, а время поперечной релаксации  $T_2$  иногда называют временем фазовой памяти спиновой системы [7].

Выше, в связи с рассмотрением свободной прецессии, мы уже видели, что одним из механизмов исчезновения поперечных компонент намагниченности является расфазировка векторов намагниченности различных изохроматических групп, вызванная разбросом их ларморовских частот (см. рис. 1.3). В этом случае характерное время затухания поперечных компонент намагниченности определяется шириной спектра частот прецессии спинов  $\Delta\omega_0^*$ ; согласно (1.9),  $T_2^* \approx 1/\Delta\omega_0^*$ .

Однако расфазировка спинов, обусловленная только статическим разбросом их ларморовских частот, имеет обратимый характер и не ведет к необратимой релаксации намагниченности. Ярким проявлением обратимости указанной расфазировки спинов служит формирование сигнала спинового эха. С помощью метода спинового эха удастся избавиться от эффекта обратимой расфазировки спинов и исследовать непосредственно необратимую релаксацию намагниченности спиновой системы.

## 2.2. Модель $T_1 - T_2$

Релаксацию намагниченности спиновых систем в ряде случаев удастся описать с помощью предложенной Блохом модели [8]. Вся спиновая система разбивается на группы изохроматических спинов. Предполагается, что релаксация намагниченности каждой такой группы описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_x(\omega_0)}{\partial t} &= -\frac{M_x(\omega_0)}{T_2}; \\ \frac{\partial M_y(\omega_0)}{\partial t} &= -\frac{M_y(\omega_0)}{T_2}; \\ \frac{\partial M_z(\omega_0)}{\partial t} &= -\frac{M_z(\omega_0) - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Согласно (1.28), поперечные компоненты намагниченности стремятся к равновесию по экспоненциальному закону с временем  $T_2$ :

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (1.29)$$

а продольная компонента намагниченности стремится к своему равновесному значению  $M_0$  по экспоненциальному закону с характерным временем  $T_1$ :

$$M_z(t) = M_z(0) e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right). \quad (1.30)$$

В модели  $T_1 - T_2$  предполагается также, что релаксационное движение вектора намагниченности (1.28) и его свободная ларморовская прецессия в магнитном поле (см. (1.1)) складываются аддитивно. В результате движение векторов намагниченности каждой изохроматической группы описывается уравнениями Блоха

$$\begin{aligned} \frac{dM_x(\omega_0)}{dt} &= -\gamma_e \left[ \vec{M}(\omega_0) \times \vec{H} \right]_x - \frac{M_x(\omega_0)}{T_2}; \\ \frac{dM_y(\omega_0)}{dt} &= -\gamma_e \left[ \vec{M}(\omega_0) \times \vec{H} \right]_y - \frac{M_y(\omega_0)}{T_2}; \\ \frac{dM_z(\omega_0)}{dt} &= -\gamma_e \left[ \vec{M}(\omega_0) \times \vec{H} \right]_z - \frac{M_z(\omega_0) - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

В рамках модели  $T_1 - T_2$  методы первичного и стимулированного спинового эха дают возможность непосредственно измерить времена релаксации  $T_2$  и  $T_1$ . Для наблюдения сигналов эха продолжительность импульсов, формирующих эхо, должна быть мала по сравнению с временами релаксации. Поэтому за время действия короткого СВЧ-импульса релаксационное изменение вектора намагниченности должно быть пренебрежимо мало. Во время действия такого импульса намагниченность будет совершать нутацию, так что результат действия импульсов можно описывать соотношениями (1.3).

Рассмотрим формирование сигнала первичного спинового эха в оптимальном варианте последовательности  $90$  и  $180^\circ$ -ных импульсов в условиях полного возбуждения импульсами всего спектра. После первого импульса векторы намагниченности изохроматических групп оказываются ориентированными вдоль оси  $y$ . Далее из-за разброса частот векторы разных изохроматов расходятся. Кроме того, согласно (1.29), релаксация умень-

шает поперечную компоненту намагниченности каждой изохроматической группы. В результате действия второго импульса веер векторов намагниченности начинает сходиться (см. рис. 1.4), но величина поперечной компоненты продолжает необратимо уменьшаться с характерным временем  $T_2$ . Поэтому в момент наблюдения сигнала эха поперечная компонента намагниченности каждой изохроматической группы оказывается уменьшенной в  $\exp(2\tau/T_2)$  раз. Максимальная амплитуда сигнала первичного эха в момент времени  $2\tau$  в такой ситуации будет равна

$$\nu(2\tau) \sim M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (1.32)$$

Измеряя в эксперименте зависимость амплитуды сигнала эха от  $\tau$ , можно найти время релаксации  $T_2$ . Для этого полезно экспериментальные данные представить в полулогарифмических координатах —  $\lg \nu(2\tau)$ ,  $2\tau$ . Согласно (1.32), в этих координатах должна получиться прямая линия, тангенс угла наклона которой равен  $1/T_2$ .

Другой параметр, время спин-решеточной релаксации  $T_1$ , можно измерять с помощью метода стимулированного спинового эха. Сигнал эха при этом уменьшается по двум причинам: во-первых, так же, как и в случае первичного эха, в промежутках между первым и вторым импульсами, а также третьим импульсом и моментом формирования эха в процессе расхождения и фокусировки вееров векторов намагниченности изохроматических групп в плоскости  $xz$  поперечная релаксация уменьшает сигнал эха в  $\exp(2\tau/T_2)$  раз; во-вторых, в промежутке между вторым и третьим импульсами часть спинов выбывает из участия в формировании сигнала эха из-за спин-решеточной релаксации.

Для того чтобы найти выражение для амплитуды сигнала стимулированного спинового эха в рамках модели  $T_1 - T_2$ , рассмотрим движение вектора намагниченности при действии трех  $90^\circ$ -ных импульсов в условиях полного возбуждения импульсами всего спектра.

После действия первого  $90^\circ$ -ного импульса компоненты вектора намагниченности выбранной изохроматической группы будут равны

$$\vec{M}(\omega_0) = [0, M_0, 0].$$

К моменту включения второго импульса компоненты этого вектора станут равными

$$\vec{M}(\omega_0) = M_0 \left[ \sin \Delta\omega\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}}, \cos \Delta\omega\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}}, 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right].$$

В результате действия второго  $90^\circ$ -ного импульса получаем вектор

$$\vec{M}(\omega_0) = M_0 \left[ \sin \Delta\omega\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}}, \quad 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}, \quad -\cos \Delta\omega\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right].$$

В промежутке времени  $T$  между вторым и третьим импульсами спин-решеточная релаксация изменяет продольную компоненту намагниченности, и к моменту включения третьего импульса вектор намагниченности имеет компоненты (см. (1.30))

$$\begin{aligned} \vec{M}_x(\omega_0) = M_0 \left[ \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega T) \cdot e^{-\frac{\tau+T}{T_2}} + \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \times \right. \\ \left. \times e^{-\frac{T}{T_2}} \cdot \sin \Delta\omega T \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{M}_y(\omega_0) = -M_0 \left[ \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \sin(\Delta\omega T) \cdot e^{-\frac{\tau+T}{T_2}} - \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \times \right. \\ \left. \times e^{-\frac{T}{T_2}} \cdot \cos \Delta\omega T \right]; \end{aligned}$$

$$M_z(\omega_0) = M_0 \left[ 1 - e^{-\frac{T}{T_1}} - e^{-\frac{\tau}{T_2}} - \frac{T}{T_1} \cdot \cos \Delta\omega\tau \right].$$

После действия третьего  $90^\circ$ -ного импульса намагниченность имеет компоненты

$$\begin{aligned} \vec{M}_x(\omega_0) = M_0 \left[ \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega T) \cdot e^{-\frac{T+\tau}{T_2}} + \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \times \right. \\ \left. \times e^{-\frac{T}{T_2}} \cdot \sin \Delta\omega T \right]; \end{aligned}$$

$$\vec{M}_y(\omega_0) = M_0 \left[ 1 - e^{-\frac{T}{T_1}} - e^{-\frac{\tau}{T_2}} - \frac{T}{T_1} \cdot \cos \Delta\omega\tau \right];$$

$$\begin{aligned} M_z(\omega_0) = M_0 \left[ \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \sin(\Delta\omega T) \cdot e^{-\frac{\tau+T}{T_2}} - \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \times \right. \\ \left. \times e^{-\frac{T}{T_2}} \cdot \cos \Delta\omega T \right]. \end{aligned}$$

При последующей свободной прецессии магнитного момента его поперечные компоненты равны

$$\begin{aligned} \vec{M}_x(\omega_0) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \left\{ \cos \Delta\omega t \left[ e^{-\frac{\tau+T}{T_2}} \cdot \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega T) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \cdot e^{-\frac{T}{T_2}} \cdot \sin \Delta\omega T \right] + \sin \Delta\omega t \left[ 1 - e^{-\frac{T}{T_1}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(1 + e^{-\frac{\tau}{T_2}} \cdot \cos \Delta\omega\tau\right) \right] \right\}, \quad (1.33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_y(\omega_0) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \left\{ \cos \Delta\omega t \left[ 1 - e^{-\frac{T}{T_1}} \left( 1 + e^{-\frac{\tau}{T_1}} \cdot \cos \Delta\omega\tau \right) \right] - \right. \\ \left. - \sin \Delta\omega t \cdot e^{-\frac{T}{T_2}} \left[ e^{-\frac{\tau}{T_1}} \cdot \sin(\Delta\omega\tau) \cdot \cos(\Delta\omega T) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left( 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \sin \Delta\omega T \right] \right\}. \end{aligned}$$

Наконец, суммируя намагниченность всех изохроматических групп (1.33), получаем следующее значение для амплитуды стимулированного эха:

$$v(2\tau + T) \sim \int \widetilde{M}_y(\omega_0) g(\omega_0) d\omega_0 \sim M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{T}{T_1}}. \quad (1.34)$$

Таким образом, измеряя спад сигнала стимулированного ЭСЭ при разных значениях интервала  $T$  и фиксированном  $\tau$ , можно определить время спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

### 2.3. Метод последовательных серий

В эксперименте измеряется не единичный сигнал эха, а накапливаются сигналы в серии повторяющихся последовательностей импульсов. Последовательность импульсов повторяется с периодом  $t_0$ . При этом интервалы  $\tau$  и  $T$  между импульсами в одной последовательности постоянны (рис. 1.10, а).

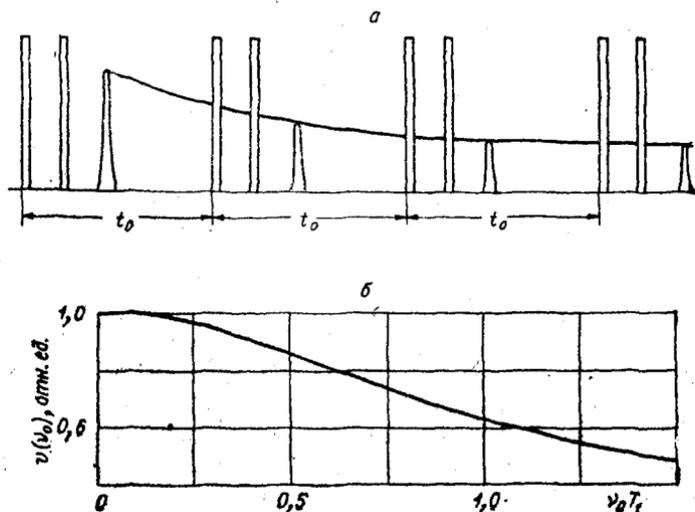


Рис. 1.10. Метод последовательных серий.

а — последовательность импульсов и сигналов эха; б — зависимость интенсивности сигнала эха от частоты повторения серии импульсов.

Амплитуда сигналов эха пропорциональна продольной компоненте намагниченности к моменту действия первого из импульсов данной последовательности. Первый сигнал эха в серии пропорционален равновесному значению намагниченности  $M_0$ . За время  $t_0$  между последовательностями импульсов процесс спин-решеточной релаксации восстанавливает продольную компоненту намагниченности до величины  $M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_0}{T_1}\right)\right)$ . Поэтому амплитуды всех сигналов эха в данной серии, кроме первой, пропорциональны  $M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_0}{T_1}\right)\right)$ . В результате этого измеряемые на опыте амплитуды сигналов спигового эха зависят от частоты  $\nu_0$  повторения последовательностей импульсов:

$$\nu(2\tau, \nu_0) \sim M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{\nu_0 T_1}\right)\right) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right); \quad (1.35)$$

$$\nu(2\tau + T, \nu_0) \sim M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{\nu_0 T_1}\right)\right) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{T}{T_1}\right), \quad (1.36)$$

где  $\nu_0 = 1/t_0$ .

При медленных частотах повторения импульсов, когда  $\nu_0 T_1 < 1$ , намагниченность успевает практически полностью восстановиться, и амплитуда сигналов эха слабо зависит от  $\nu_0$ . В области  $\nu_0 T_1 \approx 1$  амплитуда сигналов эха существенно уменьшается, поэтому, измеряя зависимость сигналов эха от частоты повторения последовательности импульсов, можно исследовать кинетику спин-решеточной релаксации. В экспериментах по ЭСЭ такой метод измерения времени спин-решеточной релаксации в ряде случаев нашел успешное применение. Отметим, что метод изучения зависимости амплитуды ЭСЭ от частоты повторения аналогичен методу, основанному на анализе восстановления стационарных спектров поглощения ЭПР после действия насыщающего СВЧ-поля [9].

#### 2.4. Спектральная диффузия

Рассмотренная выше модель  $T_1 - T_2$  применялась в ряде работ для интерпретации экспериментальных данных по стационарному насыщению спектров ЭПР [9—11]. Однако в настоящее время накоплено значительное количество результатов по стационарному и импульсному насыщению спектров ЭПР, по двойному электрон-электронному резонансу [12], по ЭСЭ, которые показывают, что в рамках модели  $T_1 - T_2$  не удается адекватно описать динамическое поведение спиновой системы.

В результате спин-спигового взаимодействия возмущение, вызванное СВЧ-полем, от резонансных спинов передается к

нерезонансным, распространяется по всему спектру ларморовских частот [12, 13]. Кроме того, локальные магнитные поля в месте нахождения парамагнитных частиц могут изменяться со временем, изменяя тем самым ларморовские частоты спинов [14]. Например, пространственная диффузия парамагнитных частиц в неоднородном внешнем магнитном поле сопровождается случайным изменением ларморовской частоты спинов.

Случайные временные изменения ларморовских частот могут быть вызваны также внутренними движениями в парамагнитных частицах или их вращением, в результате которых изменяется конфигурация магнитных ядер, создающих локальные магнитные поля в месте нахождения электронных спинов. Поэтому при описании динамики спиновых систем необходимо учитывать процессы переноса энергии внутри спиновой системы и флуктуации ларморовских частот.

Для парамагнитных центров, стабилизированных в твердых телах, в процессе фазовой релаксации большую роль играют флуктуации локальных магнитных полей. Такие флуктуации могут быть обусловлены случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров между собой и их диполь-дипольного взаимодействия с магнитными ядрами матрицы. Эта модуляция спин-спиновых взаимодействий может возникать, например, в результате случайных переворотов спинов. Изменения ориентаций спинов могут быть вызваны их взаимодействием с решеткой или являются результатом взаимных переворотов спинов в ходе спиновой диффузии и передачи возбуждения между спинами.

Передачу возбуждения между различными изохроматическими группами спинов и случайные временные изменения ларморовских частот спинов в литературе часто называют процессами спектральной диффузии. Такое объединение, вообще говоря, совершенно разных физических явлений одним и тем же термином является, на наш взгляд, не совсем удачным. Поэтому мы всюду будем употреблять термин спектральная диффузия только для процесса случайных изменений ларморовских частот спинов. Что касается передачи возбуждения между спинами, то существо процесса достаточно хорошо отражают такие понятия, как передача (перенос) спинового возбуждения или спиновая диффузия.\*

Процесс спектральной диффузии приводит к необратимой расфазировке векторов намагниченностей различных групп спинов. При фиксированной ларморовской частоте  $\omega_0$  фаза прецессии  $\varphi$  вектора намагниченности имеет вполне определенное значение в любой момент времени,  $\varphi = \omega_0 t$ . Если частота изме-

---

\* Проявление процессов переноса энергии и спиновой диффузии в спаде сигналов ЭСЭ обсуждается в гл. 3.

няется со временем, фаза прецессии становится некоторой случайной функцией времени  $\varphi(t) = \int_0^t \omega_0(t) dt$ , зависящей от того, какие значения принимает частота прецессии в рассматриваемом интервале времени. В результате такой спектральной диффузии фазы прецессии различных спинов становятся некоррелированными друг с другом, происходит необратимая расфазировка — фазовая релаксация спинов. В рамках векторной модели это означает, что при формировании сигнала спинового эха вектор намагниченности не собирается полностью в ожидаемый момент образования сигнала эха, сигнал эха будет уменьшаться.

Исследования кинетики спада сигналов ЭСЭ показывают, что спектральная диффузия играет важную роль в процессе поперечной парамагнитной релаксации. Детальное обсуждение механизмов фазовой релаксации электронных спинов и экспериментальных данных по ЭСЭ будет дано в гл. 3. Однако для того, чтобы дать представление о том, как процессы спектральной диффузии проявляются в кинетике спада сигналов спинового эха и как по данным спинового эха можно идентифицировать характер случайных изменений частоты, находить параметры, определяющие скорость спектральной диффузии, представляется целесообразным предварительно рассмотреть ряд модельных процессов спектральной диффузии и рассчитать для них кинетику спада сигналов спинового эха.

### 2.5. Статистика случайных процессов спектральной диффузии

Для описания случайной модуляции частоты спинов  $\omega(t)$  необходимо задать статистический вес  $g(\omega, t)d\omega$  спинов, частота которых в момент наблюдения  $t$  лежит в заданном интервале  $(\omega, \omega + d\omega)$ , а также вероятность  $p(\omega_1 t_1; \dots; \omega_n t_n)$  такой реализации случайного процесса, в которой  $\omega(t)$  в заданные моменты времени  $t_1, t_2, \dots, t_n$  принимает значения  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ . Среднее значение частоты в момент  $t$  определяется выражением

$$\langle \omega(t) \rangle = \int d\omega \cdot \omega \cdot g(\omega, t). \quad (1.37)$$

Важной характеристикой процесса спектральной диффузии является функция корреляции

$$F(t', t) = \langle \omega(t)\omega(t') \rangle - \langle \omega(t) \rangle \cdot \langle \omega(t') \rangle, \quad (1.38)$$

где

$$\langle \omega(t)\omega(t') \rangle = \int \omega\omega' g(\omega', t') p(\omega', t' | \omega, t) d\omega' d\omega,$$

а  $p(\omega', t' | \omega, t)$  — условная вероятность того, что в момент времени  $t$  частота прецессии принимает значение  $\omega$ , если в предыдущий момент  $t'$  она равнялась  $\omega'$ . Функция корреляции характеризует степень сохранения «памяти» о начальном состоянии в случайном процессе.

Флуктуации частоты спинов  $\omega(t)$  представляют собой, как правило, стационарный процесс, для которого распределение спинов по частотам  $g(\omega)$  не зависит от времени, а вероятности  $p(\omega_1 t_1, \omega_2 t_2, \dots, \omega_n t_n)$  зависят только от разности времен  $t_2 - t_1, \dots, t_n - t_{n-1}$ . Для стационарных процессов [15]

$$F(t', t) = F(t - t'), \quad p(\omega' t' | \omega t) = p(\omega' | \omega, t - t'). \quad (1.39)$$

С увеличением интервала времени наблюдения  $t - t'$  система «забывает» начальное значение частоты  $\omega(t') = \omega'$ , так что

$$\begin{aligned} p(\omega' | \omega, t - t') &\rightarrow g(\omega) \\ t - t' &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (1.40)$$

и функция корреляции  $F(t - t')$  стремится к нулю. Характерное время спада функции корреляции называется временем корреляции  $\tau_c$  случайного процесса.

В теории спектральной диффузии обычно обсуждаются два типа случайных процессов: нормальный и марковский. Для марковских процессов вероятность реализации  $p(\omega_1 t_1, \omega_2 t_2, \dots, \omega_n t_n)$  задается в виде произведения условных вероятностей перехода

$$\begin{aligned} p(\omega_1 t_1, \omega_2 t_2, \dots, \omega_n t_n) &= g(\omega_1 t_1) \cdot p(\omega_1 t_1 | \omega_2 t_2) \cdot \dots \\ &\dots p(\omega_{n-1} t_{n-1} | \omega_n t_n). \end{aligned} \quad (1.41)$$

Условные вероятности перехода  $p(\omega' t' | \omega t)$  для стационарных марковских процессов удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} P(\omega' | \omega t) &\xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} g(\omega), \\ \int p(\omega' | \omega t) d\omega &= 1; \\ \int p(\omega' | \omega'', t - t') p(\omega'' | \omega t') d\omega'' &= p(\omega' | \omega t). \end{aligned} \quad (1.42)$$

Процесс называется нормальным, если распределение спинов по частотам  $g(\omega, t)$  описывается гауссовой функцией

$$g_r(\omega, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\langle \omega^2(t) \rangle - \langle \omega(t) \rangle^2)}} \exp \left[ -\frac{(\omega - \langle \omega(t) \rangle)^2}{2(\langle \omega^2(t) \rangle - \langle \omega(t) \rangle^2)} \right], \quad (1.43)$$

а вероятность реализации  $p(\omega_1 t_1, \dots, \omega_n t_n)$  однозначно определяется функцией корреляции  $F(t', t)$  с помощью соотношения [15]

$$p(\omega_1 t_1, \dots, \omega_n t_n) = C \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n \Lambda_{jk} (\omega_j - \langle \omega_j \rangle) (\omega_k - \langle \omega_k \rangle) \right], \quad (1.44)$$

где

$$\langle \omega_k \rangle = \int \omega g(\omega, t_k) d\omega; F_{jk} = \langle \omega_j \omega_k \rangle - \langle \omega_j \rangle \langle \omega_k \rangle;$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n \det |F_{jk}|}},$$

а  $\Lambda_{jk}$  — элементы матрицы, обратной матрице  $F_{jk}$ .

Важным свойством нормального процесса является то, что процессы, получаемые в результате линейных операций над нормальным процессом, являются также нормальными.

Например, интеграл от нормальной случайной величины  $X(t) = \int_0^t \omega(t) dt$  также является нормальным случайным процессом.

В ряде физических ситуаций спектральная диффузия представляет собой последовательность скачкообразных изменений резонансной частоты спинов (рис. 1.11). Предположим, что вращение или поступательное перемещение парамагнитной частицы происходит скачками. В результате элементарного акта молекулярных перестроений резонансная частота спина также претерпевает скачкообразное изменение. В качестве примера можно указать спектральную диффузию, вызванную случай-

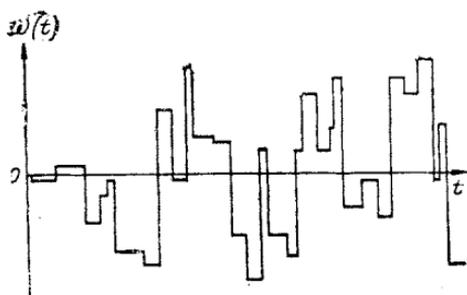


Рис. 1.11. Реализация случайного процесса скачкообразных изменений ларморской частоты.

ной модуляцией сверхтонкого взаимодействия для F-центров в кристаллах KCl в результате их пространственной диффузии [16]. F-центры перемещаются из одного узла решетки в другой, при этом конфигурация ближайших ядерных спинов изменяется, и поэтому перенос F-центра сопровождается скачкообразными изменениями его резонансной частоты.

Скачкообразные изменения резонансной частоты спинов можно описать разрывным марковским процессом. Разрывные марковские процессы характеризуются средней скоростью молекулярных перестроений  $\tau_0^{-1}$ , вызывающих перескоки резонансной частоты, вероятностью  $f(\omega', \omega)$  того, что в результате одного перескока частота  $\omega'$  сменится на значение  $\omega$ , и спектральной плотностью  $g(\omega)$  состояний с заданной частотой  $\omega$ . Условия стационарности и нормировки процесса в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \int g(\omega') f(\omega', \omega) d\omega'; \\ \int g(\omega) d\omega &= 1; \\ \int f(\omega', \omega) d\omega &= 1. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Условная вероятность перехода  $p(\omega' | \omega t)$  для разрывных марковских процессов определяется из уравнения Феллера [15]

$$\frac{\partial p(\omega' | \omega t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_0} \left( p(\omega' | \omega t) - \int f(\omega'', \omega) p(\omega' | \omega'' t) d\omega'' \right). \quad (1.46)$$

Возможны две предельные ситуации молекулярных перестроений. Например, угол поворота молекулы в элементарном акте вращательной диффузии может быть большим или малым. Соответственно этому изменение резонансной частоты спина при одном скачке может быть большим или малым в масштабе доступных изменений частоты внутри контура  $g(\omega)$ . Если скачок приводит к небольшому изменению частоты и в результате спин сохраняет «память» о предыдущем значении частоты, то такой процесс является коррелированным разрывным марковским процессом. В противном случае, когда в результате одного скачка частота спина может принимать любые значения, процесс называется некоррелированным [17]. Для некоррелированных марковских процессов

$$f(\omega', \omega) = g(\omega), \quad (1.47)$$

т. е. после скачка спин может приобрести любое значение частоты с вероятностью, равной статистическому весу состояний с этой частотой. Одним из хорошо известных примеров некоррелированного процесса спектральной диффузии являются случайные изменения резонансной частоты неспаренных электронов ион-радикалов нафталина при переносе электрона между ион-радикалом и нейтральными молекулами [18]. При перескоке неспаренный электрон попадает в ту или иную компонен-

ту СТС с вероятностью, равной статистическому весу этой компоненты.

Спиновый обмен между компонентами СТС спектра ЭПР свободных радикалов в растворах, вызванный обменным взаимодействием при их парных встречах, представляет другой пример некоррелированного процесса спектральной диффузии [19].

## 2.6. Обобщение уравнений модели $T_1 - T_2$

Для анализа движения вектора намагниченности при наличии спектральной диффузии необходимо обобщить уравнения (1.31).

Рассмотрим движение вектора намагниченности подансамбля спинов  $\vec{M}(\omega_0(t))$  с заданной реализацией случайного изменения ларморовской частоты в интервале времени  $(0, t)$ . Уравнения движения для такого подансамбля спинов могут быть записаны в форме

$$\begin{aligned} \frac{d\widetilde{M}_x(\omega_0(t))}{dt} &= -(\omega_0(t) - \omega) \widetilde{M}_y(\omega_0(t)) - \frac{1}{T_2} \widetilde{M}_x(\omega_0(t)); \\ \frac{d\widetilde{M}_y(\omega_0(t))}{dt} &= (\omega_0(t) - \omega) \widetilde{M}_x(\omega_0(t)) - \frac{1}{T_2} \widetilde{M}_y(\omega_0(t)) - \\ &\quad - \omega_1 M_z(\omega_0(t)); \\ \frac{dM_z(\omega_0(t))}{dt} &= \omega_1 \widetilde{M}_y(\omega_0(t)) - \frac{1}{T_1} (M_z(\omega_0(t)) - M_0). \end{aligned} \quad (1.48)$$

В эксперименте измеряется суммарная намагниченность подансамблей спинов, характеризующихся всевозможными реализациями случайных изменений частоты  $\omega_0(t)$ . Для марковских процессов спектральной диффузии стохастические уравнения (1.48) оказывается возможным усреднить по всем реализациям случайных изменений частоты и получить кинетические уравнения для макроскопической намагниченности  $\vec{M}$  [20]. Следуя нашей совместной работе с А. Б. Докторовым, покажем, как осуществляется усреднение стохастических уравнений по реализациям марковского процесса  $\omega_0(t)$  на примере уравнения для комплексной намагниченности  $M_+ = M_x + iM_y$

$$\frac{dM_+}{dt} = i\omega(t) M_+ - \frac{1}{T_2} M_+. \quad (1.49)$$

Выберем некоторую определенную реализацию случайного процесса  $\{\omega(t)\}$ , когда частота принимает заданные значения  $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n$  в моменты времени  $t_0, t_1 = \Delta t + t_0, \dots, t_n = t_0 +$

$+n \cdot \Delta t$ . Для выбранной реализации процесса проинтегрируем уравнение (1.49). Полагая в интервалах времени  $(t_{k-1}, t_k)$  частоты  $\omega(t)$  равными  $\omega_k$ , получаем

$$M_+(t | \omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n) \cong M_+(0) - \frac{1}{T_2} \int_{t_0}^{t_n} M_+(t' | \omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n) dt' + \\ + i \sum_{k=1}^n \int_{t_{k-1}}^{t_k} dt' \cdot \omega_k \cdot M_+(t' | \omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n). \quad (1.50)$$

Умножая (1.50) на вероятность выбранной реализации случайного процесса (1.41) и проводя суммирование по всем возможным значениям  $\omega_k$ , приходим к следующему выражению для компоненты намагниченности  $M_+(t)$ :

$$M_+(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \dots \int M_+(t | \omega_0, \dots, \omega_n) p(\omega_0 t_0, \omega_1 t_1, \dots, \omega_n t_n) \times \\ \times d\omega_0 \dots d\omega_n. \quad (1.51)$$

Введем теперь намагниченность  $M_+(t | \omega)$  подансамбля спинов, ларморовские частоты которых в момент наблюдения  $t$  принимают значение  $\omega$ :

$$M_+(t | \omega) g(\omega) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \dots \int M_+(t | \omega_0, \dots, \omega_n) \cdot p(\omega_0 t_0, \dots, \omega_n t_n) d\omega_0 \dots d\omega_{n-1}, \quad (1.52)$$

где в отличие от (1.51) отсутствует интегрирование по  $\omega_n = \omega$ . Намагниченность  $M_+(t)$  выражается через парциальные намагниченности  $M_+(t | \omega)$  следующим образом:

$$M_+(t) = \int M_+(t | \omega) g(\omega) d\omega. \quad (1.53)$$

Если умножить обе части (1.50) на вероятность выбранной реализации процесса (1.41) и проинтегрировать полученное выражение по всем возможным значениям частот  $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_{n-1}$  при фиксированном  $\omega_n = \omega$ , то получим

$$M_+(t | \omega) g(\omega) = M_+(0) g(\omega) - \frac{1}{T_2} g(\omega) \int_0^t dt' M_+(t' | \omega) + \\ + i \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n \int_{t_{k-1}}^{t_k} dt' \int d\omega_k \cdot \omega_k \cdot M_+(t' | \omega_k) g(\omega_k) p(\omega_k t' | \omega t). \quad (1.54)$$

Переходя к пределу  $\Delta t \rightarrow 0$  и полагая  $\omega_k = \omega'$ , имеем

$$M_+(t|\omega)g(\omega) = M_+(0)g(\omega) - \frac{1}{T_2} \int_0^t M_+(t'|\omega)g(\omega)dt' + \\ + i \int_0^t dt' \int d\omega' \cdot \omega' \cdot M_+(t'|\omega') \cdot g(\omega') \cdot p(\omega't'|\omega t). \quad (1.55)$$

Если условная вероятность перехода удовлетворяет некоторому линейному уравнению вида

$$\frac{\partial p(\omega't'|\omega t)}{\partial t} = \int \widehat{L}(\omega'', \omega) p(\omega't'|\omega''t) d\omega'', \quad (1.56)$$

то, дифференцируя (1.55) по  $t$ , приходим к следующим кинетическим уравнениям для парциальных намагниченностей:

$$\frac{dM_+(t|\omega)}{dt} g(\omega) = i\omega M_+(t|\omega)g(\omega) - \frac{1}{T_2} M_+(t|\omega)g(\omega) + \\ + \int \widehat{L}(\omega'', \omega) M_+(t|\omega'')g(\omega'') d\omega'', \quad (1.57)$$

Например, для разрывных марковских процессов в качестве уравнения (1.56) выступает уравнение Феллера (1.46). В этом случае кинетическое уравнение для парциальной намагниченности принимает вид [21, 22]

$$\frac{dM_+(t|\omega)}{dt} g(\omega) = \left( i\omega - \frac{1}{T_2} \right) M_+(t|\omega)g(\omega) - \frac{1}{\tau_0} \left\{ M_+(t|\omega) \times \right. \\ \left. \times g(\omega) - \int M_+(t|\omega')g(\omega')f(\omega', \omega) d\omega' \right\}. \quad (1.58)$$

Аналогичным образом, усредняя (1.48) по подансамблю реализаций с заданным значением частоты  $\omega_0$  в момент времени  $t$ , получаем следующие кинетические уравнения для компонент намагниченности:

$$\frac{d\widetilde{M}_x(\omega_0)}{dt} g(\omega_0) = -(\omega_0 - \omega) \widetilde{M}_y(\omega_0)g(\omega_0) - \frac{1}{T_2} \widetilde{M}_x(\omega_0)g(\omega_0) - \\ - \frac{1}{\tau_0} \left\{ \widetilde{M}_x(\omega_0)g(\omega_0) - \int \widetilde{M}_x(\omega'_0)g(\omega'_0)f(\omega'_0, \omega_0) d\omega'_0 \right\}; \\ \frac{d\widetilde{M}_y(\omega_0)}{dt} g(\omega_0) = (\omega_0 - \omega) \widetilde{M}_x(\omega_0)g(\omega_0) - \frac{1}{T_2} \widetilde{M}_y(\omega_0)g(\omega_0) - \\ - \omega_1 M_z(\omega_0)g(\omega_0) - \frac{1}{\tau_0} \left\{ \widetilde{M}_y(\omega_0)g(\omega_0) - \int \widetilde{M}_y(\omega'_0)g(\omega'_0) \times \right. \\ \left. \times f(\omega'_0, \omega_0) d\omega'_0 \right\}; \quad (1.59)$$

$$\frac{dM_z(\omega_0)}{dt} g(\omega_0) = \omega_1 \widetilde{M}_y(\omega_0) g(\omega_0) - \frac{1}{T_1} (M_z(\omega_0) - M_0) g(\omega_0) - \\ - \frac{1}{T_0} \left\{ M_z(\omega_0) g(\omega_0) - \int M_z(\omega'_0) g(\omega'_0) f(\omega'_0, \omega_0) d\omega'_0 \right\}.$$

Сравнение уравнений Блоха (1.31) и кинетических уравнений (1.57) — (1.59) для намагниченности подансамбля спинов, частота прецессии которых в момент наблюдения принимает некоторое заданное значение, показывает, что в последних уравнениях появились дополнительные слагаемые, описывающие потоки намагниченностей в пространстве частот. Эти потоки возникают в результате того, что в процессе случайных изменений ларморовских частот спины переходят из одной изохроматической группы в другую.

### 2.7. Кинетика спада сигналов ЭСЭ за счет спектральной диффузии. Примеры

Для того, чтобы найти кинетику спада сигналов ЭСЭ при наличии спектральной диффузии, необходимо рассматривать движение вектора намагниченности под действием СВЧ-импульсов и в промежутках между ними, аналогично тому, как это было сделано выше для модели  $T_1$ — $T_2$ . За время действия импульса влиянием спектральной диффузии можно пренебречь. В промежутках между импульсами временно изменение компонент намагниченности  $\widetilde{M}_\pm = \widetilde{M}_x \pm i\widetilde{M}_y$  и  $M_z$  определяется уравнениями (1.48). Интегрируя (1.48), получаем

$$\widetilde{M}_\pm(\omega_0(t)) = \widetilde{M}_\pm(0) e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \exp\left(\pm i \int_0^t (\omega_0(t') - \omega) dt'\right); \\ M_z(t) = M_z(0) e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right). \quad (1.60)$$

Используя эти соотношения при полном возбуждении всего спектра СВЧ-импульсами, получаем следующие выражения для амплитуды сигналов ЭСЭ [14]:

а) сигнал свободной индукции

$$v(t) = e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \left\langle \exp\left(i \int_0^t \Delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle_t;$$

б) сигнал первичного спинового эха

$$v(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \cdot \left\langle \exp\left(-i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt + i \int_\tau^{2\tau} \Delta\omega(t) dt\right) \right\rangle_{\tau}^{\tau}; \quad (1.61)$$

в) сигнал стимулированного спинового эха

$$v(2\tau + T) = e^{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{T}{T_1}} \cdot \left\langle \exp \left( -i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt + i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \Delta\omega(t) dt \right) \right\rangle_t,$$

где  $\Delta\omega(t) = \omega_0(t) - \omega$ . В этих выражениях  $\langle \dots \rangle_t$  означает усреднение по всем реализациям процесса  $\Delta\omega(t)$ . Сравнивая эти результаты с формулами (1.32) и (1.34), полученными в рамках модели  $T_1 - T_2$ , видим, что спектральная диффузия приводит к дополнительному спаду сигналов спинового эха, который описывается выражением

$$v(t) = \left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \Delta\omega(t') dt' \right) \right\rangle, \quad (1.62)$$

где  $s(t) = -1$  в интервале  $(0, \tau)$  и  $s(t) = 1$  в интервале времени  $(\tau, 2\tau)$  для первичного эха и  $s(t) = -1, 0, +1$  соответственно в интервалах времени  $(0, \tau)$ ,  $(\tau, T + \tau)$  и  $(T + \tau, T + 2\tau)$  для стимулированного эха. Сигналу свободной индукции соответствует  $s(t) = 1$ .

Эффективное время спада сигнала первичного спинового эха за счет спектральной диффузии характеризует время фазовой памяти в спиновой системе. Это время будем обозначать как  $T_\phi$ .

Из (1.62) следует, что кинетика спада сигналов ЭСЭ зависит от конкретного процесса случайных изменений частоты спинов. Ниже будут приведены результаты расчетов вклада спектральной диффузии в кинетику спада сигналов ЭСЭ для ряда модельных случайных процессов. Попутно будут продемонстрированы и различные методы расчета.

**Нормальный процесс.** Модель нормального процесса спектральной диффузии была использована в теории обменного сужения спектров поглощения магнитного резонанса в кристаллах в работе [20]. В магнитно-концентрированных твердых телах диполь-дипольное взаимодействие спинов приводит к разбросу локальных полей, которое можно описать гауссовой функцией распределения спинов по частотам  $g_T(\omega_0)$  (1.19). Обменное взаимодействие между спинами изменяет их ориентацию, и в результате этого локальные магнитные поля испытывают случайные временные изменения. Спектральная диффузия в описанной ситуации была моделирована в работе [20] с помощью нормального процесса.

Для нормального процесса величина  $X(t) \equiv \int_0^t \Delta\omega(t')s(t')dt'$ ,

которая стоит в показателе экспоненты в выражении для сигнала эха, имеет гауссово распределение:

$$\varphi_t(X(t))dX(t) = \frac{dX(t)}{\sqrt{2\pi\langle X^2(t)\rangle_t}} \exp\left(-\frac{X^2(t)}{2\langle X^2(t)\rangle_t}\right) \quad (1.63)$$

с дисперсией  $\langle X^2(t)\rangle_t$ , равной

$$\langle X^2(t)\rangle_t = \left\langle \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \cdot s(t_1)s(t_2)\Delta\omega(t_1)\Delta\omega(t_2) \right\rangle_t. \quad (1.64)$$

Линейные операции интегрирования по временам  $t_1$  и  $t_2$  и усреднение  $\langle \dots \rangle_t$  по всем реализациям случайного процесса  $\Delta\omega(t)$  можно переставить. В результате получаем

$$\langle X^2(t)\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 s(t_1)s(t_2)\langle \Delta\omega(t_1)\Delta\omega(t_2)\rangle_t, \quad (1.65)$$

откуда следует, что дисперсия нормальной величины  $X(t)$  полностью определяется функцией корреляции случайного процесса  $\Delta\omega(t)$ . Для стационарного процесса  $\Delta\omega(t)$  функция корреляции  $\langle \Delta\omega(t_1)\Delta\omega(t_2)\rangle_t$  зависит только от разности времен  $|t_1 - t_2|$ , т. е.

$$\langle \Delta\omega(t')\Delta\omega(t)\rangle_t = \langle \Delta\omega_0^2 \rangle F(t - t'), \quad (1.66)$$

где  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  — второй момент спектра ларморовских частот. Усредненный по всем реализациям случайного процесса  $\Delta\omega(t)$  сигнал эха  $v(t)$  для нормального процесса можно записать с помощью (1.63) следующим образом:

$$v(t) = \int \exp(iX(t))\varphi_t(X(t))dX(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 s(t_1)s(t_2)F(t_1 - t_2)\right). \quad (1.67)$$

Чаще всего функция корреляции зависит от разности времен  $t_1 - t_2$  по экспоненциальному закону:

$$F(t_1 - t_2) = \exp\left(-\frac{|t_1 - t_2|}{\tau_c}\right). \quad (1.68)$$

Подставляя (1.68) в (1.67) и проводя интегрирование в экспоненте, получаем следующие результаты для вклада спектральной диффузии в кинетику спада сигналов эха [7, 23]:

$$v(2\tau) = \exp(-b(2\tau, 0)); \quad v(2\tau + T) = \exp(-b(2\tau, T));$$

$$b(2\tau, t) = \langle \Delta\omega_0^2 \rangle \left[ 2\tau\tau_c - 2\tau_c^2 \left( 1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \right) - \tau_c^2 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \left( 1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \right)^2 \right]. \quad (1.69)$$

Проявление спектральной диффузии в кинетике спада сигналов эха существенным образом зависит от скорости диффузии. В предельном случае быстрой спектральной диффузии, когда  $\tau_c < \tau$ ,  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$ , что соответствует сужению спектра поглощения [2, 20], спад сигналов эха описывается выражением

$$v(2\tau) = v(2\tau + T) = \exp(-2\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c \tau). \quad (1.70)$$

Отсюда следует, что в области быстрой спектральной диффузии характерное время фазовой релаксации спинов, вызванной случайными изменениями их ларморовских частот, равно

$$T_\Phi = \frac{1}{\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c} \quad (1.71)$$

и растет с увеличением скорости спектральной диффузии, или уменьшением времени корреляции  $\tau_c$ .

В другой предельной ситуации — медленной спектральной диффузии, когда  $\tau < \tau_c$ ,  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^2 > 1$ , спад сигналов эха описывается соотношениями

$$\begin{aligned} v(2\tau) &\approx \exp\left(-\frac{2}{3}\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^{-1} \tau^3\right); \\ v(2\tau + T) &\approx \exp\left(-\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{\tau_c}\right)\right)\right); \\ v(2\tau + T) &\approx \exp\left(-\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^{-1} \tau^2 T\right), \text{ если } T < \tau_c. \end{aligned} \quad (1.72)$$

В этом случае характерное время спада первичного эха в отличие от случая быстрой диффузии растет с увеличением времени корреляции  $\tau_c$ . Из (1.72) видно, что спад сигнала первичного ЭСЭ в  $e$  раз происходит за время порядка

$$T_\Phi \approx \sqrt[3]{\frac{\tau_c}{\langle \Delta\omega_0^2 \rangle}}. \quad (1.73)$$

Интересно также отметить, что в области медленной спектральной диффузии спад сигналов стимулированного эха (1.72) зависит от интервала времени  $T$  между вторым и третьим импульсами. Это обстоятельство затрудняет измерения времен спин-решеточной релаксации с помощью метода стимулированного ЭСЭ.

**Диффузия спинов в неоднородном внешнем поле (винеровский процесс).** В большинстве физических ситуаций временные изменения частоты спинов представляют собой случайный марковский процесс. Рассмотрим, например, пространственную диффузию спинов в неоднородном внешнем магнитном поле, которое вдоль оси  $z$  изменяется с постоянным градиентом и может быть записано в виде [2]

$$H_z = H_0 + Gz. \quad (1.74)$$

Случайное блуждание спина за счет диффузии описывается марковским процессом. Вероятность  $p(z' | z, t)$  того, что за время  $t$  спин в результате диффузионного движения переместится вдоль оси  $z$  из  $z'$  в  $z$ , удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial p(z' | z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(z' | z, t)}{\partial z^2}, \quad (1.75)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии парамагнитной частицы. При смещении спина вдоль оси  $z$  изменяется его ларморовская частота:  $\omega = \gamma_e(H_0 + Gz)$ . Поэтому пространственная диффузия спина вызывает спектральную диффузию. Условная вероятность такой спектральной диффузии удовлетворяет уравнению, аналогичному (1.75):

$$\frac{\partial p(\omega' | \omega, t)}{\partial t} = D\gamma_e^2 G^2 \frac{\partial^2 p(\omega' | \omega, t)}{\partial \omega^2}, \quad (1.76)$$

где  $D\gamma_e^2 G^2$  является уже коэффициентом диффузии в пространстве частот.

Если за время наблюдения сигналов эха диффузия спинов происходит на расстояния, которые пренебрежимо малы по сравнению с размерами образца, то влиянием отражения на границах образца можно пренебречь и рассматривать диффузию в бесконечном пространстве. Согласно (1.76), условная вероятность спектральной диффузии, обусловленной пространственной диффузией парамагнитных частиц в магнитном поле (1.74), определяется соотношением

$$p(\omega' | \omega, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\gamma_e^2 G^2 t}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega')^2}{4D\gamma_e^2 G^2 t}\right). \quad (1.77)$$

Случайный процесс такого типа называется винеровским [24].

Для расчета кинетики спада сигналов эха, вызванного диффузией спинов в неоднородном магнитном поле, разобьем интервал времени  $t$  на  $n$  равных интервалов  $\Delta t = \frac{t}{n}$  ( $t_0 = 0$ ,  $t_1 = \Delta t, \dots, t_n = n\Delta t$ ). Рассмотрим некоторую реализацию случайного процесса  $\omega(t)$ , когда в моменты времени  $t_0, t_1, \dots, t_n$   $\omega(t)$  принимает заданные значения  $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n$ . Обозначая через  $p(\omega_0, \omega_1 t_1, \omega_2 t_2, \dots, \omega_n t_n)$  вероятность выбранной реализации процесса, среднее значение искомой величины можно записать в виде [14]

$$\left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \omega(t') dt' \right) \right\rangle_t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \dots \int \exp \left( i \sum_l s_l \omega_l \Delta t \right) \times \\ \times p(\omega_0; \omega_1, \Delta t; \dots; \omega_n t) d\omega_0 \dots d\omega_n. \quad (1.78)$$

Для марковских процессов вероятность заданной реализации процесса можно представить в виде произведения (см. (1.41))

$$p(\omega_0; \omega_1, t_1, \dots, \omega_n, t_n) = \\ = g(\omega_0) p(\omega_0 | \omega_1, t_1) \dots p(\omega_{n-1} | \omega_n, t_n). \quad (1.79)$$

Для интегрирования в (1.78) удобно условную вероятность перехода (1.77) представить в интегральной форме

$$p(\omega' | \omega, t) = \frac{1}{2\pi} \int dy \cdot \exp \left[ -iy(\omega' - \omega) - D\gamma_e^2 G^2 t y^2 \right]. \quad (1.80)$$

Подставляя (1.80) в (1.79) и используя результат подстановки при интегрировании (1.78), приходим к выражению

$$\left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \omega(t') dt' \right) \right\rangle_t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^n} \int \dots \int d\omega_0 \dots d\omega_n \cdot g(\omega_0) \times \\ \times \exp \left\{ i \sum_{l=0}^{n-1} s_l \omega_l \Delta t + i \sum_{k=1}^n y_k (\omega_k - \omega_{k-1}) - \sum_{k=1}^n D\gamma_e^2 G^2 \Delta t y_k^2 \right\} \times \\ \times \prod_k dy_k. \quad (1.81)$$

Сначала проведем интегрирование по  $\omega_k$ ,  $k \neq 0$ . Используя, что  $\frac{1}{2\pi} \int e^{iuz} dz$  — дельта-функция, из (1.81) получаем

$$\left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \omega(t') dt' \right) \right\rangle_t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int d\omega_0 g(\omega_0) \exp \times \\ \times \left\{ i\omega_0 \Delta t \sum s_l - \Delta t \sum_{l=1}^n D\gamma_e^2 G^2 \left( - \sum_{m=l}^n \Delta t s_m \right)^2 \right\}. \quad (1.82)$$

Отсюда, переходя к пределу  $\Delta t \rightarrow 0$ ,  $\sum \Delta t s_m \rightarrow \int dt s(t)$ , находим

$$\left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \omega(t') dt' \right) \right\rangle_t = \int d\omega_0 g(\omega_0) \times \\ \times \exp \left\{ -D\gamma_e^2 G^2 \int_0^t dt' \left[ \int_{t'}^t s(t'') dt'' \right]^2 \right\}. \quad (1.83)$$

С учетом определения функции  $s(t)$  (1.62) из (1.83) следует, что вклад спектральной диффузии в спад сигналов первичного и стимулированного эха описывается соотношениями

$$v(2\tau) = \exp \left( -\frac{2}{3} D\gamma_e^2 G^2 \tau^3 \right); \quad (1.84)$$

$$v(2\tau + T) = \exp \left( -D\gamma_e^2 G^2 \tau^2 \left( \frac{2}{3} \tau + T \right) \right).$$

Интересно отметить, что кинетика спада сигналов эха для винеровского процесса спектральной диффузии (1.84) и для нормального процесса в случае медленной диффузии (1.72) совпадает по виду зависимости амплитуды сигнала эха от интервалов времени  $\tau$  и  $T$ . Эффективное время фазовой релаксации, определяемое как время спада сигнала первичного эха в  $e$  раз, для винеровского процесса будет равно

$$T_\Phi \approx \frac{1}{\sqrt[3]{D\gamma_e^2 G^2}}. \quad (1.85)$$

Сопоставляя (1.84) и (1.72), видим, что в нормальном процессе роль коэффициента спектральной диффузии играет величина

$$D' = \frac{1}{\tau_c} \langle \Delta \omega_0^2 \rangle.$$

Согласно (1.84), закон спада сигналов эха не зависит от скорости диффузии. Это является следствием того, что мы пренебрегли отражением спинов на границах и рассмотрели спектральную диффузию в бесконечном образце. Пренебрегая эффектами отражения спинов на границах образца, мы тем самым исключили из нашего рассмотрения ситуацию очень быстрой спектральной диффузии.

Из (1.84) видно, что данные по кинетике спада сигналов спинового эха парамагнитных частиц, диффундирующих в неоднородном магнитном поле с постоянным градиентом  $G$ ,

позволяют определить коэффициент поступательной диффузии молекул  $D$ . Такой метод определения коэффициента диффузии успешно применяется в экспериментах по ядерному спиновому эхо [2] и может в принципе найти применение и в области ЭСЭ.

**Гаусс-марковский процесс.** Эта модель спектральной диффузии была рассмотрена впервые в работе [25] в связи с обсуждением фазовой релаксации в кристаллах, содержащих два сорта магнитных ядер. Вслед за авторами [25] те спины, которые возбуждаются импульсами и участвуют в формировании сигнала эха, будем называть спинами А, а спины, не участвующие в формировании сигнала эха, будем называть спинами В. Спины В создают в месте нахождения спинов А локальные магнитные поля. Соответствующие сдвиги резонансных частот спинов А имеют гауссово распределение со среднеквадратичным отклонением частоты от среднего нулевого значения, равным

$$\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = \frac{1}{3} \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 S_B (S_B + 1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_k)^2}{r_k^6}, \quad (1.86)$$

где  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  — гиромагнитные отношения для спинов А и В;  $S_B$  — спин В;  $\vec{r}_k$  — радиус-вектор  $k$ -го спина В. Суммирование ведется по всем положениям спинов В в решетке. Для простой кубической решетки с постоянной  $d$  имеем [1]

$$\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = 2,3 \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 S_B (S_B + 1) d^{-6}. \quad (1.87)$$

Спины В случайным образом изменяют свою ориентацию под действием спин-решеточного взаимодействия и в результате спиновой диффузии из-за взаимных переворотов, индуцируемых диполь-дипольным взаимодействием спинов В между собой. Вследствие этого локальные поля, создаваемые спинами В в месте нахождения спинов А, случайным образом изменяются.

Такой процесс спектральной диффузии был моделирован с помощью гаусс-марковского случайного процесса, для которого условная вероятность перехода имеет вид [14]

$$p(\omega' | \omega, t) = \frac{1}{2\pi} \int dy \cdot \exp \left\{ iy \left( \omega - \omega' e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) - \frac{1}{2} \langle \Delta\omega_0^2 \rangle y^2 \left( 1 - e^{-\frac{2t}{\tau_c}} \right) \right\}. \quad (1.88)$$

Частоту изменений локального поля  $\tau_c^{-1}$  можно оценить, зная скорость спин-решеточной релаксации спинов В ( $T_{1B}^{-1}$ ) и скорость взаимных переворотов  $W_B$  двух спинов:

$$\tau_c^{-1} \cong W_B + T_{1B}^{-1}. \quad (1.89)$$

Из (1.88) видно, что при  $t \gg \tau_c$  условная вероятность  $p(\omega'|\omega, t)$  стремится к гауссовому распределению по частотам:

$$p(\omega'|\omega, t) \xrightarrow{t \gg \tau_c} g_{\Gamma}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta\omega_0^2\rangle}} \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{2\langle\Delta\omega_0^2\rangle}\right). \quad (1.90)$$

Для нахождения кинетики спада сигналов эха в обсуждаемой ситуации можно поступить таким же образом, как и в случае винеровского процесса спектральной диффузии. Разбиваем интервал времени  $t$  на малые отрезки  $\Delta t = \frac{t}{n}$ . На малых временах  $\Delta t$  условная вероятность (1.88) принимает вид, близкий к (1.80):

$$p(\omega'|\omega, \Delta t) = \frac{1}{2\pi} \int dy \cdot \exp\left\{iy\left(\omega - \omega' + \omega' \frac{\Delta t}{\tau_c}\right) - \frac{\langle\Delta\omega_0^2\rangle}{\tau_c} y^2 \Delta t\right\}. \quad (1.91)$$

Проводя усреднение сигналов эха (1.78) с помощью условной вероятности перехода (1.91), получаем окончательные результаты для кинетики спада сигналов эха, вызванного гаусс-марковским процессом [14, 17]:

$$v(2\tau) = \exp\left\{-\langle\Delta\omega_0^2\rangle\tau_c^2\left(\frac{2\tau}{\tau_c} - 3 + 4e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} - e^{-\frac{2\tau}{\tau_c}}\right)\right\}; \quad (1.92)$$

$$v(2\tau + T) = \exp\left\{-\langle\Delta\omega_0^2\rangle\tau_c^2\left(\frac{2\tau}{\tau_c} - 2\left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}\right) - \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}\right)^2 e^{-\frac{T}{\tau_c}}\right)\right\}.$$

Сравнение результатов по кинетике спада сигналов спинового эха (1.92) с (1.70) и (1.72) показывает, что гаусс-марковский и нормальный процессы спектральной диффузии проявляются в кинетике спада сигналов эха совершенно одинаковым образом.

**Лоренц-марковский процесс.** Рассмотренные выше модели не могут быть использованы для описания процесса спектральной диффузии, вызванной случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов А со спинами В в магнитно-разбавленных твердых телах, потому что в этих системах диполь-дипольное взаимодействие приводит к сдвигам резо-

нансных частот спинов, которые характеризуются не гауссовым, а лоренцевым распределением [2]

$$g_{\text{л}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\omega^2 + \Delta\omega_{1/2}^2} \quad (1.93)$$

с полушириной

$$\Delta\omega_{1/2} = 2,5\gamma_A\gamma_B\hbar C_B, \quad (1.94)$$

где  $C_B$  — средняя концентрация спинов В. Перевороты спинов В вызывают случайные изменения резонансных частот спинов А внутри лоренцевого контура (1.93). Спектральную диффузию, вызванную случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов в магнитно-разбавленных твердых телах, Клаудер и Андерсон [14] предложили описывать с помощью лоренц-марковского случайного процесса.

Лоренц-марковский процесс определяется через условную вероятность перехода

$$p(\omega' | \omega, t) = \frac{1}{2\pi} \int dy \cdot \exp \left\{ iy \left( \omega - \omega' e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) - \Delta\omega_{1/2} |y| \times \right. \\ \left. \times \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) \right\}; \quad (1.95)$$

$$p(\omega' | \omega, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} g_{\text{л}}(\omega).$$

С помощью метода, описанного выше при обсуждении диффузии спинов в неоднородном поле (1.78) — (1.83), в работе [14] был рассчитан спад сигналов эха, вызванный лоренц-марковским процессом спектральной диффузии. Для первичного и стимулированного эха получено:

$$v(2\tau) = \exp \left( -\Delta\omega_{1/2} \left( \tau - \tau_c \ln \left( 2 - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \right) \right) \right); \quad (1.96)$$

$$v(2\tau + T) = v(2\tau) \cdot \exp \left( -\Delta\omega_{1/2} \cdot \tau \left( 1 - e^{-\frac{2T}{\tau_c}} \right) \right).$$

В предельных случаях медленной и быстрой спектральной диффузии амплитуда сигналов эха будет равна: при  $\tau < \tau_c$

$$v(2\tau) \approx \exp \left( -\frac{2\Delta\omega_{1/2}}{\tau_c} \tau^2 \right); \quad (1.97)$$

$$v(2\tau + T) \approx \exp \left( -\Delta\omega_{1/2} \tau \left( 1 - e^{-\frac{2T}{\tau_c}} \right) \right);$$

при  $\tau > \tau_c$

$$v(2\tau) \approx v(2\tau + T) \approx \exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau).$$

**Обмен между двумя частотами.** С помощью кинетических уравнений (1.59) можно рассчитать кинетику спада сигналов эха в ситуации, когда частота спинов случайным образом принимает два значения —  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Такого типа изменения частоты могут иметь место в ряде случаев. Например, если радикал имеет две конформации с различными  $g$ -факторами, то конформационные превращения радикалов будут приводить к модуляции  $g$ -фактора, и значит частота спина будет принимать значения  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Обмен между двумя частотами происходит со средней частотой  $\tau_0^{-1}$ . Условная вероятность перехода  $p(\omega^1 | \omega, t)$  удовлетворяет следующим кинетическим уравнениям:

$$\frac{\partial p(\omega | \omega_1, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_0} (p(\omega | \omega_1, t) - p(\omega | \omega_2, t)); \quad (1.98)$$

$$\frac{\partial p(\omega | \omega_2, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_0} (p(\omega | \omega_2, t) - p(\omega | \omega_1, t)).$$

Из (1.59) и (1.98) получаем уравнения для намагниченности подансамбля спинов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$

$$\frac{dM_+(\omega_1)}{dt} = i\omega_1 M_+(\omega_1) - \frac{1}{\tau_0} (M_+(\omega_1) - M_+(\omega_2)); \quad (1.99)$$

$$\frac{dM_+(\omega_2)}{dt} = i\omega_2 M_+(\omega_2) - \frac{1}{\tau_0} (M_+(\omega_2) - M_+(\omega_1)).$$

Равновесные значения намагниченности спинов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  равны  $1/2 M_0$ . В результате действия  $90^\circ$ -ного импульса величина комплексной намагниченности спинов принимает значение

$$M_+(\omega_1) = M_+(\omega_2) = \frac{i}{2} M_0.$$

Решая далее уравнения (1.99) при этих начальных условиях, к моменту действия второго импульса получим

$$M_+(\tau | \omega_1) = \frac{1}{2} M_0 Z_1 Z_2; \quad M_+(\tau | \omega_2) = \frac{1}{2} M_0 Z_1 Z_2^*; \quad (1.100)$$

$$Z_1 = i \exp\left(i\omega_0 \tau - \frac{\tau}{\tau_0}\right);$$

$$Z_2 = \frac{1}{\tau_0 R} \operatorname{sh} R\tau + \operatorname{ch} R\tau + i \frac{\Delta\omega}{R} \operatorname{sh} R\tau;$$

$$2\omega_0 = \omega_1 + \omega_2; \quad 2\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2; \quad R^2 = \tau_0^{-2} - \Delta\omega^2.$$

В момент  $\tau$  действует  $180^\circ$ -ный импульс, который вращает спины вокруг оси  $x$  на  $180^\circ$ . В результате действия такого импульса  $M_+(\omega_1)$  и  $M_+(\omega_2)$  становятся равными комплексно-сопряженным величинам от соответствующих значений  $M_+(\tau|\omega_1)$  и  $M_+(\tau|\omega_2)$  до действия импульса. Решая уравнения (1.99) с начальными условиями

$$M_+(\omega_1) = M_+^*(\tau|\omega_1); M_+(\omega_2) = M_+^*(\tau|\omega_2), \quad (1.101)$$

к моменту наблюдения сигнала эха через время  $\tau$  после выключения второго импульса получим [23]

$$v(2\tau) \sim M_+(2\tau|\omega_1) + M_+(2\tau|\omega_2) \sim e^{-\frac{2\tau}{\tau_0}} \left( \text{ch}^2 R\tau + \frac{1}{\tau_0 R} \text{sh} 2R\tau + \frac{1}{\tau_0^2 R^2} \text{sh}^2 R\tau + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \text{sh}^2 R\tau \right). \quad (1.102)$$

Кинетика спада сигнала эха, вызванного спектральной диффузией при обмене между двумя положениями с расщеплением частот, равным  $2\Delta\omega$ , существенно зависит от скорости обмена  $\tau_0^{-1}$ . В предельной ситуации быстрого обмена, когда

$$\tau_0^{-1} \gg \Delta\omega, \quad (1.103)$$

которая соответствует явлению сужения спектра поглощения, кинетика спада сигнала эха, согласно (1.102), описывается законом

$$v(2\tau) \approx \exp(-\Delta\omega^2 \tau_0 \tau). \quad (1.104)$$

Время фазовой релаксации будет равно

$$T_\Phi = \frac{2}{\Delta\omega^2 \tau_0}. \quad (1.105)$$

В другой предельной ситуации — при медленном обмене, которая соответствует обменному уширению линий спектра поглощения, т. е. при

$$\tau_0^{-1} \ll \Delta\omega, \text{ а } R\tau \gg 1, \quad (1.106)$$

из (1.102) получаем кинетику спада сигнала эха в виде

$$v(2\tau) \approx \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right). \quad (1.107)$$

В этом случае время фазовой релаксации равно

$$T_\Phi = \tau_0. \quad (1.108)$$

Некоррелированный разрывный марковский процесс спектральной диффузии внутри лоренцевого контура. Процесс спектральной диффузии, обусловленный случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов в магнитно-разбавленных твердых телах в результате спин-решеточного взаимодействия, был описан в работе [26] с помощью марковского процесса без корреляции.

Для магнитно-разбавленных твердых тел стационарное распределение частот, вызванное диполь-дипольным взаимодействием, является лоренцевым с полушириной  $\Delta\omega_{1/2}$  (1.94). Предположим, что со средней частотой  $\tau_0^{-1}$  происходят скачкообразные изменения частоты спина  $\omega$ . Вероятность  $f(\omega', \omega)$  того, что в результате одного скачка сдвиг частоты претерпит изменение  $\omega' \rightarrow \omega$ , по предположению, равна стационарной доле состояний со сдвигом  $\omega$ , т. е.

$$f(\omega', \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\omega^2 + \Delta\omega_{1/2}^2}. \quad (1.109)$$

Найдем сдвиг сигналов эха, вызванный таким процессом спектральной диффузии. Подставляя (1.109) в (1.59), в рассматриваемом примере некоррелированного процесса спектральной диффузии получаем следующее кинетическое уравнение для комплексных намагниченностей:

$$\frac{dM_+(t|\omega)}{dt} g(\omega) = i\omega M_+(t|\omega) g(\omega) - \frac{1}{\tau_0} (M_+(t|\omega) g(\omega) - M_+(t) g(\omega)), \quad (1.110)$$

где

$$M_+(t) = \int d\omega g(\omega) M_+(t|\omega).$$

Учитывая, что при полном возбуждении спектра ЭПР  $M_+(0|\omega) = M_+(0)$ , решение (1.110) можно представить в виде

$$M_+(t|\omega) g(\omega) = M_+(0) \exp\left(i\omega t - \frac{t}{\tau_0}\right) g(\omega) + \frac{1}{\tau_0} \int_0^t dt' M_+(t') \exp\left[\left(i\omega - \frac{1}{\tau_0}\right)(t-t')\right], \quad (1.111)$$

где  $M_+(0)$  — комплексная намагниченность спиновой системы после действия  $90^\circ$ -ного импульса  $M_+(0) = iM_0$ . Интегрируя (1.111) по  $\omega$  и учитывая, что для лоренцевого распределения

$$\int d\omega g_L(\omega) e^{i\omega t} = \exp(-\Delta\omega_{1/2}|t|), \quad (1.112)$$

получаем

$$M_+(t) = iM_0 \exp\left(-\Delta\omega_{1/2}t - \frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{1}{\tau_0} \int_0^t dt' M_+(t') \exp\left[-\left(\Delta\omega_{1/2} + \frac{1}{\tau_0}\right)(t-t')\right]. \quad (1.113)$$

Решая это интегральное уравнение, находим

$$M_+(t) = iM_0 \exp(-\Delta\omega_{1/2}|t|). \quad (1.114)$$

Поперечная компонента намагниченности после действия 90°-ного импульса определяет сигнал свободной индукции. Из (1.114) видно, что спад сигнала индукции в рассматриваемом примере не зависит от скорости изменения частот  $\tau_0^{-1}$  и определяется только полушириной  $\Delta\omega_{1/2}$  контура распределения частот  $g_{\text{л}}(\omega)$ .

Наличие процесса спектральной диффузии обнаруживается в методе спинового эха. Подставляя (1.114) в (1.111), находим, что к моменту действия второго импульса парциальные намагниченности подансамбля спинов с частотой  $\omega$  равны

$$M_+(\tau|\omega) = iM_0 \frac{\exp(-\Delta\omega_{1/2}\tau) - (i\omega + \Delta\omega_{1/2})\tau_0 \exp\left(\left(i\omega - \frac{1}{\tau_0}\right)\tau\right)}{1 - i\omega\tau_0 - \Delta\omega_{1/2}\tau_0}. \quad (1.115)$$

Второй 180°-ный импульс вращает спины вокруг оси  $x$  на 180°. В результате действия такого импульса  $x$ -компонента намагниченности не изменяется, а  $y$ -компонента изменяет свой знак, поэтому сразу после выключения 180°-ного импульса  $M_+ = M_+^*(\tau|\omega)$ .

Для того чтобы найти намагниченность системы в момент наблюдения сигнала первичного спинового эха, необходимо решить кинетические уравнения (1.110) с начальными условиями

$$M_+(0|\omega) = M_+^*(\tau|\omega);$$

$$M_+(0) = \int d\omega g(\omega) M_+^*(\tau|\omega) = -iM_0 \exp(-\Delta\omega_{1/2}\tau).$$

Результат решения показывает, что амплитуда сигнала первичного эха пропорциональна [17, 26]

$$v(2\tau) = v(0) \frac{\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau) - \Delta\omega_{1/2}\tau_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right)}{1 - \Delta\omega_{1/2}\tau_0}. \quad (1.116)$$

Расчеты амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ дают результат

$$v(2\tau + T) = \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{\tau_0}\right)\right) \cdot \exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau) + \\ + \exp\left(-\frac{T}{\tau_0}\right) \frac{\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau) - \Delta\omega_{1/2}\tau_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right)}{1 - \Delta\omega_{1/2}\tau_0}. \quad (1.117)$$

В области малых времен  $\tau < \tau_0$ ,  $\tau\Delta\omega_{1/2} < 1$  кинетика спада сигнала первичного эха описывается зависимостью

$$v(2\tau) \approx \exp\left(-\frac{2\Delta\omega_{1/2}}{\tau_0} \tau^2\right). \quad (1.118)$$

Таблица 1.1

Кинетика спада сигнала первичного спинового эха для модельных процессов спектральной диффузии

Модель процесса	Спад эха в области медленной спектральной диффузии	Спад эха в области быстрой спектральной диффузии
Обмен между двумя частотами	$\exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right)$ (1.107)	$\exp(-\Delta\omega^2\tau_0\tau)$ (1.104)
Лоренц-марковский процесс	$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau_c^{-1}\tau^2)$ (1.97)	$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau)$ (1.97)
Некоррелированный разрывный марковский процесс спектральной диффузии внутри лоренцевого распределения частот	$\exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right)$ , ( $\tau\Delta\omega_{1/2} > 1$ ) (1.119)	$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau)$ (1.120)
Нормальный и гаусс-марковский процессы	$\exp\left[-\frac{2}{3}\langle\Delta\omega_0^2\rangle\tau_c^{-1}\tau^3\right]$ (1.72), (1.92)	$\exp(-2\langle\Delta\omega_0^2\rangle \times \tau_c\tau)$ (1.70), (1.92)
Винеровский процесс	$\exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2G^2\tau^3\right)$ (1.84)	

Однако (1.118) определяет только начальную область спада сигнала эха, а кинетика спада сигналов эха на временах  $\tau > 1/\Delta\omega_{1/2}$  описывается простой экспоненциальной функцией. При этом в области медленной спектральной диффузии, когда  $\Delta\omega_{1/2}\tau_0 \gg 1$ ,

$$v(2\tau) \approx \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right) \quad (1.119)$$

*Кинетика спада сигнала стимулированного спинового эха для модельных процессов спектральной диффузии*

Модель процесса	Спад эха в области медленной спектральной диффузии	Спад эха в области быстрой спектральной диффузии
Обмен между двумя частотами [23]	$\exp\left(-\frac{\tau+T}{\tau_0}\right)$	$\exp(-\Delta\omega^2\tau_0\tau)$
Лоренц-марковский процесс	$\exp\left[-\Delta\omega_{1/2}\tau\left(1-e^{-\frac{2T}{\tau_c}}\right)\right]$ (1.97)	$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau)$ (1.97)
Нормальный и гаусс-марковский процессы	$\exp\left[-\langle\Delta\omega_0^2\rangle\tau^2\left(1-e^{-\frac{T}{\tau_c}}\right)\right]$ (1.69), (1.92)	$\exp[-2\langle\Delta\omega_0^2\rangle\tau_c\tau]$ (1.69), (1.92)
Винеровский процесс	$\exp\left[-D\gamma^2G^2\tau^2\left(\frac{2}{3}\tau+T\right)\right]$ (1.84)	

и скорость спада сигнала эха равна частоте перескоков  $\tau_0^{-1}$ . В области быстрой спектральной диффузии, когда  $\Delta\omega_{1/2}\tau_0 \ll 1$ ,

$$v(2\tau) \approx \exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau), \quad (1.120)$$

т. е. скорость спада сигнала эха равна полуширине  $\Delta\omega_{1/2}$  контура разброса частот.

Отметим, что кинетика спада сигнала первичного спинового эха в обсуждаемом примере некоррелированного процесса спектральной диффузии совпадает с кинетикой спада эха, полученной для лоренц-марковского процесса (1.97) в области малых времен (см. (1.118)) и в области быстрой спектральной диффузии (см. (1.120)).

Результаты расчетов кинетики спада сигналов спинового эха для ряда модельных процессов спектральной диффузии суммированы в табл. 1.1 и 1.2.

### *2.8. Некоторые характерные особенности проявления спектральной диффузии в кинетике спада сигналов спинового эха*

Приведенные выше результаты показывают, что закономерности спада сигналов спинового эха весьма чувствительны к характеру случайного процесса спектральной диффузии. Поэтому экспериментальные данные по кинетике спада сигнала спинового эха позволяют получать информацию о природе и скорости процессов, ответственных за спектральную

диффузию, — переориентация электронных и ядерных спинов, вращение отдельных групп или всей парамагнитной частицы и поступательная диффузия парамагнитных частиц.

Проявление спектральной диффузии в кинетике спада сигнала спинового эха существенным образом зависит от ее скорости. Можно выделить две предельные ситуации — быструю и медленную спектральную диффузию. В области медленной диффузии, когда  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \times \tau_c^2 \gg 1$ , с уменьшением скорости спектральной диффузии увеличивается время жизни спина в состоянии с заданной частотой  $\omega$  и характерное время фазовой релаксации.

При переходе к очень быстрой спектральной диффузии, когда  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$ , частоты спинов эффективно усредняются. Имеет место явление сужения спектров поглощения, и вклад спектральной диффузии в спад сигналов эха уменьшается. Поэтому время фазовой релаксации за счет спектральной диффузии в этой области растет с увеличением скорости спектральной диффузии, и время спада сигнала эха определяется как

$$T_\phi \approx \frac{1}{\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c}.$$

Таким образом, время релаксации поперечных компонент намагниченности с ростом скорости спектральной диффузии проходит через минимум в области  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c^2 \approx 1$  (рис. 1.12, кривая 1). Такая зависимость  $T_\phi$  от скорости спектральной диффузии носит общий характер и следует, в частности, из приведенных выше расчетов скорости спада сигналов эха для нормального процесса, гаусс-марковского и процесса обмена между двумя положениями.

Интересно отметить, что для винеровского процесса без учета конечных размеров исследуемого образца, для лоренц-марковского и некоррелированного процесса миграции частоты внутри лоренцевого контура в области быстрой спектральной диффузии зависимость  $T_\phi$  от скорости диффузии качественно иная, поскольку явление сужения спектров поглощения в этих условиях не проявляется (рис. 1.12, кривая 2). Так, например, при спектральной диффузии внутри лоренцевого контура рас-

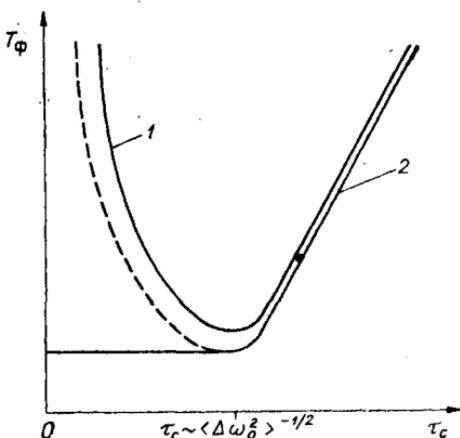


Рис. 1.12. Зависимость времени фазовой релаксации от времени корреляции спектральной диффузии.

пределения частот (1.93) с увеличением скорости спектральной диффузии время фазовой релаксации уменьшается и достигает предельного значения, равного

$$T_{\Phi} = \frac{1}{\Delta\omega_{1/2}}. \quad (1.121)$$

Отмеченная аномалия является следствием несовершенства указанных моделей. Например, спектральная диффузия внутри лоренцевого распределения, крылья которого простираются до бесконечности, не соответствует физической картине флуктуаций локальных магнитных полей в магнитно-разбавленных твердых телах. В реальной ситуации парамагнитные частицы не могут находиться на расстояниях, меньших, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. Поэтому величина сдвига резонансных частот, вызванного диполь-дипольным взаимодействием спинов друг с другом, ограничена. Если же на далеких крыльях распределение частот  $g_{\lambda}(\omega)$  положить равным нулю, то с ростом скорости спектральной диффузии произойдет сужение спектра и  $T_{\Phi}$  будет увеличиваться. (на рис. 1.12, 2 увеличение  $T_{\Phi}$  показано штриховой линией).

Другой характерной особенностью проявления спектральной диффузии в кинетике спада сигналов спинового эха является то, что с увеличением интервала времени  $T$  между вторым и третьим импульсами, формирующими сигнал стимулированного эха, зависимость амплитуды сигнала от  $T$  постепенно затухает. Согласно проведенным выше расчетам сигналов стимулированного эха для модельных процессов спектральной диффузии,  $v(2\tau + T)$  перестает зависеть от  $T$  при  $T \gg \tau_c$ . Вклад спектральной диффузии в спад сигнала стимулированного эха описывается выражением

$$v(2\tau + T) = \left\langle \exp\left(-i \int_0^{\tau} \Delta\omega(t') dt'\right) \cdot \exp\left(i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \Delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle_t. \quad (1.122)$$

Когда время  $T$  становится больше времени корреляции  $\tau_c$ , случайные изменения  $\Delta\omega(t)$  в интервалах  $(0, \tau)$  и  $(T + \tau, T + 2\tau)$  становятся независимыми друг от друга. Поэтому правую часть (1.122) можно представить в виде двух сомножителей:

$$v(2\tau + T) \cong \left\langle \exp\left(-i \int_0^{\tau} \Delta\omega(t) dt\right) \right\rangle_t \left\langle \exp\left(i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \Delta\omega(t) dt\right) \right\rangle_t. \quad (1.123)$$

Для стационарного случайного процесса среднее значение величины каждого из сомножителей в (1.123) зависит только от разности пределов интегрирования и не зависит от выбора начала отсчета времени. Поэтому второй сомножитель в (1.123) оказывается не зависящим от интервала  $T$ . В результате амплитуда сигнала стимулированного эха при времени  $T \gg \tau_c$  также не зависит от  $T$ .

Асимптотическое выражение для амплитуды сигнала стимулированного эха в этой области будет

$$v(2\tau + T) = \left\langle \exp \left( i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt \right) \right\rangle_t^2. \quad (1.124)$$

Такой характер зависимости  $v(2\tau + T)$  от  $T$  качественно отличается от закономерностей спада сигнала стимулированного эха, вызванного спин-решеточной релаксацией (см. например, (1.34)). Проявлению процесса спектральной диффузии в интервале времени между вторым и третьим СВЧ-импульсами в кинетике спада сигнала стимулированного ЭСЭ можно дать и несколько иную интерпретацию. Сразу после действия второго  $90^\circ$ -ного СВЧ-импульса продольная компонента намагниченности изохроматической группы спинов с частотой  $\omega$  равна

$$M_z(\tau|\omega)g(\omega) = -M_0g(\omega) \cos \omega\tau,$$

т. е. спины, для которых  $\omega\tau = \pi/2 + \pi n$ ,  $n = 0, 1, \dots$ , имеют  $M_z(\tau|\omega) = 0$ . В результате спектральной диффузии происходит перекачка продольной намагниченности между изохроматическими группами спинов. Такое перемешивание продольных компонент намагниченностей различных изохроматических групп уменьшает амплитуду сигнала эха.

Кинетика спада сигналов спинового эха за счет спектральной диффузии существенно отличается от результатов, полученных в рамках блоховской модели  $T_1 - T_2$ . Спектральная диффузия приводит к спаду сигналов эха, который, вообще говоря, уже не описывается простыми экспоненциальными функциями типа (1.32) и (1.34). Как правило, показатель экспоненты оказывается сложной функцией интервалов времени  $\tau$  и  $T$ . Например, в показателе экспоненты могут появляться перекрестные слагаемые, пропорциональные  $\tau T$ ,  $\tau^2 T$ . Появление таких слагаемых отражает коррелированность флуктуаций локальных магнитных полей на интервалах времени  $(0, \tau)$ ,  $(\tau, T + \tau)$  и  $(T + \tau, T + 2\tau)$ .

Отмеченные особенности проявления спектральной диффузии в кинетике спада эха могут служить индикатором случайных изменений частоты спинов, наличия в исследуемой системе спектральной диффузии.

Заканчивая обсуждение кинетики спада сигналов спинового эха, обусловленной процессом спектральной диффузии,

необходимо отметить, что выше рассматривалась такая ситуация, когда СВЧ-импульсы полностью возбуждают контур частот, в пределах которого происходит спектральная диффузия. Многие конкретные механизмы спектральной диффузии, ответственные за фазовую релаксацию электронных спинов, связаны с миграцией частоты в сравнительно узком интервале (внутри отдельной компоненты СТС спектра ЭПР), так что изложенная теория может быть непосредственно применена для интерпретации экспериментальных данных по ЭСЭ. Но даже если спектральная диффузия происходит в интервале частот, который не полностью возбуждается СВЧ-импульсами, основные качественные проявления спектральной диффузии в кинетике спада сигнала ЭСЭ сохраняются. Этот вопрос обсуждается в гл. 4 в связи со спектральной диффузией, индуцированной спин-спиновым взаимодействием радикалов в растворах.

### 2.9. Метод Карра — Парселла

Выше отмечалось, что усреднение резонансной частоты спинов быстрой спектральной диффузией приводит к эффективному увеличению времени поперечной релаксации, удлиняет время спада сигналов эха. Аналогичный эффект можно получить, применяя многоимпульсные варианты формирования сигналов эха. Многократное обращение знака фазы прецессии  $180^\circ$ -ными импульсами усредняет фазу прецессии спинов, в результате чего происходит уменьшение скорости спада. В качестве примера рассмотрим предложенный Карром и Парселлом [27] многоимпульсный вариант формирования сигнала эха, который нашел широкое применение в ЯМР-спектроскопии.

В этом методе на спиновую систему после первого  $90^\circ$ -ного импульса подается серия  $180^\circ$ -ных импульсов в моменты времени  $\tau, 3\tau, \dots, (2n-1)\tau$  (рис. 1.13, б). В моменты времени  $2\tau, 4\tau, \dots, 2n\tau$  будут формироваться сигналы эха, причем фаза сигналов эха в моменты  $2\tau, 6\tau, \dots$  равна  $\pi$ , а в моменты  $4\tau, 8\tau, \dots$  равна нулю. Амплитуда сигнала, возникающего в момент  $2n\tau$ , описывается выражением типа (1.61):

$$v(2n\tau) = \left\langle \exp \left( i \int_0^{2n\tau} s(t) \Delta\omega(t) dt \right) \right\rangle_t, \quad (1.125)$$

где  $s(t) = -1$  в интервалах  $(0, \tau), (2\tau, 3\tau), \dots, (2n\tau - 2\tau, 2n\tau - \tau)$  и  $s(t) = 1$  в интервалах  $(\tau, 2\tau), (3\tau, 4\tau), \dots, (2n\tau - \tau, 2n\tau)$ .

Метод Карра — Парселла применяется в тех случаях, когда необходимо уменьшить вклад процессов спектральной диффузии в спад сигналов эха. Такое усреднение фазы прецессии  $180^\circ$ -ными импульсами эффективно только тогда, когда

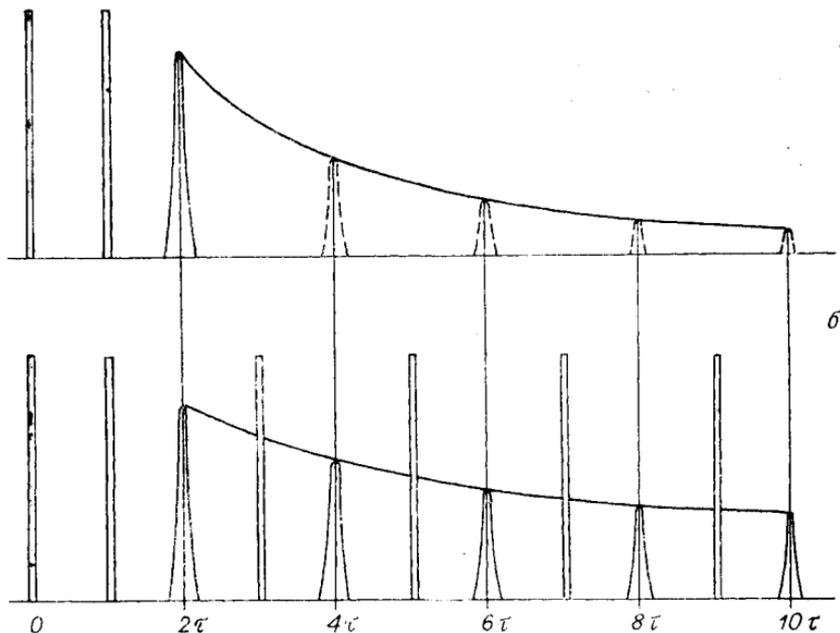


Рис. 1.13. Сравнение кривых спада сигнала первичного спигового эха (а) и сигнала эха в методе Карра — Парселла (б).

интервал  $\tau$  между двумя импульсами меньше времени корреляции  $\tau_c$ . В противном случае на фоне быстрых случайных изменений  $\omega(t)$  в процессе спектральной диффузии дополнительные, сравнительно редкие смены знака  $\omega$ , индуцированные СВЧ-импульсами, будут не существенны.

Проявление эффекта усреднения фазы прецессии спинов в методе Карра — Парселла можно проиллюстрировать на рассмотренном выше примере пространственной диффузии спинов в неоднородном магнитном поле [2]. Подставляя в (1.83) соответствующую функцию  $s(t)$  (1.125), для амплитуды сигнала в момент времени  $2n\tau$  получаем

$$v(2n\tau) = \exp\left\{-\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^2 (2n\tau)\right\}. \quad (1.126)$$

Если бы в тот же момент времени  $2n\tau$  измерять амплитуду первичного спигового эха, сформированного СВЧ-импульсами в моменты времени 0 и  $n\tau$ , то она, согласно (1.84), равнялась бы

$$v(2n\tau) = \exp\left\{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 (n\tau)^3\right\}. \quad (1.127)$$

Сравнение (1.126) с (1.127) показывает, что скорость спада сигнала эха в методе Карра — Парселла существенно меньше (см. рис. 1.13). На данном примере видно, что метод Карра — Парселла может эффективно уменьшать вклад спектральной диффузии в общую скорость фазовой релаксации.

### § 3. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ТЕОРИИ СПИНОВОГО ЭХА

Векторная модель формирования спинового эха нашла широкое применение при интерпретации экспериментов по спиновому эхо. Однако последовательный учет спин-спиновых взаимодействий в динамике спинов вообще, и в частности в процессе формирования сигналов спинового эха, возможен только в рамках квантостатистического рассмотрения. Например, эффекты модуляции огибающей спада сигналов спинового эха могут быть проанализированы только в рамках последовательной квантомеханической теории. В связи с этим ниже сформулирован квантостатистический подход в теории спинового эха.

Приведем основные соотношения, необходимые для описания спиновой системы [2]. Состояние ансамбля спинов описывается матрицей плотности  $\rho$ . По определению, среднее значение любой физической величины  $Q$  равно свертке произведения  $\rho\hat{Q}$ :

$$\langle Q \rangle = \text{Tr} \rho \hat{Q} = \sum_{n,m} \rho_{nm} Q_{mn}. \quad (1.128)$$

Например, средние значения проекции спинового момента в представлении собственных функций операторов  $\hat{S}_z$  проекций спина,  $\hat{S}_z|m\rangle = m|m\rangle$ , выражаются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \sum m \rho_{mm}; \\ \langle S_x \rangle &= \sum (S_x)_{m,m\pm 1} \rho_{m\pm 1,m}; \\ \langle S_y \rangle &= \sum (S_y)_{m,m\pm 1} \rho_{m\pm 1,m}. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Для парамагнитных частиц со спином  $1/2$  имеется только два собственных значения оператора  $\hat{S}_z$ ,  $m = \pm 1/2$ , и в этом случае

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \frac{1}{2} \left( \rho_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - \rho_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right); \\ \langle S_x \rangle &= \text{Re} \rho_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}; \quad \langle S_y \rangle = \text{Im} \rho_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.130)$$

В условиях термодинамического равновесия матрица плотности спиновой системы с гамильтонианом  $\hat{H}_0$  может быть представлена в виде

$$\rho_0 = \frac{1}{\text{Tr} \exp \left( -\frac{\hat{H}_0}{kT} \right)} \exp \left( -\frac{\hat{H}_0}{kT} \right). \quad (1.131)$$

Для большинства экспериментов в области ЭПР применимо так называемое высокотемпературное разложение, когда

$$\rho_0 \approx \frac{1}{\text{Tr} \hat{1}} \left( \hat{1} - \frac{\hat{H}_0}{kT} \right). \quad (1.132)$$

Временное изменение матрицы плотности задается уравнением движения

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 \rho - \rho \hat{H}_0). \quad (1.133)$$

Если гамильтониан системы не зависит от времени, то уравнение движения (1.133) можно проинтегрировать и получить следующее соотношение для матрицы плотности в моменты времени  $t_0$  и  $t$ :

$$\rho(t) = R_0(t - t_0) \rho(t_0) R_0^{-1}(t - t_0). \quad (1.134)$$

Эволюция спиновой системы описывается оператором

$$R_0(t - t_0) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (t - t_0) \hat{H}_0 \right\}. \quad (1.135)$$

Так же, как и при описании спиновой системы в рамках векторной модели, формирование сигнала эха удобно рассматривать в системе координат, вращающейся вокруг оси  $z$  с частотой, равной несущей частоте  $\omega$  импульсов, формирующих эхо. Направление вектора напряженности поляризованного по кругу в плоскости  $xy$  поля  $\vec{H}_1(t)$  выбираем в качестве оси  $x$  вращающейся системы координат. Переход во вращающуюся систему координат осуществляется с помощью оператора

$$R_z(\omega t) = \exp \left( -i\omega t \sum_k \hat{S}_{kz} \right), \quad (1.136)$$

который осуществляет вращение спинов  $S$  вокруг оси  $z$  на угол  $\theta = \omega t$ . Действительно, оператор  $R_z(\theta)$  преобразует проекции спинового момента следующим образом [28]:

$$\begin{aligned} \exp(i\theta \hat{S}_z) \cdot \hat{S}_z \cdot \exp(-i\theta \hat{S}_z) &= \hat{S}_z; \\ \exp(i\theta \hat{S}_z) \cdot \hat{S}_x \cdot \exp(-i\theta \hat{S}_z) &= \hat{S}_x \cos \theta - \hat{S}_y \sin \theta; \\ \exp(i\theta \hat{S}_z) \cdot \hat{S}_y \cdot \exp(-i\theta \hat{S}_z) &= \hat{S}_x \sin \theta + \hat{S}_y \cos \theta. \end{aligned} \quad (1.137)$$

Отметим, что операторы  $\exp(i\theta\hat{S}_x)$  и  $\exp(i\theta\hat{S}_y)$  осуществляют поворот спиновых моментов соответственно вокруг оси  $x$  и  $y$ .

Гамильтониан системы во вращающейся системе координат равен [2]

$$\tilde{H}_0 = \exp(i\omega t \sum \hat{S}_{kz}) \hat{H}_0 \exp(-i\omega t \sum \hat{S}_{kz}) - \hbar\omega \sum \hat{S}_{kz}. \quad (1.138)$$

Разобьем спин-гамильтониан на две части: секулярную  $\hat{H}_{0c}$ , которая коммутирует с оператором проекции полного спинового момента  $\hat{S}_z = \sum \hat{S}_{kz}$ , и несекулярную  $\hat{H}'_0$ , которая не коммутирует с  $\hat{S}_z$ . Во вращающейся системе координат намагниченность образца совершает сравнительно медленную прецессию вокруг эффективного магнитного поля  $\vec{H}_{\text{эфф}}$ . Поэтому влиянием быстро осциллирующей части гамильтониана  $\tilde{H}'_0 = e^{i\omega\hat{S}_z t} H'_0 e^{-i\omega\hat{S}_z t}$  на движение спинов часто можно пренебречь [2]. В результате эффективный спин-гамильтониан системы во вращающейся системе координат принимает вид

$$\tilde{H}_0 = \hat{H}_{0c} - \hbar\omega \sum \hat{S}_{kz}. \quad (1.139)$$

Спин-гамильтониан системы при включении импульса переменного поля  $\vec{H}_1$  будет равен

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\omega_1 (\sum \hat{S}_{hx} \cos \omega t + \sum \hat{S}_{hy} \sin \omega t). \quad (1.140)$$

Переходя теперь во вращающуюся систему с помощью соотношений (1.137) и (1.138) и оставляя только секулярную часть  $\hat{H}_0$ , получаем

$$\tilde{H} = \hat{H}_{0c} - \hbar\omega\hat{S}_z + \hbar\omega_1\hat{S}_x. \quad (1.141)$$

Эволюция спиновой системы в момент действия возбуждающих эхо импульсов определяется оператором

$$R_{\text{имп}}(t - t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}(t - t_0)\right). \quad (1.142)$$

### 3.1. Общее выражение для сигналов спинового эха

Приведенные выше соотношения позволяют в общей форме записать выражение для амплитуды сигнала спинового эха (без учета необратимых релаксационных процессов). До включения первого импульса в момент времени  $t_0 = 0$  спиновая система находится в состоянии термодинамического равновесия и описывается матрицей плотности  $\rho_0$  (1.131). В конце действия первого импульса матрица плотности становится равной

$$\rho(t_1) = R_{\text{имп}}(t_1) \rho_0 R_{\text{имп}}^{-1}(t_1). \quad (1.143)$$

К моменту включения второго импульса  $t = \tau + t_n$  ( $\tau \gg t_n$ ) в результате свободного движения спиновая система переходит в состояние, характеризующееся матрицей плотности

$$\rho_-(\tau) = R_0(\tau) \rho(t_n) R_0^{-1}(\tau). \quad (1.144)$$

Второй импульс, в свою очередь, переводит спины в состояние, которое описывается матрицей плотности

$$\rho_+(\tau) = R_{\text{имп}}(t_n) \rho_-(\tau) R_{\text{имп}}^{-1}(t_n). \quad (1.145)$$

В последующие моменты времени при свободном движении матрица плотности спиновой системы преобразуется к виду

$$\rho(\tau + t) = R_0(t) \rho_+(\tau) R_0^{-1}(t). \quad (1.146)$$

Амплитуда сигнала спинового эха пропорциональна  $y$ -компоненте намагниченности в момент времени  $t = \tau$  после выключения второго импульса:

$$v(2\tau) \sim \text{Tr} \rho(2\tau) \hat{S}_y. \quad (1.147)$$

Аналогичным образом можно найти выражения для сигналов эха, формирующихся под действием большего числа импульсов. Например, амплитуда сигнала стимулированного эха пропорциональна

$$\begin{aligned} v(2\tau + T) &\sim \text{Tr} \rho(2\tau + T) \hat{S}_y; \\ \rho(2\tau + T) &= R_0(\tau) R_{\text{имп}} R_0(T) R_{\text{имп}}^{-1} R_0(\tau) R_{\text{имп}} \times \\ &\times \rho_0 R_{\text{имп}}^{-1} R_0^{-1}(\tau) R_{\text{имп}}^{-1} R_0^{-1}(T) R_{\text{имп}}^{-1} R_0^{-1}(\tau). \end{aligned} \quad (1.148)$$

### 3.2. Полное и частичное возбуждение спектра

Результат действия возбуждающего СВЧ-импульса на спиновую систему определяется оператором эволюции системы (1.142). Однако в том случае, когда амплитуда импульса велика и импульсы осуществляют полное возбуждение всего спектра исследуемой системы, в момент действия импульсов в гамильтониане можно оставить только взаимодействие спинов с переменным магнитным полем, которое равно

$$\widetilde{H}_{\text{имп}} \approx h \omega_1 \hat{S}_x. \quad (1.149)$$

В такой ситуации движение спинов под действием импульсов представляет просто вращение вокруг оси  $x$  и описывается оператором

$$R_{\text{имп}}(t_n) \approx \exp(-i \omega_1 t_n \hat{S}_x). \quad (1.150)$$

Такое приближение обычно принимается в теории ядерного спинового эха. Однако в отличие от ядерного спинового эха в экспериментах по ЭСЭ, как правило, СВЧ-импульсы возбуждают лишь часть спектра ЭПР. Поэтому, вообще говоря, результат действия СВЧ-импульсов при обсуждении экспериментов по ЭСЭ необходимо рассчитывать, используя точный оператор движения (1.142).

Частичный характер возбуждения спектра СВЧ-импульсами можно сравнительно просто учесть, если спиновая система характеризуется хорошо разрешенным многокомпонентным спектром, а СВЧ-импульс полностью возбуждает спины, принадлежащие одной или нескольким компонентам спектра ЭПР. Такое положение характерно, например, для свободных радикалов или парамагнитных ионов со сверхтонкой структурой спектров ЭПР. При частичном возбуждении эволюцию спиновой системы под действием СВЧ-импульса можно тогда описать с помощью оператора

$$R_{\text{имп}}(t_{\text{и}}) = \hat{P} \cdot \exp(-i\omega_1 t_{\text{и}} \hat{S}_x), \quad (1.151)$$

который отличается от (1.150) тем, что введен оператор  $\hat{P}$ , учитывающий степень возбуждения различных переходов в спектре ЭПР. Оператор  $\hat{P}$  оставляет без изменения все матричные элементы (1.150), относящиеся к возбуждаемым переходам, частоты которых попадают в интервал  $\sim (\omega - \omega_1, \omega + \omega_1)$ , и обращает в нуль те матричные элементы (1.150), которые относятся к переходам с частотами, лежащими вне указанного интервала. Такое приближение было, например, применено в теории модуляционных эффектов в спиновом эхе свободных радикалов, которые будут подробно обсуждены в гл. 5.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Леше Л. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963. 684 с.
2. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963. 551 с.
3. Померанцев Н. М. Явление спиновых эхо и его применение.— УФН, 1958, т. 65, с. 87—110.
4. Hahn E. L. Spin echoes.—«Phys. Rev.», 1950, v. 80, p. 580—594.
5. Мимс. Применение методов электронного спин-эхо в спектрометрии спинового резонанса.—«Приборы для научных исследований», 1965, № 10, с. 78—85.
6. Фаррар Т. С., Беккер Э. Д. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М., «Мир», 1973. 164 с.
7. Mims W. B. Phase memory in electron spin echoes, lattice relaxation effects in  $\text{CaWO}_4$ : Er, Ce, Mn.—«Phys. Rev.», 1968, v. 168, p. 370—389.
8. Bloch F. Nuclear induction.—«Phys. Rev.», 1946, v. 70, p. 460—473.
9. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М., «Химия», 1972. 255 с.
10. Portis A. M. Electronic structure of F centers: saturation of the electron spin resonance.—«Phys. Rev.», 1953, v. 91, p. 1071—1078.

11. *Castner F.* Saturation of the paramagnetic resonance of a V-center.— «Phys. Rev.», 1959, v. 115, p. 1506—1515.
  12. *Ацаркин В. А., Родак М. И.* Температура спин-спиновых взаимодействий в электронном парамагнитном резонансе.— УФН, 1972, т. 107, с. 3—27.
  13. *Portis A. M.* Spectral diffusion.— «Phys. Rev.», 1956, v. 104, p. 584—589.
  14. *Klauder J. R., Anderson P. W.* Spectral diffusion decay in spin resonance experiments.— «Phys. Rev.», 1962, v. 125, p. 912—930.
  15. *Лоэв М.* Теория вероятностей. М., ИЛ, 1962. 720 с.
  16. *Wolf E. L.* Diffusion effects in the inhomogeneously broadened case: high-temperature saturation of the F-center electron spin resonance.— «Phys. Rev.», 1966, v. 142, p. 555—565.
  17. *Докторов А. Б., Бурштейн А. И.* Проявление механизма частотной миграции в спаде сигналов эха.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 784—798.
  18. *Zendstra R. J., Weissman S. I.* Note on measurements of rates of electron transfer processes by broadening of ESR lines.— «J. Chem. Phys.», 1961, v. 35, p. 757.
  19. *Salikhov K. M., Doctorov A. B., Molin Yu. N., Zamaraev R. I.* Exchange broadening of ESR lines for solutions of free radicals and transition metal complexes.— «J. Magn. Res.», 1974, v. 5, p. 189—205.
  20. *Anderson P. W., Weiss P. R.* Exchange narrowing in paramagnetic resonance.— «Rev. Mod. Phys.», 1953, v. 25, p. 269—276.
  21. *Бурштейн А. И.* Квантовая кинетика. Ч. I. Новосибирск, изд. НГУ, 1968. 230 с.
  22. *Johnson C. S.* Chemical rate processes and magnetic resonance.— In: Adv. magnetic resonance. Ed. by Waugh J. S. V. 1. N. Y.— L. Academic Press, 1965, p. 33—102.
  23. *Жидомиров Г. М., Салихов К. М.* К теории спектральной диффузии в магнитно-разбавленных твердых телах.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 1933—1939.
  24. *Lax M.* Classical noise. III. Nonlinear Markoff processes.— «Rev. Mod. Phys.», 1966, v. 38, p. 359—380.
  25. *Herzog B., Hahn E. L.* Transient nuclear induction and double nuclear resonance in solids.— «Phys. Rev.», 1956, v. 103, p. 148—166.
  26. *Салихов К. М., Докторов А. Б.* Теория стационарного насыщения спектров ЭПР с учетом спектральной диффузии.— В кн.: Парамагнитный резонанс (1944—1969). Ч. II. Казань, 1970, с. 122—126.
  27. *Carr H. Y., Purcell E. M.* Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments.— «Phys. Rev.», 1954, v. 94, p. 630—638.
  28. *Lowe I. J., Norberg R. E.* Free induction decay in solids.— «Phys. Rev.», 1957, v. 107, p. 46—61.
-

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА ЭСЭ

Имеются три основных критерия, по которым производится оценка спектрометров ЭСЭ: пороговая чувствительность, разрешающая сила по времени и точность измерений. Под пороговой чувствительностью принято понимать число активных парамагнитных частиц, которое создает на выходе спектрометра полезный сигнал, по амплитуде равный эффективному напряжению шума. При этом предполагается, что в системе накопления полезного сигнала, если таковая имеется в составе спектрометра, используется  $R$   $C$ -фильтр с постоянной времени в одну секунду. Разрешающая сила определяет минимальное время поперечной парамагнитной релаксации образца, сигнал ЭСЭ от которого еще может быть зарегистрирован спектрометром.

В настоящей главе основное внимание уделено принципиальным вопросам, связанным с пороговой чувствительностью спектрометра ЭСЭ. Определены требования к генератору возбуждающих СВЧ-импульсов и измерительному резонатору. Приведены некоторые соображения относительно разрешающей силы спектрометра. Рассмотрены общие принципы построения спектрометров ЭСЭ. Решено целесообразным приводить конкретные схемы различных устройств, например модулятора, генератора программ, стробируемого интегратора, так как в связи с быстрым развитием электронной техники они быстро устаревают. Этим обусловлено и то, что в главе не рассматриваются вопросы, связанные с точностью измерений, поскольку последняя определяется в значительной мере конкретным схемным решением и качеством изготовления блоков спектрометра.

## § 1. УСТРОЙСТВО СПЕКТРОМЕТРОВ ЭСЭ

Как и обычные стационарные спектрометры ЭПР, спектрометры ЭСЭ работают чаще всего в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Основу спектрометра ЭСЭ составляют: электромагнит с источниками его питания и стабилизации поля, объемный измерительный резонатор с размещенным в нем исследуемым образцом, импульсный СВЧ-источник, подключенный к

измерительному резонатору, и СВЧ-приемник сигналов ЭСЭ с детектором и регистрирующим устройством на выходе. Образец внутри резонатора располагается в пучности магнитной составляющей СВЧ-поля. Резонатор размещается в зазоре электромагнита таким образом, чтобы магнитный вектор СВЧ-поля в месте расположения образца был перпендикулярен полю электромагнита. Резонатор в принципе может быть как проходным, так и отражательным. Возможно также применение бимодального резонатора или широкополосной замедляющей структуры. Однако обычно используются отражательные резонаторы, так как это упрощает конструкцию волноводной части спектрометра. В этом случае в схему спектрометра ЭСЭ, как и в стационарном спектрометре, вводится ферритовый циркулятор, связывающий резонатор с СВЧ-источником и приемником.

Спектрометр работает следующим образом. Поле в зазоре электромагнита устанавливается равным резонансному значению. Через ферритовый циркулятор в резонатор подаются импульсы СВЧ-источника. По окончании импульсов (или в интервалах между ними, например в методе Карра — Парселла) прецессирующая поперечная компонента намагниченности образца возбуждает в резонаторе СВЧ-сигнал спинового эха. Часть энергии этого сигнала (примерно половина) излучается резонатором в циркулятор и направляется в СВЧ-приемник. Здесь сигнал эха усиливается, детектируется и подается на регистрирующее устройство.

Для повышения чувствительности спектрометра используется принцип накопления полезного сигнала. Поскольку достаточно эффективных методов накопления непосредственно СВЧ-колебаний в настоящее время не существует, то операция накопления производится после преобразования СВЧ-импульсов ЭСЭ в видеоимпульсы, т. е. после детектирования. Эффективность накопления при этом в значительной степени зависит от того, является детектор когерентным или некогерентным.

При когерентном детекторе выходное напряжение полезного сигнала линейно зависит от входного напряжения и не зависит от величины входных шумов. Отношение сигнал/шум на выходе накопителя, подсоединенного к когерентному детектору, улучшается пропорционально корню квадратному из времени накопления. Для когерентного (или синхронного) детектирования в схему спектрометра ЭСЭ необходимо ввести дополнительный СВЧ-источник, создающий на детекторе опорное напряжение с той же частотой и фазой колебаний, что и у сигнала ЭСЭ. Некогерентный детектор, например обычный амплитудный, не требует опорного напряжения, поэтому конструкция его чрезвычайно проста. Однако при обработке сигнала, амплитуда которого меньше уровня шумов (а именно

такие сигналы и представляют интерес при накоплении), происходит ухудшение отношения сигнал/шум на выходе детектора по сравнению с тем же отношением на входе, т. е. сигнал как бы подавляется шумом. Вследствие этого отношение сигнал/шум на выходе накопителя, подсоединенного к такому детектору, улучшается пропорционально только корню четвертой степени из времени накопления. Кроме того, при детектировании слабых сигналов ЭСЭ искажается форма их огибающей, так как выходное напряжение детектора в этом случае не пропорционально входному.

От типа применяемого детектора зависит и характер регистрируемого сигнала ЭСЭ. Для некогерентного детектора фаза несущей сигнала ЭСЭ безразлична, поэтому он регистрирует только модуль прецессирующей поперечной намагниченности образца. Когерентный детектор является фазочувствительным детектором. Он выделяет только те составляющие сигнала ЭСЭ, фаза несущей которых совпадает с фазой опорного напряжения.

В предыдущей главе при описании механизма возникновения спинового эха использовалась вращающаяся с частотой  $\omega$  система координат. Предполагалось, что во время действия каждого СВЧ-импульса вектор поля  $\vec{H}_1$  в этой системе лежит неподвижно на оси  $x$ . Поскольку частота колебаний опорного напряжения на детекторе всегда равна также  $\omega$ , то опорное напряжение в этой системе координат можно представить в виде некоторого неподвижного вектора, лежащего в плоскости  $xy$ . Напряжение, пропорциональное проекции вектора намагниченности образца на этот вектор, и дает сигнал, который выделяет когерентный детектор.

Обычно в цепь опорного напряжения вводится регулируемый фазовращатель, с помощью которого можно регулировать угол между вектором  $\vec{H}_1$  и вектором опорного напряжения. Таким образом, по выбору экспериментатора когерентный детектор позволяет отдельно регистрировать любую составляющую вектора намагниченности —  $M_x$  или  $M_y$ . Более того, применяя, например, два детектора со сдвинутым на  $90^\circ$  опорным напряжением, можно одновременно регистрировать обе эти составляющие.

Описанная модель реализуется только с когерентным импульсным СВЧ-источником, т. е. с источником, у которого существует жесткая фазовая связь между его колебаниями и колебаниями источника опорного напряжения. Проще всего когерентный СВЧ-источник реализуется по следующей схеме: задающий генератор (он же источник опорного напряжения) — амплитудный модулятор — усилитель СВЧ-мощности. Задающий генератор работает обычно в непрерывном режиме. Модулятор формирует из напряжения этого генератора импульсы, которые поступают затем на усилитель СВЧ-мощ-

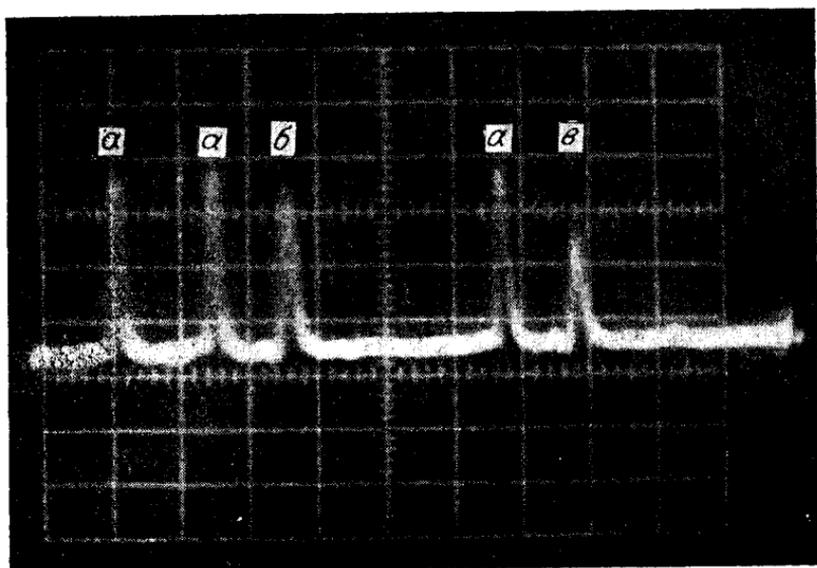


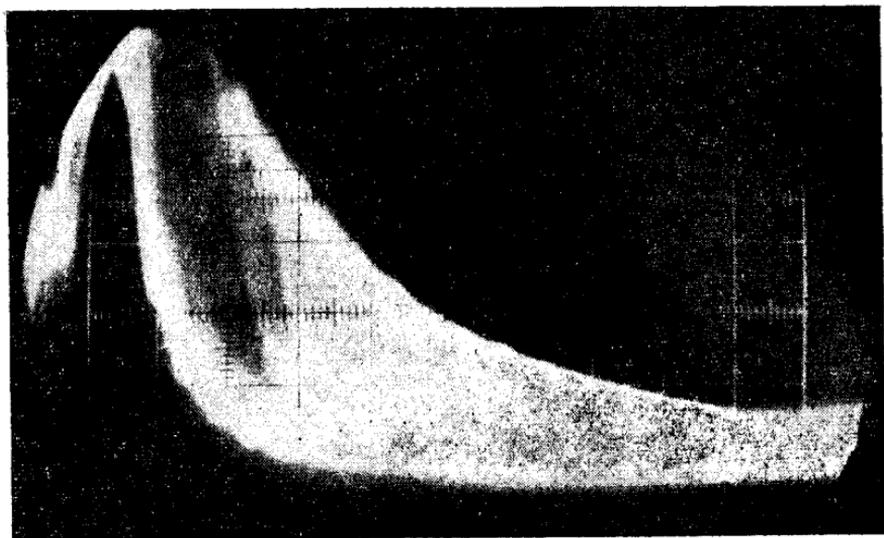
Рис. 2.1. Изображение сигнала ЭСЭ на экране осциллографа при трехимпульсном методе возбуждения.

*а* — возбуждающие СВЧ-импульсы; *б, в* — импульсы сигнала ЭСЭ. Фотография получена на спектрометре ИХФИГ СО АН СССР [3].

ности. Функции модулятора и усилителя мощности могут быть совмещены в одном устройстве, например в импульсной лампе бегущей волны (ЛБВ).

В спектрометрах ЭСЭ применяются и некогерентные импульсные СВЧ-источники, к числу которых относится, например, магнетрон. Фаза СВЧ-колебаний в каждом импульсе магнетрона, если не принять каких-либо специальных мер, совершенно случайна относительно фазы генератора опорного напряжения. Поэтому вектор  $\vec{H}_1$  от импульса к импульсу может принимать любое положение относительно оси  $x$  в плоскости  $xu$  вращающейся системы координат. Вследствие этого и фаза несущей сигнала спинового эха оказывается случайной, что сильно затрудняет применение когерентного детектирования.

Регистрация сигнала ЭСЭ в ранних моделях [1, 2] производилась только путем фотографирования с экрана осциллографа. На рис. 2.1 показано типичное изображение, получающееся на экране осциллографа. Чаще всего в методе ЭСЭ интересует не сам сигнал спинового эха, а зависимость его амплитуды от расстояния между возбуждающими импульсами, т. е. спад (огibaющая) амплитуд сигнала ЭСЭ. Для регистрации такой зависимости необходимо многократное повторение серий возбуждающих СВЧ-импульсов при различном расстоянии между импульсами в серии. В этом случае горизонтальная развертка осциллографа в каждом цикле возбуждения сигнала



*Рис. 2.2.* Спад сигнала ЭСЭ на экране осциллографа при двухимпульсном методе возбуждения. Фотография получена на спектрометре ИХКиГ СО АН СССР [3].

ЭСЭ запускается в момент окончания последнего возбуждающего СВЧ-импульса. Объектив фотоаппарата, установленного на осциллографе, открыт в течение всего времени измерения. Интервал между возбуждающими импульсами медленно автоматически изменяется. Периодически появляющийся сигнал ЭСЭ при этом медленно передвигается от одного края линии развертки осциллографа к другому, соответствующим образом меняясь по амплитуде. На фотографии получается изображение очень большого числа наложенных друг на друга импульсов, по огибающей которых и производится все измерения (рис. 2.2).

Недостатками регистрации с экрана осциллографа являются малая точность измерений, необходимость затрачивать определенное время на проявление фотоматериалов, а главное — невозможность применения с целью повышения пороговой чувствительности спектрометра сколько-нибудь существенного накопления полезного сигнала.

От указанных недостатков свободна система, состоящая из стробоскопического измерителя амплитуды сигнала спицевого эха (стробоскопического преобразователя), интегратора и самописца [3, 4]. Стробоскопический преобразователь в простейшем случае состоит из «запоминающего» электрического конденсатора и быстродействующего электронного ключа, через который конденсатор может подключаться к источнику сигнала ЭСЭ (к СВЧ-детектору или соответствующему усилителю). Ключ управляется коротким строб-импульсом. В момент вре-

мени, когда импульс сигнала спинового эха достигает максимума, строб-импульс замыкает на короткое время ключ и конденсатор заряжается до напряжения, пропорционального амплитуде сигнала эха. Это напряжение сохраняется на выходе преобразователя до момента прихода следующего импульса ЭСЭ. Выходное напряжение преобразователя подается на интегратор, где результаты единичных измерений преобразователя усредняются, чем и осуществляется принцип накопления полезного сигнала. При увеличении постоянной времени интегратора эффект накопления возрастает.

С выхода интегратора напряжение, пропорциональное амплитуде импульсов ЭСЭ, подается на самописец, который при непрерывном повторении серий СВЧ-импульсов с медленно и линейно изменяющимися интервалами внутри серии регистрирует необходимую кривую. Попутно заметим, что с целью упрощения терминологии устройство, состоящее из стробоскопического преобразователя и интегратора, в дальнейшем будет называться стробируемым интегратором.

Практическая реализация описанного способа требует решения довольно сложных задач. Одной из них является обеспечение точного совпадения строб-импульса с вершиной импульса ЭСЭ при автоматическом изменении интервала между СВЧ-импульсами. Другая задача состоит в разработке быстродействующего электронного ключа с малым дрейфом «нуля» и высокой линейностью преобразования. В связи со сказанным система накопления сигнала ЭСЭ и устройство, обеспечивающее генерирование как определенных комбинаций СВЧ-импульсов с точно регулируемыми интервалами, так и строб-импульса, являются важнейшими элементами современного спектрометра ЭСЭ.

## § 2. ПОРОГОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА ЭСЭ

Представляет интерес вычислить пороговую чувствительность спектрометра ЭСЭ, содержащего идеальное с точки зрения теории оптимального приема устройство для обработки сигнала и шума. Предположим, что приемный тракт такого спектрометра состоит из согласованного с волноводом отражательного измерительного резонатора, ферритового циркулятора и СВЧ-приемника. Предположим также, что ферритовый циркулятор и СВЧ-приемник имеют коэффициент шума, равный единице, и, таким образом, единственной причиной, ограничивающей пороговую чувствительность, является тепловой шум.

В оптимальном устройстве для обработки сигнала и шума отношение сигнал/шум на выходе устройства не зависит от

характера входного сигнала и определяется только отношением полной энергии сигнала  $E_c$  к спектральной плотности шума  $a_{ш}$  на его входе [5, 6]:

$$\text{сигнал/шум} = (E_c / a_{ш})^{1/2}. \quad (2.1)$$

Спектральная плотность теплового шума, как известно, равна

$$a_{ш} = kT_{в}, \quad (2.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_{в}$  — абсолютная температура волноводной части спектрометра. Приравнявая (2.1) единице и учитывая (2.2), находим пороговую чувствительность идеального спектрометра:

$$E_{с. \text{ мин}} = a_{ш} = kT_{в}. \quad (2.3)$$

Теперь необходимо перейти от величины  $E_{с. \text{ мин}}$  к пороговому значению числа парамагнитных частиц  $N_{\text{мин}}$ , т. е. к величине, которой принято оценивать чувствительность спектрометров ЭПР. Для этого следует найти вначале величину напряжения сигнала ЭСЭ, индуцируемого парамагнитным образцом на выходе измерительного резонатора.

Предположим, что для возбуждения сигнала ЭСЭ применяется простейшая комбинация, состоящая из двух импульсов ( $90$  и  $180^\circ$ ), и что СВЧ-импульсы осуществляют полное возбуждение спектра ЭПР. Предположим также интервал между возбуждающими импульсами настолько малым, что спадом амплитуды сигнала ЭСЭ за счет поперечной релаксации можно пренебречь. Для упрощения расчетов будем считать, что функция распределения разброса ларморовских частот  $g(\Delta\omega)$  описывается лоренцевой кривой:

$$g_{л}(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^*}{1 + (\Delta\omega T_2^*)^2}, \quad (2.4)$$

где  $1/T_2^*$  — полуширина на половине высоты  $g(\Delta\omega)$ . Форма импульса сигнала ЭСЭ определяется фурье-преобразованием функции  $g(\Delta\omega)$ , т. е. при наших допущениях (ср.(1.21))

$$M(t) = M \exp\left(-\frac{|t|}{T_2^*}\right), \quad (2.5)$$

где  $M$  — статический магнитный момент образца;  $t$  — время, отсчитываемое от момента  $2\tau$ .

Функция (2.5) отражает зависимость величины прецессирующего внутри резонатора поперечного магнитного момента образца  $M(t)$  от времени  $t$ . Она представляет собой две

симметричные относительно оси  $t = 0$  экспоненты с максимумом  $M(t)_{\text{макс}} = M$ . Сигнал спинового эха  $U_p$  на выходе резонатора является откликом последнего на импульс  $M(t)$  и его можно найти с помощью интеграла Дюамеля [7]:

$$U_p = \int_{t_0}^t h(t - \tau) M(\tau) d\tau. \quad (2.6)$$

Здесь  $t_0$  — начало действия сигнала  $M(t)$ ;  $h(t)$  — реакция резонатора на единичный импульс, или импульсная функция. Для огибающей СВЧ-колебаний на выходе согласованного с волноводом отражательного резонатора импульсная функция имеет вид

$$h(t) = Ae^{-2\delta t}, \quad (2.7)$$

где коэффициент затухания резонатора равен

$$2\delta = \omega_0/Q_0. \quad (2.8)$$

В последнем выражении  $Q_0$  — добротность ненагруженного резонатора;  $\omega_0$  — резонансная частота. Чтобы найти постоянную  $A$  в формуле (2.7), предположим, что прецессия расположенного внутри резонатора магнитного момента  $M$  началась внезапно в момент  $t = 0$  и продолжается бесконечно долго. Функция, описывающая реакцию резонатора на такой ступенчатый сигнал, в соответствии с (2.6) будет иметь вид

$$U_p = \frac{AM}{2\delta} (1 - e^{-2\delta t}). \quad (2.9)$$

Установившееся значение сигнала на выходе резонатора можно найти, подставляя в этой формуле  $t = t_{\text{стац}} = \infty$ :

$$U_{p_{\text{стац}}} = AM/(2\delta). \quad (2.10)$$

С другой стороны, это же напряжение можно найти, используя формулы, приводимые в руководствах по стационарным ЭПР спектрометрам. В работе [8] для обусловленного эффектом ЭПР сигнала на выходе волноводного моста с согласованным отражательным резонатором приводится следующее выражение:

$$U_{p_{\text{стац}}}^* = \frac{\pi\chi''Q_0}{V_{\text{эфф}}} \sqrt{P_0 R_0}, \quad (2.11)$$

где  $\chi''$  — мнимая часть магнитной восприимчивости;  $V_{\text{эфф}}$  — эффективный объем резонатора;  $P_0$  — мощность СВЧ-источника спектрометра;  $R_0$  — сопротивление нагрузки резонатора (СВЧ-приемник).

Здесь уместно обратить внимание на то, что как при выводе формулы (2.11), так и во всех наших дальнейших расчетах геометрические размеры парамагнитного образца предполагаются достаточно малыми и он весь уместается в максимуме магнитной составляющей СВЧ-поля резонатора  $H_1$ .

Чтобы перейти в формуле (2.11) от магнитной восприимчивости  $\chi''$  образца к его магнитному моменту, равному, как известно,

$$M = \chi'' H_1, \quad (2.12)$$

мощность  $P_0$  следует выразить через напряженность поля  $H_1$ . В работе [8] можно найти следующую формулу:

$$H_1^2 = \frac{4\pi Q_0 P_0}{V_{\text{эфф}} \omega_0}. \quad (2.13)$$

С ее учетом из (2.11) находим

$$U'_{\text{рстац}} = \chi'' H_1 \sqrt{\frac{\pi \omega_0 Q_0 R_0}{4V_{\text{эфф}}}} = M \sqrt{\frac{\pi \omega_0 Q_0 R_0}{4V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.14)$$

В случае волноводного моста энергия, генерируемая прецессирующим внутри резонатора магнитным моментом  $M$ , разделяется на две равные части: одна часть поглощается СВЧ-приемником, другая — согласованным с волноводом СВЧ-источником. Поэтому напряжение на выходе собственно резонатора должно быть равно

$$U_{\text{рстац}} = \sqrt{2} U'_{\text{рстац}} = M \sqrt{\frac{\pi \omega_0 Q_0 R_0}{2V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.15)$$

Приравнивая (2.10) и (2.15), находим постоянную  $A$ :

$$A = \omega_0 \sqrt{2\delta} \sqrt{\frac{\pi R_0}{2V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.16)$$

Подставляя (2.5), (2.7) и (2.16) в (2.6), в результате интегрирования получаем следующее выражение для напряжения на выходе резонатора:

$$U_p = \omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0}{2V_{\text{эфф}}}} \frac{\sqrt{2\delta}}{2\delta + 1/T_2^*} \exp\left(\frac{t}{T_2^*}\right) \text{ при } t \leq 0; \quad (2.17)$$

$$U_p = \omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0}{2V_{\text{эфф}}}} \left\{ \frac{\sqrt{2\delta}}{2\delta + 1/T_2^*} \exp(-2\delta t) + \frac{\sqrt{2\delta}}{2\delta - 1/T_2^*} \left( \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) - \exp(-2\delta t) \right) \right\} \text{ при } t > 0. \quad (2.18)$$

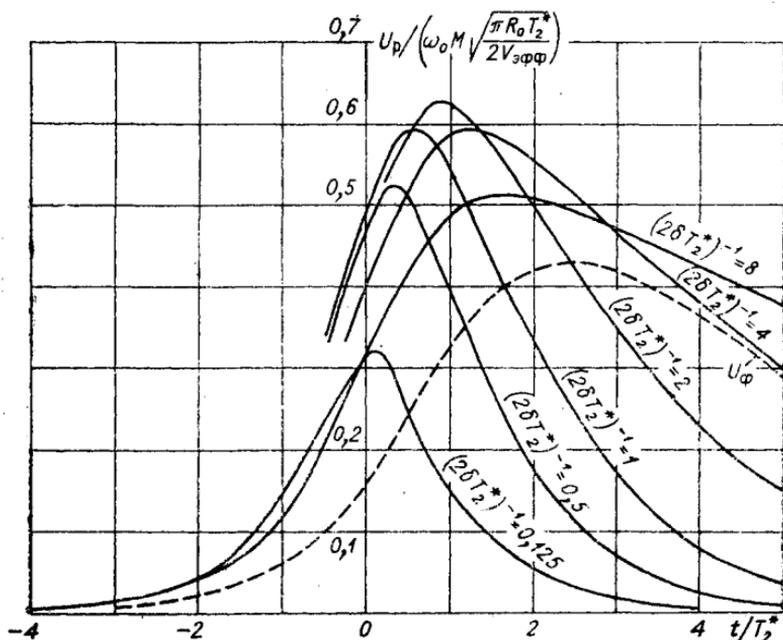


Рис. 2.3. Сигнал ЭСЭ на выходе отрагательного резонатора в зависимости от нормированного времени  $t/T_2^*$  и параметра  $(2\delta T_2^*)^{-1}$  (сплошные линии). Штриховой линией показан приведенный к выходу резонатора импульс ЭСЭ на выходе RC-фильтра при  $(2\delta T_2^*)^{-1} = 2$  и  $2\delta = RC$ . Функция распределения ларморовских частот принята лоренцевой.

На рис. 2.3 приведены кривые, построенные по этим формулам. Видно, что по сравнению с исходным импульсом  $M(t)$  форма импульса  $U_p$  на выходе резонатора изменяется: сдвигается положение максимума и происходит уширение сигнала. Эти изменения увеличиваются с увеличением параметра  $(2\delta T_2^*)^{-1}$ .

В зависимости от величины параметра меняется и амплитуда импульса сигнала  $U_p$ . Амплитуда максимальна, если

$$(2\delta T_2^*)^{-1} = 2. \quad (2.19)$$

Можно заметить, что при этом условии форма импульса  $U_p$  весьма далека от исходного импульса  $M(t)$  и имеет характер ударного возбуждения измерительного резонатора. Таким образом, форма сигнала ЭСЭ на выходе резонатора зависит в общем случае не только от параметров СВЧ-импульсов и возбуждаемого спектра, но и от добротности резонатора. При изменениях формы сигнала  $M(t)$  добротность резонатора должна выбираться из условия

$$(2\delta T_2^*)^{-1} \ll 2. \quad (2.20)$$

Чем меньше параметр  $(2\delta T_2^*)^{-1}$ , тем точнее будет регистрироваться форма импульса  $M(t)$ . Однако последнее будет сопровождаться уменьшением амплитуды импульса  $U_p$  и соответственным ухудшением чувствительности спектрометра ЭСЭ.

При оценке пороговой чувствительности спектрометра ЭСЭ имеет значение только факт обнаружения полезного сигнала. Искажением формы сигнала в этом случае пренебрегают. Поэтому в дальнейших расчетах будем предполагать, что соблюдается условие (2.19), обеспечивающее оптимальную величину добротности измерительного резонатора

$$Q_{\text{ом}} = 2\omega_0 T_2^*. \quad (2.21)$$

Амплитуда импульса ЭСЭ при такой добротности составляет

$$U_{\text{рм}} \cong 0,63\omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0 T_2^*}{2V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.22)$$

Энергия одного импульса сигнала  $E'_c$  на выходе резонатора равна

$$E'_c = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U_p^2}{R_0} dt, \quad (2.23)$$

с учетом (2.17) и (2.18)

$$E'_c = \omega_0 M^2 \frac{\pi}{2V_{\text{эфф}}} \left[ \frac{2\delta T_2^* + 3}{2(2\delta + 1/T_2^*)^2} + \frac{2\delta T_2^* + 1}{2(2\delta - 1/T_2^*)^2} - \frac{4\delta}{(2\delta - 1/T_2^*)^2(2\delta + 1/T_2^*)} \right]. \quad (2.24)$$

При условии (2.19) эта энергия равна

$$E'_c = \frac{\pi\omega_0^2 M^2 (T_2^*)^2}{2V_{\text{эфф}}}. \quad (2.25)$$

Если частота повторения импульсов ЭСЭ равна  $m$ , а  $t_{\text{к}}$  — время регистрации сигнала, то полная энергия сигнала будет равна

$$E_c = E'_c m t_{\text{к}}. \quad (2.26)$$

Частота повторения ограничивается временем восстановления намагниченности парамагнетика, т. е. временем продольной релаксации  $T_1$ . В работе [9] показано, что оптималь-

ное ее значение связано с временем продольной релаксации соотношением

$$m_{\text{опт}} = 0,79/T_1. \quad (2.27)$$

При этом амплитуда сигнала вследствие неполного восстановления намагниченности несколько падает, что мы не будем учитывать из-за приближенности нашего расчета. Используя формулы (2.3), (2.25) — (2.27), находим пороговое значение магнитного момента  $M_{\text{мин}}$ :

$$M_{\text{мин}} = \frac{1}{\omega_0 T_2^*} \sqrt{\frac{2kT_B V_{\text{эфф}} T_1}{0,79\pi t_K}}. \quad (2.28)$$

Подставляя в эту формулу известные соотношения

$$M = \frac{g^2 \beta^2 N H_0}{4kT}; \quad (2.29)$$

$$H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma_e}, \quad (2.30)$$

находим пороговое значение числа парамагнитных частиц:

$$N_{\text{мин}} = \frac{4kT\gamma_e}{g^2 \beta^2 T_2^* \omega_0^2} \sqrt{\frac{2kT_B V_{\text{эфф}} T_1}{0,79\pi t_K}}. \quad (2.31)$$

Здесь  $T$  — абсолютная температура образца;  $\gamma_e$  — гиромагнитное отношение;  $g$  — спектроскопический фактор расщепления;  $\beta$  — магнетон Бора. При выводе (2.31) была допущена идеализация формы импульса  $M(t)$ , заключающаяся в том, что его начало и конец предполагались безграничными. Поскольку время измерения конечно, то «хвосты» импульса обрезаются и пороговое значение  $N_{\text{мин}}$  несколько увеличивается. Из-за приближенности расчетов эту погрешность мы учитывать не будем. Проведенные выше оценки были основаны на предположении о лоренцевом контуре возбуждаемой линии при условии полного возбужде-

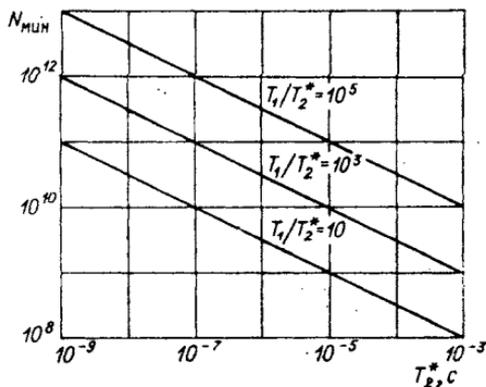


Рис. 2.4. Пороговая чувствительность идеального спектрометра ЭСЭ с когерентным СВЧ-детектором, работающего в трехсантиметровом диапазоне длин волн.

ния спектра СВЧ-импульсами. Тем не менее можно ожидать что результаты существенно не изменятся и для других типов распределения спинов по ларморовским частотам, так как при условии (2.19) измерительный резонатор является фактически интегрирующим элементом и амплитуда импульса  $U_p$  определяется в основном величиной площади импульса  $M(t)$  и мало зависит от формы последнего.

На рис. 2.4 приведены результаты расчетов по формуле (2.31) пороговой чувствительности идеального спектрометра ЭСЭ, работающего в трехсантиметровом диапазоне волн. В качестве параметра здесь взято отношение  $T_1/T_2^*$ . При вычислениях было принято:  $t_k = 1\text{с}$ ;  $T = T_b = 300\text{К}$ ;  $V_{\text{эфф}} = 5\text{ см}^3$ . Видно, что с увеличением отношения  $T_1/T_2^*$  чувствительность спектрометра ухудшается. Кроме того, чувствительность ухудшается с уменьшением абсолютной величины  $T_2^*$ .

### § 3. ПОРОГОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА ЭСЭ

Реализация идеального спектрометра ЭСЭ затрудняется причинами как принципиального характера, так и чисто техническими. Вначале рассмотрим ограничения принципиального характера. Предположим, что в качестве идеального устройства для выделения сигнала из шума взят так называемый сопряженный фильтр [5, 6]. Известно, что такой фильтр в случае шума с равномерным спектром имеет следующие основные свойства: а) импульсная функция  $h(t)$  сопряженного фильтра должна иметь форму зеркального отображения функции, описывающей мгновенные значения полезного сигнала; б) частотная характеристика фильтра с точностью до постоянного множителя должна повторять комплексно сопряженную характеристику спектра полезного сигнала. Поскольку, строго говоря, сигнал ЭСЭ на выходе резонатора простирается до бесконечности во времени, то создание фильтра, сопряженного этому сигналу, в соответствии с пунктом а) невозможно, так как нельзя создать фильтр, сигнал реакции которого начинался бы раньше импульса возбуждения.

Таким образом, идеальный с точки зрения теории оптимального приема спектрометр физически реализовать нельзя. Поэтому приходится искать какое-то приближение. Посмотрим, чем можно заменить сопряженный фильтр, и вычислим потери в чувствительности, вызванные такой заменой. При  $(2\delta T_2^*)^{-1} > 1$  можно считать, что спектр полезного сигнала на выходе резонатора по форме близок к резонансной кривой последнего.

Зная импульсную функцию резонатора (см. формулу (2.7)), можно найти с помощью интеграла [7]

$$K_p(i\Omega) = \int_0^{\infty} h(t) e^{-i\Omega t} dt \quad (2.32)$$

его резонансную характеристику

$$K_p(i\Omega) = K \frac{1 - i\Omega\tau_p}{1 + \Omega^2\tau_p^2}, \quad (2.33)$$

где  $\tau_p = 1/(2\delta)$ . Здесь под частотой  $\Omega$  следует иметь в виду  $\Omega = \omega - \omega_0$ , где  $\omega_0$  — частота настройки резонатора. Следовательно, частотная характеристика сопряженного фильтра должна была бы иметь вид

$$K_\phi(i\Omega) = K_p^*(i\Omega) = K \frac{1 + i\Omega\tau_p}{1 + \Omega^2\tau_p^2}. \quad (2.34)$$

Как видно из предыдущего, фильтр с такой характеристикой реализовать нельзя. Заменяем сопряженный фильтр на простой RC-фильтр, имеющий, как известно, характеристику

$$K_{RC}(i\Omega) = \frac{1 - i\Omega\tau_{RC}}{1 + \Omega^2\tau_{RC}^2}. \quad (2.35)$$

Эта функция отличается от характеристики идеального фильтра только знаком перед мнимой частью. Допустим, что, как и при идеальном фильтре, постоянная времени RC-фильтра равна постоянной времени резонатора, т. е.  $\tau_{RC} = \tau_p$ . Будем считать теперь, что с таким фильтром спектрометр состоит из резонатора, идеального СВЧ-детектора, измерителя амплитуды импульса сигнала ЭСЭ и накопителя, вычисляющего среднее значение амплитуды импульсов, поступающих на него за интервал времени  $t_k$ . Очевидно, что RC-фильтр должен включаться где-то между СВЧ-детектором и измерителем амплитуды сигнала. Результат вычислений накопителя является выходным сигналом и подлежит регистрации.

Вычислим отношение сигнал/шум на выходе RC-фильтра. Для удобства все напряжения будем относить к выходу резонатора, так как всю систему можно считать линейной. Импульсная функция RC-фильтра равна [7]

$$h_{RC}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} K_{RC} e^{-i\Omega t} d\Omega = \frac{1}{RC} \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (2.36)$$

Величина сигнала на входе фильтра определяется формулами (2.17) и (2.18). На выходе фильтра, используя интеграл Дюамеля, находим

$$U_{\Phi\Pi} = \frac{1}{9} \omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0 T_2^*}{V_{\text{эфф}}}} \exp\left(\frac{t}{T_2^*}\right) \text{ при } t \leq 0; \quad (2.37)$$

$$U_{\Phi\Pi} = \omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0 T_2^*}{V_{\text{эфф}}}} \left[ \exp\left(\frac{t}{T_2^*}\right) + \left(\frac{2}{3} \frac{t}{T_2^*} - \frac{8}{9}\right) \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{t}{2T_2^*}\right) \right] \text{ при } t > 0. \quad (2.38)$$

При выводе этих формул имелось в виду, что

$$(2\delta T_2^*)^{-1} = 2; \quad 2\delta = \frac{1}{RC}. \quad (2.39)$$

Вычисленный по формулам (2.37) и (2.38) импульс показан на рис. 2.3 штриховой линией. Видно, что максимум импульса сдвинут в сторону запаздывания на время  $t \approx 2,5T_2^*$ .

Величина максимума составляет

$$U_{\Phi\Pi\text{макс}} = 0,43\omega_0 M \sqrt{\frac{\pi R_0 T_2^*}{2V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.40)$$

Спектральная плотность теплового шума (на единицу угловой частоты) на входе СВЧ-детектора равна

$$P_{\text{ш}} = (kT_{\text{в}})/(2\pi). \quad (2.41)$$

Квадрат эффективного напряжения этого шума в полосе частот, пропускаемых RC-фильтром, равен [7]

$$U_{\text{ш}}^2 = R_0 \int_{-\infty}^{\infty} |K_{\text{RC}}(i\Omega)|^2 P_{\text{ш}} d\Omega = 2R_0 \int_0^{\infty} /|K_{\text{RC}}(i\Omega)|^2 P_{\text{ш}} d\Omega \quad (2.42)$$

или с учетом (2.35) и (2.41)

$$U_{\text{ш}}^2 = \frac{kT_{\text{в}}R_0}{2RC}. \quad (2.43)$$

Учитывая, что, согласно (2.39),  $RC = 2T_2^*$ , из последней формулы получаем окончательно следующее выражение для эффективного напряжения шума:

$$U_{\text{ш}} = \sqrt{\frac{kT_{\text{в}}R_0}{4T_2^*}}. \quad (2.44)$$

Используя эту формулу и (2.40), находим отношение сигнал/шум без учета накопления:

$$\text{сигнал/шум} = 0,43\omega_0 MT_2^* \sqrt{\frac{2\pi}{kT_B V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.45)$$

Полагая, что частота повторения импульсов спинового эха определяется формулой (2.27), после усреднения за время  $t_k$  получим следующую величину отношения:

$$\text{сигнал/шум} = 0,86\omega_0 MT_2^* \sqrt{\frac{0,79\pi t_k}{2kT_B T_1 V_{\text{эфф}}}}. \quad (2.46)$$

Приравнявая его единице, находим пороговое значение магнитного момента

$$M_{\text{мин}} = \frac{1}{0,86\omega_0 T_2^*} \sqrt{\frac{2kT_B T_1 V_{\text{эфф}}}{0,79\pi t_k}}. \quad (2.47)$$

Сравнивая полученный результат с формулой (2.28), видим, что замена идеального с точки зрения теории оптимального приема устройства на простой RC-фильтр ухудшает чувствительность спектрометра всего лишь на 14%, и этим можно пренебречь.

Из причин практического характера, ухудшающих чувствительность спектрометра ЭСЭ, можно отметить следующие.

1. Потери полезного сигнала в ферритовом циркуляторе. Они составляют обычно всего лишь десятые доли децибела.

2. Собственный шум СВЧ-усилителя. При применении в качестве усилителя современной лампы бегущей волны (ЛБВ) коэффициент шума спектрометра может возрасти всего лишь на несколько децибел.

3. Несоответствие добротности резонатора оптимальному значению  $Q_{\text{ом}}$ . Формула (2.21) определяет оптимальную добротность резонатора в момент приема сигнала. При возбуждении сигнала ЭСЭ, когда в резонатор поступают импульсы СВЧ-источника, добротность резонатора должна быть значительно ниже. Фактически СВЧ-импульсы предельно короткой длительности по форме наиболее близки к колоколообразному импульсу, для которого ширина спектра равна [10]

$$\Delta\nu \cong 0,57/t_n, \quad (2.48)$$

где  $t_n$  — длительность импульса на половине высоты. Для неискаженного воспроизведения этих импульсов ширина полосы пропускания резонатора должна быть по крайней мере равна ширине спектра импульса:

$$0,57/t_n = \nu_0/Q_{\text{об}}. \quad (2.49)$$

Здесь  $\nu_0$  — частота настройки резонатора в Гц. Для полного возбуждения спектра длительность СВЧ-импульса не должна превышать величины [11]

$$t_{\text{и}} = T_2^*/5. \quad (2.50)$$

Учитывая это, из (2.49) определяем

$$Q_{\text{ов}} = 0,056\omega_0 T_2^*. \quad (2.52)$$

Сравнивая этот результат с (2.21), находим, что при возбуждении сигнала ЭСЭ добротность измерительного резонатора должна быть по крайней мере в 36 раз ниже, чем при приеме.

Таким образом, в идеале спектрометр должен был бы иметь устройство для мгновенного изменения добротности резонатора. Однако, учитывая большую мощность СВЧ-импульсов возбуждения, конструирование такого устройства в настоящее время встречает серьезные трудности. Поэтому практически добротность резонатора приходится выбирать исходя только из условий возбуждения спинового эха, что и приводит к ухудшению чувствительности по сравнению с оптимальной.

В принципе это затруднение можно обойти путем применения бимодального резонатора. В этом случае добротность для моды СВЧ-колебаний, связанной с генератором, можно выбрать, учитывая условия возбуждения, а моды, связанной с СВЧ-приемником, — условия приема. К сожалению, разработка и эксплуатация бимодального резонатора являются делом непростым. Поэтому чаще всего предпочитают резонатор, работающий на одной моде.

Представляет практический интерес оценить чувствительность спектрометра ЭСЭ для случая, когда добротность его резонатора выбирается из условия (2.52). При такой добротности энергия полезного сигнала в одном импульсе (см. формулу (2.24)) равна

$$E'_c = 0,055 \frac{\pi\omega_0^2 M^2 (T_2^*)^2}{2V_{\text{эфф}}}. \quad (2.53)$$

Сравнивая этот результат с (2.25), находим, что энергия импульса уменьшилась до 5,5% от оптимального случая. Соответственно пороговая чувствительность ухудшится до  $\sqrt{0,055} \cong 0,23 = 23\%$  от оптимальной. Как видим, потери чувствительности не столь велики, как это могло бы показаться, если учесть, что добротность  $Q_{\text{ом}}$  в 36 раз больше добротности  $Q_{\text{ов}}$ .

4. Трудность обеспечения оптимальной частоты повторения импульсов ЭСЭ. Для того, чтобы показать это, оценим величину пиковой и средней мощности СВЧ-источника возбуждающих

импульсов. Выраженная через частоту нутации  $\omega_n$  длительность СВЧ-импульсов, поворачивающих вектор намагниченности образца на  $90$  и  $180^\circ$ , равна соответственно

$$t_{и90} = \frac{\pi}{2\omega_n}; \quad t_{и180} = \frac{\pi}{\omega_n}. \quad (2.54)$$

Частоту нутации приближенно можно допустить равной (см. гл. 1)

$$\omega_n \cong \frac{1}{2} \gamma_e H_1. \quad (2.55)$$

Учитывая условие (2.50), с помощью формул (2.54) и (2.55) можно найти требуемую напряженность поля  $H_1$  для наиболее длинного  $180^\circ$ -ного импульса:

$$H_1 = (10\pi) / (\gamma_e T_2^*). \quad (2.56)$$

В формулах (2.55) и (2.56) магнитная составляющая поля  $H_1$  предполагается линейно поляризованной.

Чтобы определить импульсную мощность СВЧ-источника  $P_{имп}$ , можно воспользоваться соотношением (2.13). Поскольку последнее выводилось для резонатора с волноводным мостом, в рассматриваемом случае, т. е. при применении циркулятора, коэффициент 4 в числителе (2.13) следует заменить на 8:

$$H_1^2 = \frac{8\pi Q_{ов} P_{имп}}{\omega_0 V_{эфф}}. \quad (2.57)$$

Комбинируя формулы (2.52), (2.56) и (2.57), находим

$$P_{имп} \cong 700 \frac{V_{эфф}}{\gamma_e^2 (T_2^*)^3}. \quad (2.58)$$

При двухимпульсном методе возбуждения сигнала ЭСЭ ( $90^\circ + 180^\circ$ ) и частоте повторения  $m = m_{опт}$  средняя мощность СВЧ-источника должна быть равна

$$P_{ср} = \frac{3}{2} P_{имп} m_{опт} t_{и180}. \quad (2.59)$$

На рис. 2.5 показана зависимость  $t_{и180}$ ,  $Q_{ов}$  и  $P_{имп}$  от величины  $T_2^*$ . Виден чрезвычайно сильный рост мощности СВЧ-импульса при уменьшении  $T_2^*$ . На рис. 2.6 приведена построенная с учетом соотношения (2.27) зависимость частоты  $m_{опт}$  от  $T_2^*$ . Из графиков видно, что при малых значениях постоянной  $T_2^*$  СВЧ-генератор кроме большой импульсной мощности должен иметь еще и чрезвычайно большую частоту повторения

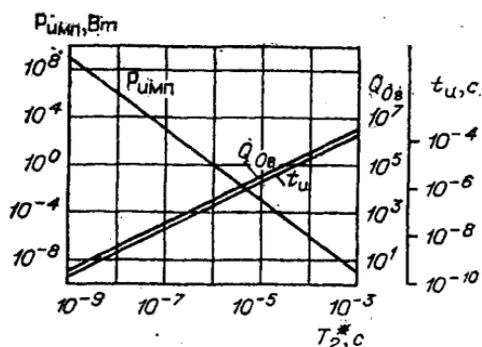


Рис. 2.5. Зависимость мощности возбуждающего СВЧ-импульса, добротности резонатора  $Q_{0в}$  и длительности  $180^\circ$ -ного возбуждающего импульса  $t_u$  от характеристической постоянной  $T_2^*$  при полном возбуждении спектра для трехсантиметрового спектрометра с эффективным объемом резонатора  $V_{эфф} = 5 \text{ см}^3$ .

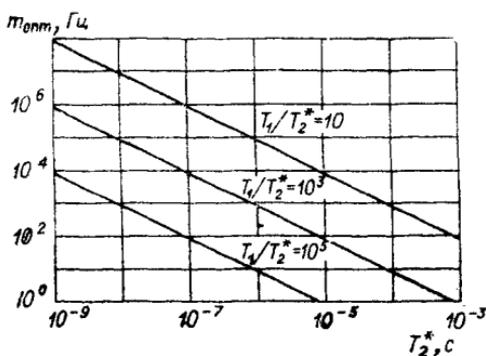


Рис. 2.6. Оптимальная частота повторения  $m_{опт}$  серий возбуждающих импульсов в зависимости от характеристической постоянной  $T_2^*$  и параметра  $T_1/T_2^*$ .

серий импульсов, что недоступно для многих типов современных СВЧ-источников. В связи с этим приходится уменьшать частоту повторения и тем самым мириться с ухудшением пороговой чувствительности спектрометра.

Уменьшать частоту повторения приходится и по другой причине. На рис. 2.7 приведена зависимость средней мощности СВЧ-генератора от  $T_2^*$ , вычисленная по формуле (2.59). При расчетах предполагалось, что спектрометр работает по двухимпульсной методике  $V_{эфф} = 5 \text{ см}^3$ ,  $Q_0 = Q_{0в}$ ,  $m = m_{опт}$ . Видно, что средняя мощность  $P_{ср}$  при оптимальной частоте повторения также чрезвычайно сильно возрастает с уменьшением  $T_2^*$ . Измерительный резонатор, который фактически должен поглощать всю эту энергию, может оказаться не в состоянии ее рассеять. В тех случаях, когда добротность резонатора определяется в основном потерями в образце, вся эта энергия будет расходоваться на нагрев последнего.

Поскольку масса образца значительно меньше массы резонатора, то отвод тепла может превратиться в неразрешимую проблему.

Таким образом, при исследовании парамагнитных образцов с короткими временами релаксации частота повторения серий импульсов должна быть намного меньше, чем это было бы необходимо для получения высокой чувствительности спектрометра.

5. Частичное возбуждение спектра ЭПР. Выше при определении пороговой чувствительности предполагалось, что СВЧ-

импульсы осуществляют полное возбуждение всего спектра ЭПР. Однако в предыдущем пункте было показано, что при малых значениях  $T_2^*$  для такого возбуждения требуются очень короткие и чрезвычайно мощные СВЧ-импульсы, не всегда практически осуществимые. Поэтому в методе ЭСЭ нередко применяют неполное возбуждение, что ведет к ухудшению пороговой чувствительности. Вопрос о частичном возбуждении изложен в гл. 1.

6. Некогерентное детектирование СВЧ-несущей сигнала ЭСЭ. По ряду причин (большая мощность при малых размерах, доступность) некогерентные импульсные СВЧ-источники (магнетроны) оказались очень удобными для применения в спектрометрах ЭСЭ. В совокупности с некогерентным СВЧ-детектором они позволяют построить довольно простой по конструкции прибор. Поэтому представляет интерес оценить потери пороговой чувствительности спектрометра ЭСЭ с таким детектором.

Предположим, что в спектрометре применяется так называемый линейный детектор. В идеальном случае, который мы будем рассматривать, этот детектор без каких-либо искажений пропускает на свой выход напряжение только одной полярности. Напряжение противоположной полярности такой детектор «срезает». При этом идеальный детектор сам не вносит в схему дополнительного шума. Обозначим отношение сигнал/шум на входе детектора для эффективных напряжений сигнала и шума как  $q_{вх}$ . В работе [7] показано, что при больших  $q_{вх}$ , т. е. при  $q_{вх} \gg 1$ , напряжение полезного сигнала на выходе линейного детектора прямо пропорционально напряжению на входе. При малых  $q_{вх}$ , т. е. при  $q_{вх} \ll 1$ , напряжение полезного сигнала на выходе детектора зависит не только от величины сигнала на входе, но и от величины шума на том же входе. Кроме того, как уже отмечалось, прямая пропорциональность между входным и выходным напряжениями нарушается. Если напряжение шума на входе детектора равно  $U_{ш. вх}$ , то при  $q_{вх} \ll 1$  напряжение полезного сигнала на его

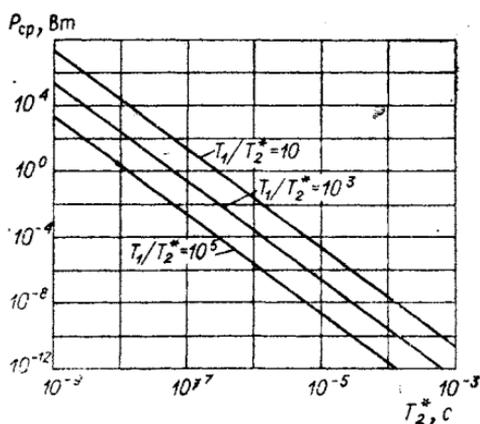


Рис. 2.7. Зависимость средней мощности СВЧ-источника импульсов возбуждения от постоянной  $T_2^*$  и параметра  $T_1/T_2^*$  для спектрометра ЭСЭ, работающего в трехсантиметровом диапазоне длин волн.

выходе будет равно [7]

$$U_{\text{вых}} \cong \frac{U_{\text{ш. вх}}}{\sqrt{2\pi}} \frac{q_{\text{вх}}^2}{2}. \quad (2.60)$$

Напряжение виде шума на выходе детектора при этом практически не зависит от величины полезного сигнала и составляет

$$U_{\text{ш. вых}} \cong \sqrt{\frac{4-\pi}{2\pi^2}} U_{\text{ш. вх}}. \quad (2.61)$$

Из формул (2.60) и (2.61) находим отношение сигнал/шум на выходе детектора:

$$q_{\text{вых}} = q_{\text{вх}}^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{4-\pi}}. \quad (2.62)$$

Если частота повторения импульсов полезного сигнала равна  $m$ , а время накопления —  $t_{\text{к}}$ , то, как обычно, отношение сигнал/шум на выходе накопителя, подсоединенного к детектору, улучшается по закону

$$q_{\text{накоп}} = q_{\text{вых}} \sqrt{mt_{\text{к}}} \quad (2.63)$$

или с учетом (2.62)

$$q_{\text{накоп}} = q_{\text{вх}}^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi mt_{\text{к}}}{4-\pi}}. \quad (2.64)$$

При определении пороговой чувствительности находится число парамагнитных частиц, создающих сигнал на выходе спектрометра (или накопителя), равный напряжению шума. Для рассматриваемого спектрометра определим вначале пороговое значение отношения сигнал/шум на входе детектора, полагая в (2.64)  $q_{\text{накоп}} = 1$ :

$$q_{\text{вх. пор}} = \frac{U_{\text{вх. пор}}}{U_{\text{ш. вх}}} = \sqrt[4]{\frac{4(4-\pi)}{\pi mt_{\text{к}}}}. \quad (2.65)$$

Отсюда пороговое значение полезного сигнала на входе детектора

$$U_{\text{вх. пор}} = U_{\text{ш. вх}} \sqrt[4]{\frac{2(4-\pi)}{\pi mt_{\text{к}}}}. \quad (2.66)$$

Из этой формулы видны главные особенности спектрометра с амплитудным детектором по сравнению со спектрометрами, рассматривавшимися выше. Прежде всего здесь пороговая чувствительность улучшается только пропорционально корню в четвертой степени от времени накопления  $t_{\text{к}}$ , а не квадратному корню, как это следует из (2.31) для идеального спектрометра.

Другой особенностью является зависимость пороговой чувствительности от величины шума на входе детектора. В свя-

зи с этим фильтрацию сигнала от шума здесь необходимо производить обязательно до СВЧ-детектора. Заметим, что в спектрометре с когерентным детектором фильтрующий элемент без ущерба для чувствительности может находиться как до, так и после детектора. Сравнение частотных характеристик РС-фильтра и объемного резонатора показывает (см. формулы (2.33) и (2.35)), что в СВЧ-диапазоне эквивалентом РС-фильтра может служить объемный резонатор. Поэтому перед амплитудным детектором для фильтрации сигнала целесообразно поставить такой резонатор.

Из соображений, изложенных в § 2 настоящей главы, следует, что добротность объемного резонатора должна быть равна добротности измерительного резонатора. В этом случае амплитуда полезного сигнала на входе детектора, приведенная к выходу измерительного резонатора, может быть определена по формуле (2.40). Из этой формулы и формулы (2.66) можно найти пороговое значение магнитного момента для спектрометра с амплитудным детектором:

$$M_{\text{пор}} = \frac{U_{\text{ш. вх}}}{0,43\omega_0} \sqrt{\frac{2V_{\text{эфф}}}{\pi R_0 T_2^*}} \sqrt{\frac{4(4-\pi)}{\pi m t_K}}. \quad (2.67)$$

Для вычисления напряжения шума на входе детектора можно воспользоваться формулой (2.44). Учитывая также формулы (2.29), (2.30) и (2.27), находим пороговое число парамагнитных частиц

$$N_{\text{пор}} = \frac{4kT\gamma_e}{0,43g^2\beta^2\omega_0^2 T_2^*} \sqrt{\frac{kT_{\text{в}} V_{\text{эфф}}}{\pi}} \sqrt{\frac{(4-\pi) T_1}{0,79\pi t_K}}. \quad (2.68)$$

На рис. 2.8 приведены результаты вычислений, проведенных по этой формуле, для трехсантиметрового спектрометра ЭСЭ. При вычислениях, как и ранее, было принято:  $T = T_{\text{в}} = 300\text{K}$ ;  $V_{\text{эфф}} = 5 \text{ см}^3$ ;  $t_K = 1\text{с}$ . Сравнивая этот рисунок с рис. 2.4, можно заметить, что некогерентное детектирование

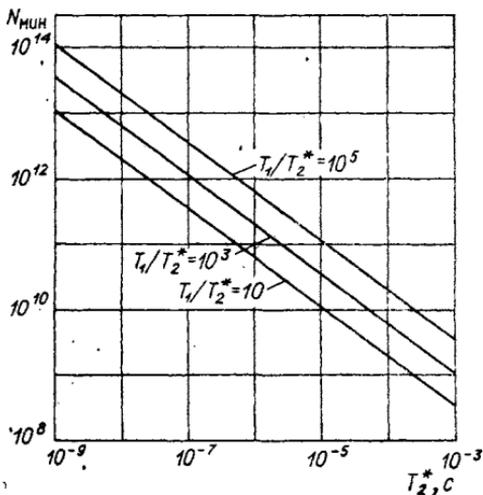


Рис. 2.8. Пороговая чувствительность идеального спектрометра с некогерентным СВЧ-детектором.

существенно ухудшает чувствительность спектрометра. Так, например, для  $T_2^* = 10^{-7}$  с и  $T_1/T_2^* = 10^3$  чувствительность когерентного спектрометра составляет  $10^{11}$  спинов в образце (см. рис. 2.4), а при некогерентном приеме— $10^{12}$  спинов. Однако эти потери в чувствительности окупаются более простой конструкцией спектрометра, вследствие чего большинство известных из литературы спектрометров строится с некогерентным детектором [1—4, 14].

Мы рассмотрели причины, ограничивающие чувствительность реального спектрометра ЭСЭ. Как видим, причин много и в разных конкретных условиях они могут сочетаться самым различным образом. Поэтому нельзя назвать цифру, которая определяла бы пороговую чувствительность реального спектрометра. Можно сказать только, что при стремлении измерять все более короткие времена релаксации экспериментальные трудности неизмеримо возрастают и чувствительность спектрометра быстро падает.

#### § 4. ЗАЩИТА СВЧ-ПРИЕМНИКА И «МЕРТВОЕ ВРЕМЯ» СПЕКТРОМЕТРА ЭСЭ

Из предыдущего параграфа следует, что при малых временах релаксации изучаемых объектов мощность импульсного СВЧ-источника может достигать очень большой величины. Измерительный резонатор нельзя хорошо согласовать с волноводом в широком интервале частот, занимаемом спектром короткого СВЧ-импульса. Поэтому на выходе резонатора во время возбуждения спинового эха наблюдаются мощные отраженные сигналы. Если в спектрометре применен супергетеродинный приемник, эти паразитные сигналы могут повредить диоды СВЧ-смесителя. Методы защиты приемника с использованием газовых разрядников, обычно применяемых в радиолокации, здесь непригодны из-за малого быстродействия. По той же причине непригодны и *pin*-диоды. Другие, более быстродействующие современные устройства не могут, как правило, применяться из-за малой выдерживаемой ими мощности. Эффективным средством, по нашему мнению, оказалось использование в усилителе СВЧ-приемника маломощных ЛБВ, которые с успехом выполняют роль ограничителя мощности паразитных импульсов [2]. Время восстановления ЛБВ после перегрузки не превышает нескольких наносекунд.

Паразитные сигналы не только могут повредить приемник. Они являются также причиной возникновения в спектрометре так называемого «мертвого времени», т. е. времени, в течение которого приемник перегружен и не в состоянии воспринимать полезный сигнал. Практически это время определяется време-

нем спада паразитного сигнала до уровня шума спектрометра. Из-за растягивания «хвостов» СВЧ-импульсов возбуждения узкополосными элементами волноводного и приемного тракта мертвое время значительно превышает длительность самих импульсов. Оно определяет разрешающую силу спектрометра, ограничивая возможности изучения парамагнитных образцов с малыми временами релаксации. Обычно наиболее узкополосным элементом волноводного тракта является измерительный резонатор.

Для того чтобы иметь представление о порядках величин, произведем расчет мертвого времени  $T_{\text{мв}}$ , обусловленного отражательным резонатором с добротностью  $Q_0$ . Затухание СВЧ-мощности, излучаемой согласованным с волноводом резонатором после прекращения импульса возбуждения, описывается формулой [13]

$$P_t = P_{\text{имп}} e^{-4\delta t}. \quad (2.69)$$

Время  $T_{\text{мв}}$  определим как время, необходимое для спада  $P_t$  до уровня теплового шума  $P_{\text{ш}}$ , приведенного ко входу приемника. Приравнявая  $P_t$  к мощности шума  $P_{\text{ш}}$ , находим

$$T_{\text{мв}} = \frac{1}{4\delta} \ln \frac{P_{\text{имп}}}{P_{\text{ш}}}. \quad (2.70)$$

Величина  $P_{\text{ш}}$  зависит от ширины полосы пропускания приемного тракта. Полагая, что фильтрация сигнала производится RC-фильтром с постоянной времени, равной постоянной времени резонатора (т. е.  $RC = 1/2\delta$ ), из (2.43) находим

$$P_{\text{ш}} = \frac{U_{\text{ш}}^2}{R_0} = \frac{kT_{\text{в}}}{2RC} = kT_{\text{в}}\delta. \quad (2.71)$$

Импульсная мощность  $P_{\text{имп}}$  в конечном счете определяется свойствами вещества (т. е.  $T_2^*$ ) и добротностью резонатора. Из (2.56) и (2.57) можно найти

$$P_{\text{имп}} = 12,5 \frac{\pi\omega_0 V_{\text{эфф}}}{\gamma_e^2 T_2^{*2} Q_0} = 25 \frac{\pi\delta V_{\text{эфф}}}{\gamma_e^2 T_2^{*2}}. \quad (2.72)$$

Подставляя в (2.70)  $P_{\text{ш}}$  и  $P_{\text{имп}}$  из (2.71) и (2.72), находим

$$T_{\text{мв}} = \frac{1}{4\delta} \ln \frac{25\pi V_{\text{эфф}}}{\gamma_e^2 T_2^{*2} kT_{\text{в}}} \quad (2.73)$$

или

$$T_{\text{мв}} = \frac{Q_0}{2\omega_0} \ln \frac{25\pi V_{\text{эфф}}}{\gamma_e^2 T_2^{*2} kT_{\text{в}}}. \quad (2.73a)$$

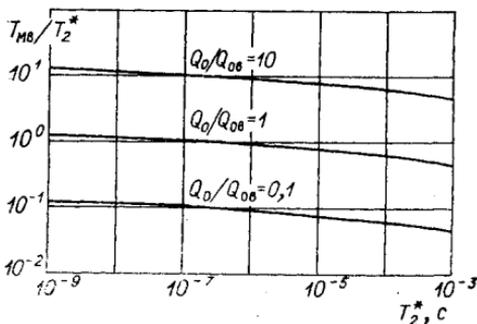


Рис. 2.9. Зависимость относительной величины «мертвого времени»  $T_{\text{мв}}/T_2^*$  от  $T_2^*$  и параметра  $Q_0/Q_{0\text{в}}$ .

Более наглядное представление о времени  $T_{\text{мв}}$  можно получить, если его величину относить к  $T_2^*$ , а  $Q_0$  — к  $Q_{0\text{в}}$ . В этом случае последнюю формулу с учетом (2.52) можно переписать следующим образом:

$$\frac{T_{\text{мв}}}{T_2^*} = 2,8 \times (2.74)$$

$$\times 10^{-2} \frac{Q_0}{Q_{0\text{в}}} \ln \frac{25\pi V_{\text{эфф}}}{\gamma_e^2 T_2^{*2} k T_{\text{в}}}$$

Результаты расчетов по этой формуле для спектрометра с  $V_{\text{эфф}} = 5 \text{ см}^3$  и  $T_{\text{в}} = 300\text{К}$  (в предположении, что мертвое время обусловлено только переходными процессами в резонаторе) приведены на рис. 2.9, из которого видно, что мертвое время может составлять величину, имеющую порядок  $T_2^*$ .

Заметное увеличение мертвого времени по сравнению с вычисленным выше может произойти при использовании в качестве СВЧ-источника импульсных магнетронов и усилительных клистронов, так как добротность колебательных контуров этих приборов сравнима с добротностью измерительного резонатора.

Мертвое время можно значительно сократить путем резкого снижения добротности измерительного резонатора в интервале времени между последним возбуждающим импульсом и сигналом ЭСЭ. Время  $T_{\text{мв}}$  можно уменьшить также, применяя в качестве измерительного резонатора бимодальный резонатор или широкополосную замедляющую структуру, например спираль.

## § 5. СПЕКТРОМЕТРЫ ЭСЭ

Здесь будут рассмотрены только спектрометры с временным разрешением не более  $10^{-6}$  с. Такого типа спектрометры нашли наиболее широкое применение в физико-химических исследованиях.

По-видимому, первым спектрометром с таким разрешением был прибор, разработанный в США Капланом, Брауном и Коуэном [1]. Сигнал ЭСЭ в нем возбуждается двухимпульсным методом. Возможно также наблюдение сигнала свободной прецессии. В качестве источника СВЧ-импульсов используются два перестраиваемых магнетрона, обеспечивающих пиковую мощность в измерительном резонаторе 200 Вт. Оба магнетрона

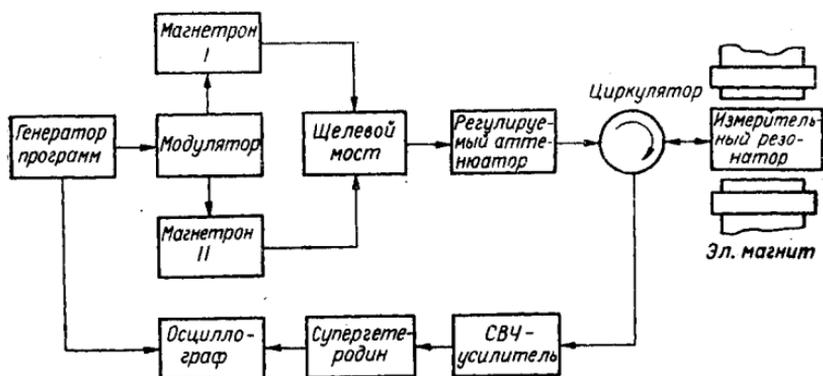


Рис. 2.10. Блок-схема спектрометра ЭСЭ, разработанного в ИХКиГ СО АН СССР [2].

настраиваются на частоту колебаний, равную частоте настройки резонатора. Каждый из магнетронов питается от своего модулятора. Такая схема позволяет со стандартными модуляторами, имеющими сравнительно большое время восстановления, получать очень малые интервалы между первым и вторым СВЧ-импульсами. Измерительный резонатор — отражательного типа с добротностью 500. Приемник — супергетеродин. Для защиты последнего применяются волноводные ферритовые выключатели. Кроме того, на время действия импульсов магнетронов усилитель промежуточной частоты приемника запирается стробирующими импульсами. Регистрация сигнала производится с экрана осциллографа.

Следующим по времени появления спектрометром ЭСЭ такого класса был прибор, разработанный в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР [2]. Блок-схема спектрометра дана на рис. 2.10. Спектрометр рассчитан на работу по двух- и трехимпульсному методу. СВЧ-источник состоит из двух магнетронов, обеспечивающих импульсную мощность в измерительном резонаторе до 3 кВт. Особенностью спектрометра является применение перед входом супергетеродинного СВЧ-приемника усилителя на ЛБВ с малым уровнем шума. Это дало возможность, с одной стороны, улучшить пороговую чувствительность, а с другой — не применять каких-либо дополнительных устройств для защиты приемника. Регистрация сигнала в спектрометре производилась с экрана осциллографа.

В дальнейшем спектрометр был коренным образом усовершенствован [3]. Блок-схема фактически нового прибора показана на рис. 2.11. В нем применен модулятор с малым временем восстановления, что дало возможность получать серии из двух или трех СВЧ-импульсов с достаточно малыми интервалами между ними при помощи одного магнетрона. В результате волноводная часть упростилась и при том же магнетроне в два раза повысилась пиковая мощность СВЧ колебаний,

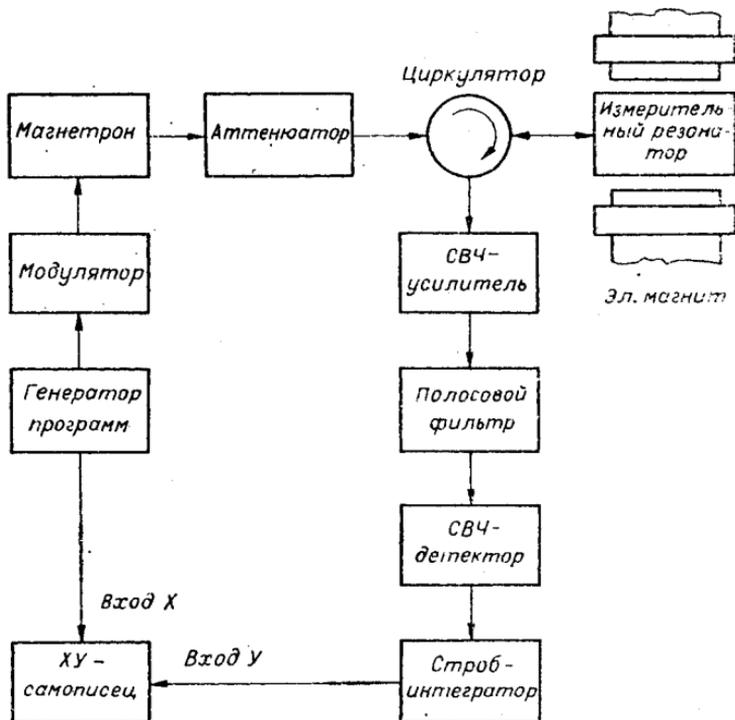


Рис. 2.11. Блок-схема усовершенствованного спектрометра ЭСЭ, разработанного в ИХКиГ СО АН СССР [3]. В этом варианте спектрометра используется накопление сигнала стробируемым интегратором, регистрация сигнала ЭСЭ производится двухкоординатным самописцем. В качестве СВЧ источника применен один импульсный магнетрон.

подводимых к измерительному резонатору. Супергетеродинный СВЧ-приемник из спектрометра исключен. Усиление сигнала ЭСЭ производится только с помощью ЛБВ (три каскада), к выходу которых через полосовой фильтр подключен СВЧ-детектор. Выходной сигнал последнего может контролироваться осциллографом или регистрироваться с помощью стробируемого интегратора двухкоординатным самописцем.

В схеме имеется специальный генератор программ. При двухимпульсном методе возбуждения ЭСЭ этот генератор вырабатывает фактически три импульса. Из них два первых запускают подмодулятор магнетрона, а третий является строб-импульсом интегратора. При регистрации огибающей ЭСЭ интервалы между этими тремя импульсами специальным устройством медленно автоматически изменяются. Совпадение строб-импульса с вершиной сигнала ЭСЭ обеспечивается точным равенством интервалов. Генератор программ выдает также постоянное напряжение, величина которого пропорциональна интервалам между импульсами. Это напряжение подводится

к входу X самописца. При трехимпульсном методе генератор программ выдает всего четыре импульса. Первые три из них идут на подмодулятор, а четвертый — на стробируемый интегратор. Интервалы между первым и вторым, а также третьим и четвертым импульсами равны друг другу и устанавливаются вручную. Интервал между вторым и третьим импульсами медленно автоматически изменяется. Напряжение, пропорциональное этому интервалу, подается на вход X самописца. На вход Y самописца при обеих программах работ подается напряжение, пропорциональное амплитуде сигнала ЭСЭ, с выхода стробируемого интегратора.

В спектрометре применяется отражательный резонатор с подстройкой по частоте и регулировкой добротности в пределах 200—600. Кроме огибающей спинового эха как функции интервала между возбуждающими импульсами спектрометр позволяет регистрировать на самописце огибающую как функцию магнитного поля, т. е. записывать спектры, аналогичные получаемым на стационарных спектрометрах.

Из других спектрометров ЭСЭ следует отметить приборы, разработанные Бруннером и Гентцшем в ГДР [14] и Крюгером в Италии [4]. Основу первого составляют СВЧ-генератор на одном магнетроне мощностью в 1 кВт, отражательный резонатор и супергетеродинный СВЧ-приемник. Регистрация сигнала производится на осциллографе.

В спектрометре Крюгера применяются два магнетрона, отражательный резонатор, супергетеродинный приемник и стробируемый интегратор. Регистрация сигнала производится на двухкоординатном самописце или осциллографе.

Во всех описанных спектрометрах используется некогерентное детектирование полезного сигнала, что является их основным недостатком. Блумбергом, Мимсом и Цукерманом в

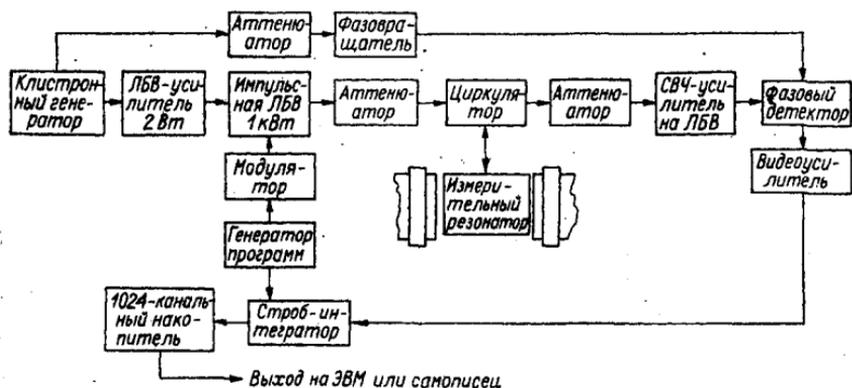


Рис. 2.12. Блок-схема спектрометра ЭСЭ с когерентными СВЧ-источником и детектором. Спектрометр разработан Блумбергом, Мимсом и Цукерманом [12].

США разработан спектрометр с когерентным СВЧ-источником и когерентным детектором сигнала ЭСЭ [12]. Блок-схема волноводной части спектрометра показана на рис. 2.12. Как видно из схемы, СВЧ-генератор состоит из работающего в непрерывном режиме клистрона и двух каскадно включенных ЛБВ. Импульсы СВЧ получаются путем модуляции последнего каскада ЛБВ. Приемник состоит из усилителя на ЛБВ и когерентного детектора, опорное напряжение на который через аттенюатор и фазовращатель подается с клистрона СВЧ-генератора. Выходное напряжение когерентного детектора усиливается видеусилителем и подается на стробируемый интегратор. К выходу последнего подключен цифровой многоканальный накопитель. С накопителя результат измерений может передаваться на центральное вычислительное устройство для фурье-преобразования огибающей сигнала ЭСЭ. Регистрация собственно огибающей ЭСЭ может производиться как с выхода интегратора, так и с накопителя. Спектрометр содержит генератор программ, который обеспечивает работу в двух- или трехимпульсном режиме.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан, Браун, Коуэн. Импульсный ЭПР-спектрометр трехсантиметрового диапазона.—«Приборы для научных исследований», 1961, т. 32, с. 13—19.
2. Семенов А. Г., Хмелинский В. Е. Релаксометр ЭПР в трехсантиметровом диапазоне длин волн.—«Приборы и техника эксперимента», 1967, т. 5, с. 197—199.
3. Хмелинский В. Е., Семенов А. Г. Релаксометр ЭПР Института химической кинетики и горения СО АН СССР.— В кн.: Свободнорадикальные состояния в химии. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 241—249.
4. Krüger G. J. Electron Spin Relaxation in Solutions of Organic Free Radicals.—«Adv. Mol. Relax. Processes», 1972, v. 3, p. 235—251.
5. Вайнштейн Л. А., Зубаков В. Д. Выделение сигналов на фоне случайных помех. М., «Сов. радио», 1960. 446 с.
6. Лезин Ю. С. Оптимальные фильтры и накопители импульсных сигналов. М., «Сов. радио». 1963. 319 с.
7. Бунимович В. И. Флуктуационные процессы в радиоприемных устройствах. М., «Сов. радио», 1957. 360 с.
8. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, «Наука», 1962, 240 с.
9. Мимс. Применение методов электронного спин-эхо в спектрометрии спинового резонанса.—«Приборы для научных исследований», 1965, № 10, с. 78—85.
10. Иццоки Я. С. Импульсные устройства. М., «Сов. радио», 1959. 727 с.
11. Allerhand A., Gutowsky H. S. Spin-Echo NMR Studies of Chemical Exchange. I. Some general Aspects.—«J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, p. 2115—2126.
12. Блумберг, Мимс, Цукерман. Спектроскопия огибающей электронного спинового эхо.—«Приборы для научных исследований», 1973, № 5, с. 10—1.
13. Альтман Дж. Л. Устройства сверхвысоких частот. М., «Мир», 1968. 487 с.
14. Brunner W., Gentzsch. Ein EPR-Spin-Echo-Spektrometer für das X-Band.—«Exp. Techn. Phys.», 1971, Bd. 19, S. 39—45.

## ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭСЭ ПРОЦЕССОВ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В экспериментах по ЭСЭ, как правило, объектом исследования являются магнитно-разбавленные системы, в которых концентрация парамагнитных частиц достаточно мала, т. е. не превышает величины  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. При более высоких концентрациях диполь-дипольное взаимодействие спинов вызывает очень быстрый спад сигналов ЭСЭ за времена менее  $10^{-7}$  с, что лежит на грани временной разрешающей способности современной аппаратуры ЭСЭ. Важнейшей особенностью магнитно-разбавленных твердых тел является то, что спиновое окружение может достаточно сильно изменяться при переходе от одного парамагнитного центра к другому. В результате этого физические параметры, определяющие релаксацию в такой системе, оказываются различными для разных спинов, а для описания поведения спиновой системы в целом становится необходимым корректный учет статистики пространственного расположения спинов в решетке.

При исследовании процессов, обусловленных спин-спиновыми взаимодействиями частиц в твердых телах, метод ЭСЭ призван сыграть важную роль. К настоящему времени с его помощью выяснены основные закономерности фазовой (поперечной) релаксации электронных спинов в магнитно-разбавленных твердых телах, изучены процессы спиновой диффузии и перекрестной релаксации в системе случайным образом расположенных парамагнитных центров. Детальное обсуждение этих вопросов и составляет основное содержание данной главы.

Вначале будут рассмотрены данные по спин-решеточной релаксации. Систематический и всесторонний анализ состояния теории и эксперимента по спин-решеточной релаксации парамагнитных центров, стабилизированных в твердых телах, содержится в фундаментальных монографиях Альтшулера и Козырева [1] и Абрагама и Блани [2]. Поэтому ниже будут суммированы результаты только тех работ, в которых для изучения спин-решеточной релаксации в том или ином варианте использовалась методика ЭСЭ. Основное внимание при этом уделено рассмотрению методических вопросов, так как процессы спектральной диффузии и неполное возбуждение спектров ЭПР СВЧ-импульсами, формирующими сигналы ЭСЭ, ослож-

няют прямые измерения кинетики спин-решеточной релаксации парамагнитных центров в твердых телах с помощью методики ЭСЭ.

## § 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Для изучения спин-решеточной релаксации парамагнитных частиц предложено несколько вариантов метода ЭСЭ. Информацию о процессе спин-решеточной релаксации можно получить путем анализа кинетики спада сигналов стимулированного или первичного ЭСЭ. Например, если динамическое поведение исследуемой спиновой системы можно описать в рамках модели  $T_1 - T_2$ , то амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ будет зависеть от интервала времени  $T$  между вторым и третьим формирующими эхо импульсами по закону  $v(2\tau + T) \sim \exp(-T/T_1)$ . Ясно, что в этом случае стимулированное ЭСЭ позволяет непосредственно измерять  $T_1$ . Такие измерения были выполнены для жидкостей, содержащих свободные радикалы. Эти результаты будут рассмотрены в гл. 4.

Для твердых тел провести прямые измерения времен спин-решеточной релаксации по кинетике спада сигналов стимулированного ЭСЭ в большинстве случаев не представляется возможным. Прежде всего, это связано с тем, что спектральная диффузия в значительной мере маскирует вклад спин-решеточной релаксации в кинетику спада сигналов стимулированного ЭСЭ. Кроме того, из-за частичного возбуждения спектра ЭПР на закономерности спада сигналов стимулированного ЭСЭ существенное влияние оказывают процессы передачи энергии от возбужденных спинов к невозбужденным.

Несмотря на эти ограничивающие обстоятельства, можно все же указать ряд конкретных ситуаций, когда по спаду сигналов ЭСЭ оказывается возможным определить или по крайней мере сделать оценки времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

В магнитно-разбавленных твердых телах диполь-дипольное взаимодействие между спинами модулируется случайными переворотами спинов. За счет такой модуляции возникает спектральная диффузия. Пары спинов могут менять свою взаимную ориентацию (процессы флип-флоп) либо переориентация отдельных спинов может происходить в результате спин-решеточной релаксации. В зависимости от того, какой из этих двух механизмов является доминирующим, спиновые системы принято разделять на два класса [3]. Если перевороты спинов происходят главным образом за счет спин-решеточной релаксации, то такие спиновые системы принято называть образцами типа  $T_1$ . Когда же наиболее эффективным оказывается механизм флип-флоп переворотов, спиновые системы относят к образцам типа  $T_2$ .

В образцах типа  $T_1$  путем детального исследования кинетики спада сигналов ЭСЭ при различных температурах и разных концентрациях спинов можно получить необходимые сведения о спин-решеточной релаксации. Теоретический анализ спада сигналов ЭСЭ, вызванного обсуждаемым механизмом спектральной диффузии, будет дан в следующих параграфах.

Так, например, в некоторых случаях спектральную диффузию в образцах типа  $T_1$  можно моделировать лоренц-марковским процессом [3]. Тогда спад сигнала стимулированного ЭСЭ в зависимости от интервала времени  $T$  описывается соотношением (1.96), которое с учетом  $\tau_c = 2T_1$ ,  $T < T_1$  принимает вид

$$v(2\tau + T) \cong v_0 \exp\left(-\frac{\Delta\omega_{1/2}}{T_1} \tau T - \frac{T}{T_1}\right). \quad (3.1)$$

Отсюда видно, что из анализа кинетики спада сигнала стимулированного ЭСЭ время  $T_1$  можно определить и в тех случаях, когда спад сигнала в основном определяется спектральной диффузией, а не непосредственно спин-решеточной релаксацией. Более того, в образцах типа  $T_1$  сведения о спин-решеточной релаксации содержатся также в кинетике спада сигнала первичного ЭСЭ. Действительно, согласно (1.97), для лоренц-марковского процесса спектральной диффузии спад сигнала первичного ЭСЭ описывается зависимостью

$$v(2\tau) \cong v_0 \exp\left(-\frac{\Delta\omega_{1/2}}{T_1} \tau^2\right), \quad (3.2)$$

и, если известна величина дипольного уширения линий  $\Delta\omega_{1/2}$ , то из экспериментальных данных по кинетике спада можно оценить время спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Такой способ оценки  $T_1$  из анализа вклада спектральной диффузии в спад сигналов ЭСЭ был использован в [4 — 6]. В [4] получена оценка  $T_1$  ряда парамагнитных ионов (см. табл. 3.1). Найденные времена спин-решеточной релаксации ионов в замороженных растворах хорошо согласуются с данными, полученными с помощью метода ЯМР в жидкости по уширению линии протонного резонанса.

В работах [6, 7] был проанализирован вклад ионов  $\text{SO}_4^-$  в спад сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода, стабилизированных в замороженных водных растворах серной кислоты. Ионы  $\text{SO}_4^-$  вызывают фазовую релаксацию атомов водорода по механизму спектральной диффузии. Случайная модуляция диполь-дипольного взаимодействия атомов H с ионами  $\text{SO}_4^-$  происходит за счет переворотов спинов  $\text{SO}_4^-$ . Анализ данных, полученных при 4,2 и 77K, позволил установить, что система спинов  $\text{SO}_4^-$

является образцом типа  $T_1$  и что при 77K ионы  $\text{SO}_4^-$  характеризуются временем спин-решеточной релаксации  $T_1 \sim 10^{-5}$  с.

При достаточно больших временах  $T$  кинетика спада сигнала стимулированного ЭСЭ перестает зависеть от процесса спектральной диффузии и асимптотика зависимости амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ от  $T$  определяется только спин-решеточной релаксацией. Например, для лоренц-марковского процесса спектральной диффузии спад сигнала стимулированного ЭСЭ описывается выражением (1.96), асимптотика которого при  $T > \tau_c$  принимает вид

$$v(2\tau + T) \cong v(2\tau) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right). \quad (3.3)$$

При фиксированном  $\tau$  кинетика спада сигнала стимулированного ЭСЭ в этих условиях определяется только временем  $T_1$ . Этим общим свойством проявления спектральной диффузии в кинетике спада сигнала стимулированного ЭСЭ можно воспользоваться для прямого исследования спин-решеточной релаксации с помощью метода стимулированного ЭСЭ. Заметим, однако, что в области больших значений интервала времени  $T$  амплитуда сигнала ЭСЭ сравнительно мала, и поэтому чувствительность прибора может оказаться недостаточной для выявления закона спада сигнала эха.

Таким образом, из детального анализа кинетики спада сигналов ЭСЭ в принципе можно получить информацию о спин-решеточной релаксации. Но, учитывая трудности реализации этого пути, для изучения продольной релаксации были предложены такие варианты эксперимента, в которых кинетика спада сигналов ЭСЭ не анализируется, а сам сигнал спинового эха служит только для детектирования неравновесной намагниченности.

Амплитуда  $V$  сигналов спинового эха пропорциональна произведению двух величин: значения продольной компоненты намагниченности  $M_z(t_0)$  к моменту действия первого из импульсов, формирующих сигнал эха, и множителя  $V(t, t_0)$ , который описывает кинетику спада сигнала ЭСЭ в результате поперечной и продольной релаксации в интервале времени  $(t_0, t)$  от первого импульса, формирующего сигнал эха, до момента наблюдения эха:

$$v(t|t_0) \sim M_z(t_0)v(t, t_0). \quad (3.4)$$

Если спиновая система находится в состоянии термодинамического равновесия, то  $M_z(t_0) = M_0$ . Сведения о парамагнитной релаксации в этом случае можно получить только из анализа кинетики спада сигналов ЭСЭ  $v(t, t_0)$  при увеличении интервалов времени между импульсами, формирующими сиг-

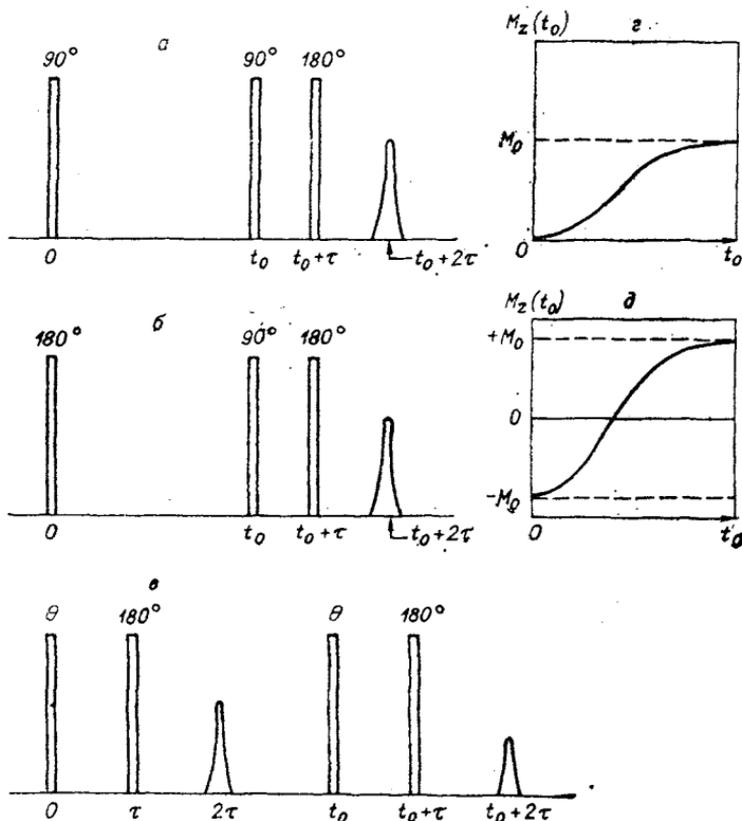


Рис. 3.1. Варианты метода ЭСЭ для измерения времени спин-решеточной релаксации (а, б, в); г, д — изменение во времени продольной намагниченности  $M_z$  для вариантов а и б. Во всех случаях  $\tau = \text{const}$ ,  $t_0$  изменяется.

нал эха. Если же спиновая система в начальный момент времени выведена из равновесия внешним воздействием и  $M_z(t_0) \neq M_0$ , то непосредственное изучение спин-решеточной релаксации можно осуществить, измеряя амплитуду сигнала ЭСЭ при разных значениях продольной намагниченности  $M_z(t_0)$ , поддерживая в процессе эксперимента величину  $\nu(t, t_0)$  постоянной. Такой метод измерения спин-решеточной релаксации был использован в ряде работ [8—18].

Коуэн, Каплан и Браун [8, 9] предложили следующую трехимпульсную методику для измерения спин-решеточной релаксации (рис. 3.1, а). В моменты времени 0,  $t_0$ ,  $t_0 + \tau$  подаются  $90^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -ные импульсы. Если СВЧ-импульс осуществляет полное возбуждение всего спектра ЭПР, то после первого  $90^\circ$ -ного импульса продольная намагниченность обращается в нуль. К моменту действия второго импульса она

восстанавливается в результате спин-решеточной релаксации. Восстановление продольной намагниченности регистрируется по зависимости от  $t_0$  амплитуды сигнала эха в моменты  $2\tau + t_0$  при фиксированном значении  $\tau$ . Таким методом в [8, 9] была изучена, например, спин-решеточная релаксация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в смешанном нитрате лантана и магния при гелиевых температурах. Однако следует отметить, что в этих экспериментах СВЧ-импульсы осуществляли неполное возбуждение спектров ЭПР, которые в изученных образцах имели неоднородное уширение от 2 до 20 Э. Поэтому в процессе восстановления равновесной намагниченности после первого  $90^\circ$ -ного импульса существенную роль могла играть передача энергии спинам, не возбужденным СВЧ-импульсами. В табл. 3.1 приведены также данные, полученные этим методом, для других ионов и радикалов.

В дальнейшем Дальтоном, Квирэмом и Коуэном [73, 74] этим методом были измерены времена спин-решеточной релаксации большой серии радикалов, стабилизированных в облученных органических кристаллах. Было показано, что, за исключением фторсодержащих радикалов, скорость спин-решеточной релаксации не зависит от ориентации кристалла. На основании анализа температурной и угловой зависимостей времен спин-решеточной релаксации было высказано предположение, что в изученных радикалах основным механизмом спин-решеточной релаксации является модуляция спин-орбитального взаимодействия колебаниями решетки.

Весьма близкая постановка эксперимента по измерению спин-решеточной релаксации была предложена Брауном [10], а также в [11]. В начальный момент подается  $180^\circ$ -ный СВЧ-импульс, который обращает знак продольной намагниченности  $M_0$ . Последующее восстановление продольной намагниченности детектируется с помощью сигнала первичного ЭСЭ (см. рис. 3.1, б). Таким способом Брауном была измерена кинетика спин-решеточной релаксации катион-радикалов антрацена и полностью дейтерированного антрацена, стабилизированных в стеклообразных матрицах при 27 и 77К. Автор отмечает, что в этих системах кинетика спин-решеточной релаксации не описывается простой экспоненциальной зависимостью. Это может указывать на наличие набора времен  $T_1$  для радикалов, случайным образом ориентированных и стабилизированных в матрице.

Роуэн и Сандерс [12] предложили четырехимпульсный вариант измерения спин-решеточной релаксации (см. рис. 3.1, в). В моменты времени 0,  $\tau$  и  $t$ ,  $t_0 + \tau$  подаются пары импульсов ( $0, 180^\circ$ ), которые формируют сигналы первичного ЭСЭ в моменты времени  $2\tau$  и  $t_0 + 2t$ . Если спектр ЭПР возбуждается полностью и кинетика восстановления  $M_z(t_0)$  описывается экспоненциальной функцией  $\exp(-t_0/T_1)$ , то амплитуды сиг-

налов эха в моменты времени  $2\tau$  и  $2\tau + t_0$  связаны соотношением

$$1 - \frac{v(2\tau + t_0)}{v(2\tau)} = (1 - \cos \theta) \exp\left(-\frac{t_0}{T_1}\right). \quad (3.5)$$

Этим методом была изучена [12] спин-решеточная релаксация ионов  $V^{4+}$  в рутиле ( $TiO_2$ ) в интервале  $1,3 \div 4,2$  К. Оказалось, что кинетика спин-решеточной релаксации в этой системе не описывается одним временем релаксации. Авторы аппроксимировали свои результаты следующим образом:

$$1 - \frac{v(2\tau + t_0)}{v(2\tau)} = (1 - \cos \theta) \left[ a' \cdot \exp\left(-\frac{t_0}{T_{1a}}\right) + b' \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{t_0}{T_{1b}}\right) \right],$$

где экспериментально определенные величины равны:  $a' = 0,4 \pm 0,1$ ;  $b' = 0,5 \pm 0,1$ ;  $T_{1a} = 0,1 \pm 0,02$  с;  $T_{1b} = 0,67 \pm 0,02$  с. Отметим, однако, что полученные ими результаты достаточно хорошо описываются также одной экспоненциальной функцией

$$1 - \frac{v(2\tau + t_0)}{v(2\tau)} = (1 - \cos \theta) \exp(-a \sqrt{t_0}),$$

где  $a = 2,1 \text{ с}^{-1/2}$  (рис. 3.2).

Рассмотренные методы измерения спин-решеточной релаксации [8–12] по существу совпадают с методом последовательных серий, в котором исследуется зависимость амплитуды сигнала ЭСЭ от частоты повторения серии импульсов, формирующих эхо. Если, например, процесс восстановления продольной намагниченности описывается одним временем релаксации  $T_1$ , то амплитуда сигнала эха должна зависеть от периода  $t_0$  повторения серии импульсов по закону (1.35), (1.36):

$$v = v_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t_0}{T_1}\right) \right). \quad (3.6)$$

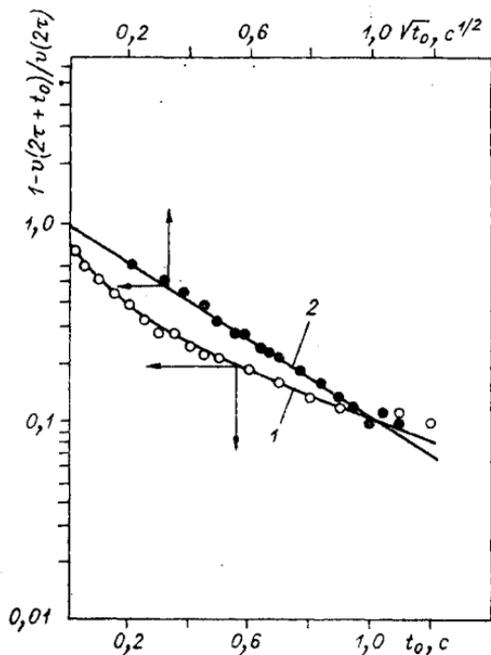


Рис. 3.2. Кинетика спин-решеточной релаксации ионов  $V^{4+}$  в рутиле [12]. 1 — полулогарифмическая анаморфоза, соответствующая сумме двух экспонент [12]; 2 — то же, для экспоненциальной кинетики  $\exp(-a \sqrt{t_0})$ .

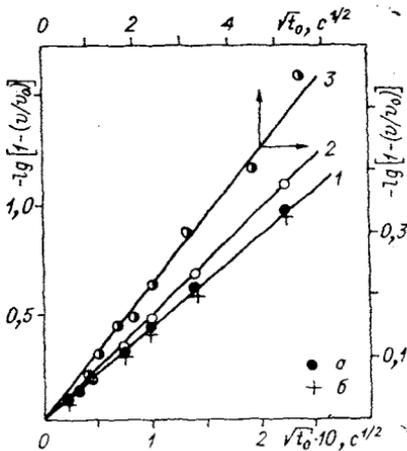


Рис. 3.3. Кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода, стабилизированных в кварце и серной кислоте.

1а — кварц, концентрация водорода  $C_H = 0,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ; 1б —  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $C_H = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 77К; 2 —  $\text{D}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $C_H < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 77К; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $C_H < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , 4,2К.

стимулированного эха зависит от времени между сериями импульсов, формирующих эхо, по закону

$$v = v_0(1 - \exp(-a\sqrt{t_0})). \quad (3.7)$$

На рис. 3.3 представлена зависимость  $\lg[(1 - v/v_0)]$  от  $t_0^{1/2}$  для изученных систем при достаточно низких концентрациях атомов водорода. В пределах погрешности эксперимента данные хорошо ложатся на зависимость (3.7). Величина  $a$  оказалась практически одинаковой для обеих систем —  $10 \text{ с}^{-1/2}$  при 77К [17]. При замораживании водных растворов серной кислоты до температуры жидкого гелия при концентрации атомов водорода менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  кинетика восстановления сигналов эха описывается также зависимостью типа (3.7), но скорость релаксации меньше, чем при 77К. При 4,2К  $a = 0,14 \text{ с}^{-1/2}$  [7].

Кинетика восстановления продольной намагниченности вида (3.7) показывает, что имеет место распределение спинов по их временам спин-решеточной релаксации. Плотность этого распределения задается функцией

$$\varphi(T_1) dT_1 = \frac{adT_1}{2\sqrt{\pi T_1}} \exp\left(-\frac{a^2}{4} T_1\right). \quad (3.8)$$

Методом последовательных серий была изучена спин-решеточная релаксация E'-центров в кристаллическом кварце при 4,2 и 300К [13], ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{CaWO}_4$  при температурах 1,5 ÷ 15К [14], ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{CaWO}_4$  в интервале температур 1,6 ÷ 4,2К [15], ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в решетке рутила при 4,2К [16].

В работах [7, 17, 18] было проведено детальное исследование спин-решеточной релаксации атомов водорода, стабилизированных в аморфном кварце при 77К и в замороженных водных растворах серной кислоты при 2,4 и 77К. При достаточно низких концентрациях атомов водорода амплитуда сигнала

Действительно, усредненная по ансамблю спинов с разными  $T_1$

кинетика спин-решеточной релаксации  $M_z(t) \sim \int e^{-\frac{t}{T_1}} \varphi(T_1) dT_1$  для распределения (3.8) дает  $M_z(t) \sim e^{-a\sqrt{t}}$ . При этом наиболее вероятное значение времени спин-решеточной релаксации, соответствующее максимуму  $\varphi(T_1)$ , равно

$$(T_1)_{\max} = \frac{2}{a^2}. \quad (3.9)$$

Кинетика релаксации типа (3.7) может быть в принципе вызвана либо релаксацией на неконтролируемых парамагнитных примесях, либо разбросом собственных времен  $T_1$  атомов водорода. Поскольку, как оказалось, дополнительная очистка исходных реактивов и откачка растворенного кислорода не влияют на релаксацию атомов водорода, то можно отдать предпочтение второй причине. В связи с этим отметим, что при интерпретации данных о спин-решеточной релаксации атомов водорода, стабилизированных в плавленном кварце, в [19] также было введено предположение о наличии набора  $T_1$  у атомов водорода, связанного с разбросом параметров мест их стабилизации. Масштаб времени спин-решеточной релаксации атомов водорода в разных матрицах при 77К и концентрации водорода  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$  оказывается одинаковым. Довольно неожиданным является совпадение функций распределения времен  $T_1$  для изученных систем. Это связано, по-видимому, с тем, что места стабилизации атомов водорода в изученных матрицах имеют примерно одинаковую структуру. В исследованных системах компоненты спектра ЭПР достаточно узкие ( $< 3$  Э), и СВЧ-импульсы осуществляют полное возбуждение одной из компонент спектра. Согласно экспериментальным данным кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода не зависит от их концентрации. Это обстоятельство исключает возможность неэкспоненциального восстановления намагниченности типа (3.7) за счет передачи возбуждения между компонентами СТС атомов водорода.

При  $\gamma$ -облучении растворов серной кислоты кроме атомов Н образуются и стабилизируются также ион-радикалы  $SO_4^-$ . Концентрация  $SO_4^-$  изменялась в зависимости от поглощенной дозы в пределах от  $2,5 \cdot 10^{17}$  до  $9 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Известно [13], что при  $\gamma$ -облучении кварца образуются  $E'$ -центры, дающие сигнал ЭПР на  $g = 2,0013$ . Во всех опытах концентрация этих центров была  $\leq 3,5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ .

Присутствие  $SO_4^-$  может в принципе оказать влияние на спин-решеточную релаксацию атома водорода. Для выяснения этого влияния был проделан следующий опыт. Содержащие

малую добавку  $\text{H}_2\text{O}$  замороженные растворы  $\text{D}_2\text{SO}_4 + \text{D}_2\text{O}$  облучали различными дозами. Таким путем были приготовлены образцы с достаточно низкой концентрацией атомов водорода ( $C_{\text{H}} < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и с различными концентрациями  $\text{SO}_4^-$  ( $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \leq C_{\text{H}} \leq 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). При низких концентрациях  $\text{SO}_4^-$  кинетика релаксации атомов водорода совпадает с данными, приведенными на рис. 3.3 (кривая 1). При концентрации  $\text{SO}_4^-$ , равной  $9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , обнаруживается, незначительное влияние  $\text{SO}_4^-$  на скорость релаксации атомов водорода (см. рис. 3.3, кривая 2).

Суммарная концентрация  $E'$ -центров в кварце не превышала величины  $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а время их спин-решеточной релаксации, по данным [13], составляет примерно  $10^{-3}$  с. Поэтому их влияние на релаксацию водорода должно быть еще менее эффективным, чем влияние иона  $\text{SO}_4^-$ , который имеет более короткое время спин-решеточной релаксации ( $\sim 10^{-5}$  с).

Описанные выше методы измерения спин-решеточной релаксации по восстановлению амплитуды сигнала ЭСЭ аналогичны методу, основанному на изучении поведения сигнала поглощения ЭПР после импульсного насыщения. Отличие заключается только в способе регистрации изменения намагниченности системы. Общим недостатком всех этих методов является то, что они позволяют непосредственно измерять кинетику спин-решеточной релаксации, вообще говоря, только в условиях полного возбуждения спектра ЭПР СВЧ-импульсами. При частичном возбуждении восстановление продольной намагниченности происходит не только за счет спин-решеточной релаксации, но и в результате перераспределения возбуждения в спиновой системе. В принципе, здесь возникают те же самые трудности, с которыми сталкиваются при изучении спин-решеточной релаксации по восстановлению стационарного спектра поглощения ЭПР после импульсного «выжигания дырки» в спектре [20].

В системах с сильно неоднородно-уширенными спектрами ЭПР СВЧ-импульсы возбуждают только часть спинов. Применительно к таким системам предпочтение следует отдать методу, в котором в начальный момент достигается инверсия продольной намагниченности в результате адиабатического быстрого прохождения спектра [10, 21]. Таким способом Мимс и Кил [21] измерили времена спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в решетке вольфрамата кальция в интервале температур  $1,4 \div 9 \text{ К}$ , а Браун [10] изучил спин-решеточную релаксацию катион-радикалов антрацена.

Результаты по исследованию спин-решеточной релаксации с использованием методики ЭСЭ суммированы в табл. 3.1.

Данные о временах спин-решеточной релаксации, полученные методом ЭСЭ

Изученная система	Концентрация спинов, см <sup>-3</sup>	Температура, К	Времена спин-решеточной релаксации, T <sub>1</sub> (с) или параметр α(с <sup>-1/2</sup> )	Ссылка	Условия и результаты изучения кинетики спин-решеточной релаксации
1	2	3	4	5	6
Mn <sup>2+</sup> в СаСО <sub>3</sub>	2·10 <sup>18</sup>	7,7	2·10 <sup>-5</sup>		
	2·10 <sup>18</sup>	4,2	3·10 <sup>-3</sup>		
Ce <sup>3+</sup> в La <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6·10 <sup>18</sup>	1,5	4·10 <sup>-2</sup>		
	6·10 <sup>18</sup>	4,2	9·10 <sup>-7</sup>		
Cr <sup>3+</sup> в K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>	3·10 <sup>18</sup>	4,2	6·10 <sup>-3</sup>	[8,9]	А, Д, З, М
	10 <sup>19</sup>	77	10 <sup>-3</sup>		
Радикал ДФПГ	3·10 <sup>21</sup>	273	4·10 <sup>-8</sup>		
	10 <sup>18</sup>	77	10 <sup>-2</sup>		
Радикал фенлаллил	10 <sup>18</sup>	300	5·10 <sup>-6</sup>		
	10 <sup>19</sup>	77	10 <sup>-3</sup>		
	10 <sup>19</sup>	300	5·10 <sup>-6</sup>		

1	2	3	4	5	6
Ce <sup>3+</sup> Nd <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> в решетке CaWO <sub>4</sub>	~10 <sup>15</sup>	4,2	2,2·10	[21]	Изучена температурная зависимость T <sub>1</sub> в области 1,8÷9К; Б, И, К
	~10 <sup>15</sup>	4,2	5·10 <sup>-2</sup>		
	~10 <sup>15</sup>	4,2	1,1·10 <sup>-2</sup>		
Cr <sup>3+</sup> Sm <sup>3+</sup> в решетке CaWO <sub>4</sub> Cr <sup>3+</sup> в решетке TiO <sub>2</sub>	0,5%	1,5÷15	5·10 <sup>-4</sup> ÷5·10 <sup>-6</sup>	[14]	А, Ж, К
	0,5%	1,6÷4,2	1,6·10 <sup>-1</sup> —5·10 <sup>-4</sup>	[15]	
		4,2	10 <sup>-3</sup>	[16]	
V <sup>4+</sup> в решетке TiO <sub>2</sub>	0,05%	1,3÷4,2	0,4; 0,67 (a=2,1)	[12]	В, Д, Л
Cu <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup>	6·10 <sup>17</sup> ÷ ÷6·10 <sup>19</sup>	77	~10 <sup>-8</sup>	[4]	А, К; анализ влияния ионов на релаксацию атомов Н
			~10 <sup>-8</sup>		
			~10 <sup>-8</sup>		
			~10 <sup>-8</sup>		
			2·10 <sup>-11</sup>		
	10 <sup>-12</sup>				

Co <sup>2+</sup> в растворах H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
E'-центры в кварце	3·10 <sup>16</sup>	4,2	10 <sup>-12</sup>	[13]	Г, Е, Ж, К	
		77	10 <sup>-2</sup>			
		300	2·10 <sup>-4</sup>			
Катгон-радикал антрацена	6·10 <sup>17</sup>	77	~ 3·10 <sup>-2</sup>	[10]	А, Ж, К, К+И	
Н в кварце	<10 <sup>17</sup>	77	a=10	[17]	В, Ж, З	
	<10 <sup>16</sup>	4,2	a=0,14	[7]		
	<10 <sup>18</sup>	77	a=10	[17]		
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> в растворах H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<10 <sup>19</sup>	77	~10 <sup>-5</sup>	[7]		

Примечание. А — кинетика спин-решеточной релаксации не анализировалась; Б — кинетика спин-решеточной релаксации типа  $\exp(-t/T_1)$ ; В — кинетика спин-решеточной релаксации типа  $\exp(-a\sqrt{t})$ ; Г — изучен спад в  $\epsilon$  раз; Д — частичное возбуждение спектра; Е — полное возбуждение спектра; Ж — метод последовательных серий; З — стимулированное эхо, И — инверсия намагниченности; К — первичное эхо; Л — четыре импульса  $\theta, 180^\circ, \theta, 180^\circ$ ; М — три импульса  $90, 90, 180^\circ$ .

## § 2. ПЕРЕНОС СПИНОВОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

В результате термического возбуждения или действия СВЧ-полей часть спинов оказывается на возбужденном уровне. Между двумя спинами, один из которых находится на возбужденном уровне (например, когда спин электрона ориентирован по полю), а другой — в основном состоянии (ориентирован против поля), возможен обмен энергией. Процесс передачи зеемановской энергии от одной парамагнитной частицы ( $S_A$ ) другой ( $S_B$ ) можно представить с помощью диаграммы уровней спинов  $S_A$  и  $S_B$  (рис. 3.4). Таким образом, элементарный акт передачи зеемановской энергии по сути дела представляет собою взаимный переворот спинов  $S_A$  и  $S_B$ , так называемый флип-флоп переход спинов. Передача спинового возбуждения от одного парамагнитного центра к другому может осуществляться в результате взаимных переворотов как двух, так и большего числа спинов.

В магнитно-разбавленных твердых телах с фиксированными в решетке магнитными центрами передача энергии от одних спинов другим осуществляется, как правило, за счет дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия между ними. Обменное взаимодействие между парамагнитными центрами, которые образуют кластеры (пары, тройки и т. д.), может привести к тому, что эти кластеры станут играть роль мест стока энергии спиновой системы в решетку. Но и в этой ситуации передача энергии к местам стока будет осуществляться за счет диполь-дипольного взаимодействия между спинами [22, 23].

Явления, в основе которых лежит передача энергии между спинами, достаточно широко распространены в магнитной радиоспектроскопии. Одним из примеров может служить импульсное насыщение неоднородно-уширенного спектра ЭПР. СВЧ-импульс насыщает только часть спинов, искажая спектр вблизи  $\omega$ -несущей частоты импульсов, наблюдается так называемое «выжигание дырки» [20].

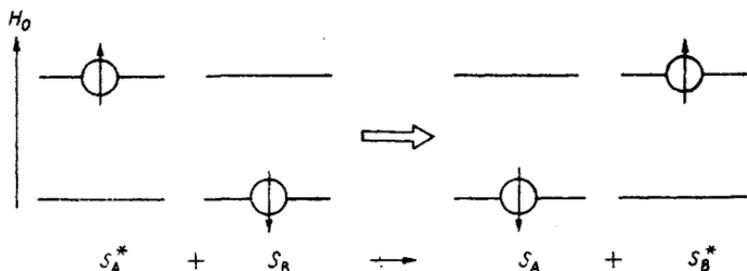


Рис. 3.4. Схема резонансной передачи спинового возбуждения.

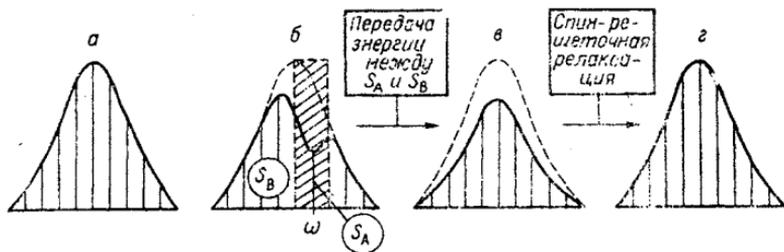


Рис. 3.5. Импульсное насыщение неоднородно-уширенной линии. а — исходный спектр; б — импульсное насыщение спинов  $S_A$ ; в — установление равновесия между  $S_A$  и  $S_B$ ; з — восстановление исходного равновесного спектра.

Если обмен энергией между насыщенными СВЧ-импульсом спинами и остальными происходит быстрее, чем спин-решеточная релаксация, то восстановление равновесного спектра идет в два этапа: сначала «дырка» расплывается по всему неоднородно-уширенному спектру и только после этого наблюдается медленное восстановление всего спектра в результате спин-решеточной релаксации (рис. 3.5).

Другим важным результатом передачи энергии между спинами является миграция спинового возбуждения — процесс спиновой диффузии. Можно отметить следующие явления, непосредственно связанные со спиновой диффузией. Если часть спинов находится в лучшем контакте с решеткой, чем остальные спины, то процесс спиновой диффузии ускоряет спин-решеточную релаксацию спинов, сравнительно слабо связанных с решеткой.

В процессе спиновой диффузии ориентация электронного спина некоторого выделенного центра случайным образом изменяется. Вследствие этого изменяется и сдвиг резонансных частот электронных спинов, вызванный диполь-дипольным взаимодействием между ними. Это в свою очередь приводит к спектральной диффузии в спиновой системе (спектральная диффузия в образах типа  $T_2$  [3]).

Спиновая диффузия в системе электронных спинов может существенным образом проявиться в динамике ядерных спинов. Перевороты электронных спинов в ходе спиновой диффузии случайным образом модулируют электронно-ядерное взаимодействие, и локальные магнитные поля, создаваемые электронами в месте нахождения ядер, флуктуируют. Эти флуктуации магнитного поля вызывают перевероты ядерных спинов. Такой обмен энергией между резервуаром диполь-дипольного взаимодействия электронных спинов и ядерной зеемановской системой приводит в конечном итоге к выравниванию температур электронного диполь-дипольного резервуара ( $T_{SS}$ ) и ядерной зеемановской системы  $T_{Zn}$  [24]. Возникает канал спин-решеточной релаксации ядер за счет передачи энергии диполь-диполь-

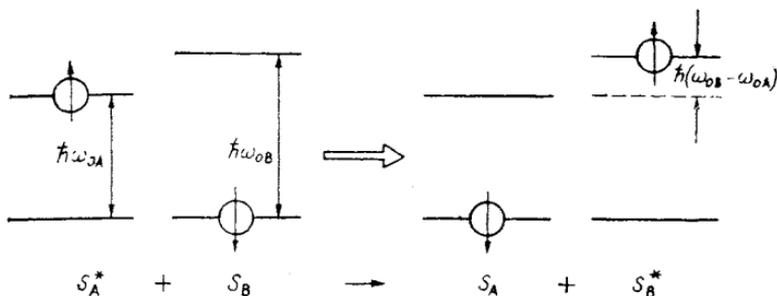


Рис. 3.6. Схема нерезонансной передачи спинового возбуждения.

ному резервуару электронных спинов [24]. Такое выравнивание температур  $T_{SS}$  и  $T_{Zn}$  ведет к поляризации ядер, если удастся искусственно приготовить спиновую систему в состоянии с высоким взаимным упорядочением электронных спинов и соответственно низкой температурой  $T_{SS}$ .

Результаты экспериментов показывают (например, [25, 26]), что в реальных системах происходит передача энергии между спинами с существенно разными зеемановскими частотами. При переносе энергии между двумя нерезонансными спинами возникает вопрос о том, как компенсируется разность зеемановских энергий  $\hbar(\omega_{0A} - \omega_{0B})$  (рис. 3.6). Изменение зеемановской энергии спинов в результате их переворота может компенсироваться либо энергией фононов, либо энергией диполь-дипольного взаимодействия спинов. Если это изменение зеемановской энергии компенсируется резервуаром диполь-дипольного взаимодействия, то такой процесс называется перекрестной релаксацией. Характерное время перекрестной релаксации принято обозначать через  $T_{1p}$ , [27].

Рассмотрим некоторые возможные пути исследования процесса переноса спинового возбуждения или измерения скоростей элементарных актов передачи возбуждения с помощью метода ЭСЭ.

Перенос спинового возбуждения от спинов типа А, которые возбуждаются СВЧ-импульсами и участвуют в формировании сигнала ЭСЭ, к невозбужденным спинам типа В уменьшает число спинов, участвующих в формировании сигнала эха, и тем самым вызывает спад сигнала ЭСЭ. В этом случае передача энергии является как бы дополнительным механизмом спин-решеточной релаксации спинов типа А и проявляется в спаде сигналов ЭСЭ так же, как и процесс их спин-решеточной релаксации. Поэтому для определения скорости передачи энергии от спинов А к спинам В можно применять те же методы, которые были рассмотрены в предыдущем параграфе в связи с обсуждением спин-решеточной релаксации.

Скорость флип-флоп переворотов в процессе спиновой диффузии можно определить и другими методами. Необходимую

информацию о спиновой диффузии удается получить из анализа вклада спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$  в спад сигналов ЭСЭ (см. например, [7]). Другой возможный путь основан на исследовании кинетики спин-решеточной релаксации в условиях, когда имеется разброс спинов по временам  $T_1$  и сток энергии к парамагнитным центрам, которые находятся в хорошем контакте с решеткой. При низких концентрациях, когда скорость установления равновесия в спиновой системе мала по сравнению со скоростью передачи энергии от спинов к решетке, каждый спин отдает свою энергию решетке со своей характерной скоростью. В этой ситуации кинетика спин-решеточной релаксации описывается не простой экспонентой, а дается более сложным выражением:

$$M_z(t) - M_0 = M_0 \int dT_1 \cdot \varphi(T_1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (3.10)$$

где  $\varphi(T_1)dT_1$  — статистический вес спинов, время спин-решеточной релаксации которых попадает в интервал  $(T_1, T_1 + dT_1)$ .

С ростом концентрации спинов скорость флип-флоп переверотов увеличивается и, начиная с некоторой концентрации, спиновая система ведет себя как единый резервуар, который отдает свою энергию решетке с некоторым характерным средним временем  $(T_1)_{\text{эфф}}$ . Таким образом, анализируя кинетику спин-решеточной релаксации спинов при разных концентрациях, в принципе можно установить наличие процессов передачи спинового возбуждения и оценить скорость флип-флоп переверотов спинов.

Этим методом можно воспользоваться и тогда, когда исследуемые парамагнитные центры имеют одинаковые времена собственной спин-решеточной релаксации, если тем или иным способом удастся искусственно создать распределение спинов по их временам спин-решеточной релаксации. Разброс времен  $T_1$  спинов может быть создан, например, добавлением примесных центров — акцепторов возбуждения [48] или путем повышения концентрации спинов до таких значений, когда двойки или тройки близко расположенных спинов начинают играть важную роль в качестве мест стока спиновой энергии в решетку [22, 23].

Используя отмеченные выше возможности метода ЭСЭ, была исследована передача зеемановской энергии спинов парамагнитным частицам, которые характеризуются достаточно короткими временами парамагнитной релаксации. Для ряда систем была определена характерная скорость спиновой диффузии. Ниже дается подробное обсуждение результатов в этой области.

## 2.1. Передача энергии парамагнитным центрам с короткими временами релаксации

Обмен энергией достаточно часто идет между частицами, обладающими разными временами спин-решеточной и фазовой релаксации. Например, одним из важнейших механизмов спин-решеточной релаксации ядер в твердых телах является релаксация на парамагнитных примесных центрах, для которых времена  $T_1$  и  $T_2$  значительно более короткие, чем для ядерных спинов [28]. Аналогичный механизм спин-решеточной релаксации может реализоваться и применительно к электронным спинам.

Механизм спин-решеточной релаксации, связанный с передачей зеемановской энергии спинов-доноров  $S_D$  на спины-акцепторы  $S_A$  с короткими временами парамагнитной релаксации, можно представить с помощью схемы, приведенной на рис. 3.7. Зеемановская энергия спинов  $S_D$  передается спинам  $S_A$ . Повышение температуры спиновой системы  $S_A$  не существенно, если концентрация ( $a$  значит и теплоемкость) системы  $S_A$  сравнительно велика, или же, если спины  $S_A$  находятся в таком эффективном контакте с решеткой, что образуют с ней единый резервуар с большой теплоемкостью. Для этого должно выполняться соотношение

$$T_{1A}^{-1} \gg W_{DA}, \quad (3.14)$$

где  $W_{DA}$  — скорость передачи зеемановской энергии от  $S_D$  к  $S_A$ .

Таким образом, в условиях, когда дополнительным разогревом спиновой системы  $S_A$  за счет передачи энергии от  $S_D$  можно пренебречь, скорость спин-решеточной релаксации спинов  $S_D$  будет определяться только скоростью  $W_{DA}$ :

$$T_{1D}^{-1} = 2W_{DA}. \quad (3.12)$$

Передача зеемановской энергии доноров на спины-акцепторы играет существенную роль в процессе спин-решеточной релаксации  $S_D$  только тогда, когда спины-доноры достаточно слабо связаны с решеткой и перенос энергии  $S_D \rightarrow S_A$  может успешно конкурировать с непосредственной передачей энергии спинов-доноров в решетку. Поэтому мы обсудим передачу энергии  $S_D \rightarrow S_A$  в такой ситуации, когда можно пре-

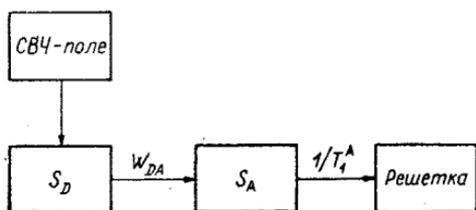


Рис. 3.7. Передача зеемановской энергии между дозорами и акцепторами.

небольшое спин-решеточным взаимодействием для спинов  $S_D$ .

Сначала рассмотрим случай достаточно низких концентраций спинов  $S_D$ , когда спин-спиновое взаимодействие доноров между собой пренебрежимо мало. Вероятность передачи зеемановского кванта спина  $S_D$  спинам  $S_A$  сравнительно просто можно рассчитать тогда, когда в качестве акцепторов выступают спины с достаточно короткими временами релаксации  $T_{1A}$  и  $T_{2A}$  и когда становится возможным применение стохастической теории возмущений по диполь-дипольному взаимодействию двух сортов спинов, между которыми происходит перенос энергии [29].

Спин-гамильтониан системы, содержащей  $S_D$  и  $S_A$ , можно записать в виде

$$\hat{H} = \hbar \hat{H}_0 + \hbar \hat{H}_{DA} \equiv \hbar \omega_D \sum_k^{(D)} \hat{S}_{kz} + \hbar \omega_A \sum_n^{(A)} \hat{S}_{nz} + \\ + \hbar \hat{H}_{AA} + \hbar \hat{H}_{AP} + \hbar \hat{H}_P + \hbar \hat{H}_{DA}, \quad (3.13)$$

где первые два слагаемых описывают взаимодействие спинов с внешним магнитным полем:  $\hat{H}_{AA}$  — спин-спиновое взаимодействие акцепторов между собой;  $\hat{H}_{AP}$  — спин-решеточное взаимодействие спинов  $S_A$ ;  $\hat{H}_{DA}$  — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия спинов D и A;  $\hat{H}_P$  — гамильтониан решетки.

Спин-гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия спинов  $\hat{H}_{DA}$  можно представить в виде [29]

$$\hat{H}_{DA} = \sum_h^{(D)} \sum_n^{(A)} \hat{H}_{hn}; \quad (3.14)$$

$$\hat{H}_{hn} = \gamma_e^2 \hbar r_{kn}^{-3} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}),$$

где  $\hat{H}_{kn}$  описывает взаимодействие двух выделенных спинов;

$$\hat{A} = (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) \hat{S}_{kz} \hat{S}_{nz}; \\ \hat{B} = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) (\hat{S}_{k+} \hat{S}_{n-} + \hat{S}_{k-} \hat{S}_{n+}); \\ \hat{C} = -\frac{3}{2} \sin \theta_{kn} \cdot \cos \theta_{kn} \cdot e^{-i\varphi_{kn}} (\hat{S}_{kz} \hat{S}_{n+} + \hat{S}_{k+} \hat{S}_{nz}); \\ \hat{D} = -\frac{3}{2} \sin \theta_{kn} \cdot \cos \theta_{kn} \cdot e^{i\varphi_{kn}} (\hat{S}_{kz} \hat{S}_{n-} + \hat{S}_{k-} \hat{S}_{nz}); \\ \hat{E} = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{kn} \cdot e^{-i2\varphi_{kn}} \hat{S}_{k+} \hat{S}_{n+}; \\ \hat{F} = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{kn} \cdot e^{i2\varphi_{kn}} \hat{S}_{k-} \hat{S}_{n-}; \quad \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y;$$

$\vec{r}_{kn}$  — радиус-вектор, соединяющий  $k$ -й и  $n$ -й спины;  $\theta_{kn}$  и  $\Phi_{kn}$  — углы, задающие ориентацию  $\vec{r}_{kn}$  относительно направления внешнего магнитного поля. Предполагается, что связь спинов  $S_D$  с решеткой и между собой пренебрежимо слабая и соответствующие энергии в (3.13) опущены.

Парамагнитную релаксацию спинов  $S_A$  будем описывать феноменологически, вводя соответствующие времена спин-решеточной ( $T_{1A}$ ) и фазовой ( $T_{2A}$ ) релаксации.

Процессы парамагнитной релаксации спинов  $S_A$  случайным образом модулируют диполь-дипольное взаимодействие, описываемое гамильтонианом  $\hat{H}_{DA}$ . Если  $T_{1A}$ ,  $T_{2A}$  достаточно короткие, так что выполняется условие\*

$$\langle \Delta \omega_{DA}^2 \rangle \cdot T_{1,2A}^2 \ll 1, \quad (3.16)$$

то перенос энергии за счет диполь-дипольного взаимодействия можно рассматривать в рамках корреляционной теории. В (3.16)

$$\langle \Delta \omega_{DA}^2 \rangle = \gamma_D^2 \gamma_A^2 \hbar^2 d^{-3} C_A \quad (3.17)$$

— второй момент линии, уширенной диполь-дипольным взаимодействием  $\hat{H}_{DA}$ ;  $C_A$  — концентрация акцепторов;  $d$  — расстояние между  $S_A$  и  $S_D$  при их предельном сближении.

Для простоты расчетов, а также имея в виду дальнейшее приложение теории к таким системам, где в качестве доноров возбуждения выступают свободные радикалы, рассмотрим случай спинов  $S_D = 1/2$ . В рамках стохастической теории возмущений скорость процесса переворота некоторого выделенного спина  $S_{kD}$  под действием возмущения  $\hat{H}_{DA}$  во втором порядке теории возмущений определяется соотношением [29]

$$W_k = 2Re \int dt \langle 1 | \sum_n^{(A)} \hat{H}_{kn}(0) | 2 \rangle \langle 2 | \sum_n^{(A)} \hat{H}_{kn}(t) | 1 \rangle, \quad (3.18)$$

где  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  — состояния с двумя различными ориентациями выделенного спина;  $\hat{H}_{kn}(t)$  — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия спинов  $S_{kD}$  с  $S_{nA}$  в представлении взаимодействия, равный

$$\hat{H}_{kn}(t) = \exp(i\hat{H}_0 t) \cdot \hat{H}_{kn} \cdot \exp(-i\hat{H}_0 t). \quad (3.19)$$

При нахождении  $\hat{H}_{kn}(t)$  влияние гамильтониана  $\hat{H}_{AA} + \hat{H}_{AP} + \hat{H}_P$  на движение спинов будем учитывать феномено-

\* Условие (3.16) применимости стохастической теории возмущений по  $\hat{H}_{DA}$  одновременно означает также, что не происходит перегрева спиновой системы  $S_A$ , так как (3.16) является более сильным требованием, чем (3.11).

логически, считая, что спин-спиновое взаимодействие акцепторов между собой и их взаимодействие с решеткой вызывают релаксацию продольной и поперечных компонент намагниченности спинов с временами  $T_{1A}$ ,  $T_{2A}$ . С учетом этого предположения  $\hat{H}_{kn}(t)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_{kn}(t) \cong & \gamma_D \gamma_A \hbar r_{kn}^{-3} \left\{ (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) \left[ \hat{S}_{kz} \hat{S}_{nz}(t) - \frac{1}{4} \times \right. \right. \\ & \times \left( \hat{S}_{k+} \hat{S}_{n-}(t) \cdot e^{i(\omega_D - \omega_A)t} + \hat{S}_{k-} \hat{S}_{n+}(t) \cdot e^{-i(\omega_D - \omega_A)t} \right) \left. \right] - \\ & - \frac{3}{2} \cdot \sin \theta_{kn} \cdot \cos \theta_{kn} \left[ e^{-i\varphi_{kn}} \left( \hat{S}_{kz} \hat{S}_{n+}(t) e^{i\omega_A t} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \hat{S}_{k+} \hat{S}_{nz}(t) e^{i\omega_D t} \right) + e^{i\varphi_{kn}} \left( \hat{S}_{kz} \hat{S}_{n-}(t) e^{-i\omega_A t} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \hat{S}_{k-} \hat{S}_{nz}(t) e^{-i\omega_D t} \right) \right] - \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{kn} \left[ e^{-i2\varphi_{kn}} \hat{S}_{k+} \hat{S}_{n+}(t) \times \right. \\ & \left. \times e^{i(\omega_D + \omega_A)t} + e^{i2\varphi_{kn}} \hat{S}_{k-} \hat{S}_{n-}(t) e^{-i(\omega_D + \omega_A)t} \right] \left. \right\}, \quad (3.20) \end{aligned}$$

где временная зависимость операторов  $\hat{S}_{nz}(t)$ ,  $\hat{S}_{n\pm}(t)$  определяется соотношениями

$$\begin{aligned} \hat{S}_{nz}(t) \cong & e^{i(\hat{H}_{AA} + \hat{H}_{AP} + \hat{H}_P)t} \hat{S}_{nz} e^{-i(\hat{H}_{AA} + \hat{H}_{AP} + \hat{H}_P)t}; \\ \hat{S}_{n\pm}(t) \cong & e^{i(H_{AA} + H_{AP} + H_P)t} \hat{S}_{n\pm} e^{-i(\hat{H}_{AA} + \hat{H}_{AP} + \hat{H}_P)t}. \end{aligned}$$

Согласно предположению,

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{n+}(0) \hat{S}_{n-}(t) \rangle &= \frac{2}{3} S_A (S_A + 1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2A}}\right); \quad (3.21) \\ \langle \hat{S}_{nz}(0) \hat{S}_{nz}(t) \rangle &= \frac{1}{3} S_A (S_A + 1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1A}}\right). \end{aligned}$$

Подставляя (3.20) в (3.19), получаем следующее выражение для скорости переворота  $W_k$  спина-донора:

$$W_k = \frac{2\pi}{3} S_A (S_A + 1) \gamma_D^2 \gamma_A^2 \hbar^2 \sum_n^{(A)} r_{kn}^{-6} f(\theta_{kn}) = \sum_n^{(A)} w_{kn}; \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{8} (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 J(\omega_D - \omega_A, T_{2A}) + \frac{9}{16} \sin^2 2\theta J(\omega_D, T_{1A}) + \\ & + \frac{9}{8} \sin^4 \theta J(\omega_D + \omega_A, T_{2A}). \end{aligned}$$

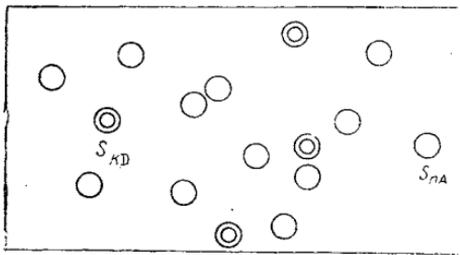


Рис. 3.8. Различные возможные реализации пространственного расположения спинов-акцепторов относительно доноров.

на  $S_D$ , в результате которого изменение зеемановской энергии спинов компенсируется взаимодействием, ответственным за поперечную релаксацию спинов  $S_A$ . Это означает, что изменение зеемановской энергии компенсируется фононным резервуаром и резервуаром спин-спиновых взаимодействий  $S_A$ . Второе слагаемое в (3.22), пропорциональное  $J(x, T_1)$ , описывает скорость переворота только одного спина  $S_D$ , а зеемановский квант  $\hbar\omega_D$  передается в решетку.

Характерной особенностью магнитно-разбавленных твердых тел является то, что ближайшее спиновое окружение у разных спинов  $S_D$  различное. Скорость  $W_k$  (3.22) зависит от случайного расположения акцепторов в решетке. В результате этого скорость передачи энергии акцепторам для спинов  $S_D$ , стабилизированных в разных местах решетки, неодинаковая, т. е. имеется распределение спинов по скоростям передачи энергии  $W$  (рис. 3.8).

Для любого выделенного  $k$ -го спина  $S_D$  вероятность того, что он к моменту наблюдения  $t$  останется в исходном возбужденном состоянии, описывается простой экспоненциальной функцией

$$p_k(t) = \exp(-W_k t) \equiv \exp\left(-\sum_n^{(A)} w_{kn} t\right), \quad (3.24)$$

Однако каждый спин  $S_D$  отдает энергию акцепторам со своей собственной скоростью. Для того чтобы получить кинетику передачи возбуждения  $S_D \rightarrow S_A$  для всего ансамбля спинов-доноров, выражение (3.24) следует усреднить по всем возможным реализациям пространственного расположения спинов. Среднее значение  $p_k(t)$  равно

$$p(t) = \lim_{N_A \rightarrow \infty} \int \cdots \int \prod_n^{N_A} \left( \frac{d^3 r_{kn}}{V} \right) \cdot e^{-w_{kn} t}, \quad (3.25)$$

$$\left( \frac{N_A}{V} = C_A \right)$$

В этом выражении  $J(x, T_{2A})$ ,  $J(x, T_{1A})$  — спектральные плотности функций корреляции поперечной и продольной компонент намагниченности спинов  $S_A$  соответственно. Введено обозначение

$$J(x, T) = \frac{1}{\pi} \frac{T}{1 + x^2 T^2}. \quad (3.23)$$

Первое и третье слагаемые под знаком суммы (3.22), пропорциональные  $J(x, T_2)$ , описывают переворот спи-

где  $C_A$  — концентрация акцепторов;  $V$  — объем исследуемого образца. Среднее значение (3.25) можно найти с помощью метода Маркова [30]. Для этого перепишем (3.25) в виде

$$p(t) = \lim_{N_A \rightarrow \infty} \left[ 1 - \frac{1}{N_A} C_A \int d^3 \vec{r}_{kn} \left( 1 - e^{-w_{kn} t} \right) \right]^{N_A}.$$

Отсюда, подставляя выражение для  $w_{kn}$  (3.22) и проводя интегрирование по  $r_{kn}$ , получаем

$$p(t) = \exp(-a\sqrt{t}), \quad (3.26)$$

где

$$a = \frac{2\sqrt{2}\pi^2}{3\sqrt{3}} \sqrt{S_A(S_A + 1)} \gamma_D \gamma_A \hbar C_A \int_0^\pi \sqrt{f(\theta)} \sin \theta d\theta. \quad (3.27)$$

Если в качестве акцепторов возбуждения выступают такие парамагнитные ионы, как  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , которые характеризуются очень короткими  $T_{1A} \sim 10^{-12} \div 10^{-13} \text{с}$ , то реализуется случай  $(\omega_D + \omega_A)T_{1,2} \ll 1$ . Тогда из (3.27) для величины  $a$  получаем, полагая  $T_{1A} = T_{2A}$ ,  $\gamma_D = \gamma_e$ ,

$$a = 1,1 \cdot 10^8 \mu_A C_A \sqrt{T_{1A}} \text{с}^{-1/2}, \quad (3.28)$$

где введен эффективный магнитный момент акцептора  $\mu_A = \gamma_A \hbar \sqrt{S_A(S_A + 1)}$ .

Если в качестве акцепторов возбуждения выступают ионы типа  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  с достаточно длинными временами релаксации, для которых справедливо условие  $(\omega_D + \omega_A)T_{2A} > 1$ , из (3.27) находим

$$a \simeq 2,5 \cdot 10^7 \mu_A C_A \sqrt{J(\omega_D - \omega_A, T_{2A})} \text{с}^{-1/2} \quad (3.29)$$

Кинетика типа (3.29) хорошо известна в теории тушения люминесценции примесными молекулами [31]. Она отражает тот факт, что различные реализации пространственного расположения спинов в решетке, флуктуации локальной плотности спинов приводят к появлению целого набора скоростей ухода возбуждения от рассматриваемых спинов, причем распределение скоростей передачи возбуждения имеет вид (см. [31])

$$\varphi(W) dW = \frac{a}{2\sqrt{\pi}} \frac{dW}{W^{3/2}} \exp\left(-\frac{a^2}{4W}\right). \quad (3.30)$$

Можно предполагать, что масштаб скорости процесса передачи возбуждения характеризуется наиболее вероятным значением скорости (аналогичное предположение было сделано в работе [32] при обсуждении проблемы переноса электронной энергии между примесными молекулами). Согласно (3.30), наиболее вероятное значение равно

$$W_{\max} = \frac{a^2}{6} \sim \mu_A^2 \gamma_D^2 C_A^2 c^{-1}. \quad (3.31)$$

Отсюда следует, что наиболее вероятная скорость переноса спинового возбуждения соответствует флип-флопу двух спинов, разделенных расстоянием  $\sim C_A^{-1/3}$ .

Характер зависимости  $W_{\max}$  от разности зеемановских частот спинов-доноров и спинов-акцепторов в двух рассмотренных выше предельных случаях (3.28) и (3.29) различен. Когда  $T_{1,2A}$  настолько малы, что зеемановские уровни  $S_A$  сильно размазаны и резонансное поглощение спинами  $S_A$  фактически не наблюдается,  $W_{\max}$  не зависит от разности частот  $\omega_D - \omega_A$  (3.28). Если же уширение линии  $S_A$  меньше частоты зеемановского перехода,  $T_{2A}^{-1} \ll \omega_A$ , то

$$W_{\max} \simeq 0,35 \gamma_D^2 \mu_A^2 C_A^2 J (\omega_D - \omega_A, T_{2A}), \quad (3.32)$$

т. е. при  $(\omega_D - \omega_A) T_{2A} > 1$

$$W_{\max} \sim 1/(\omega_D - \omega_A)^2.$$

Перенос спинового возбуждения к парамагнитным центрам с короткими временами релаксации рассматривается и в работе [33]. Однако принятый в этой работе способ статистического усреднения  $p_k(t)$  не оправдан для магнитно-разбавленных твердых тел. В [33] принимается, что

$$p(t) \equiv \overline{p_k(t)} = \exp(-\overline{W}_k t). \quad (3.33)$$

Это, во-первых, дает в принципе неправильную кинетику передачи возбуждения и, во-вторых, завышает масштаб скорости процесса миграции спинового возбуждения, грубо говоря, в  $C_A^{-1} d^{-3}$  раз, где  $d$  — расстояние предельного сближения спинов. Отметим, что перевороты спинов  $S_D$  со скоростью  $W$  приводят к релаксации разности населенностей уровней спина  $S_D = 1/2$  со скоростью  $2W$ . Поэтому кинетика продольной релаксации спинов-доноров за счет передачи возбуждения спинам-акцепторам описывается экспонентой:  $M_z(t) - M_0 \sim \sim \exp(-a\sqrt{2t})$ , где  $a$  задается уравнениями (3.27)–(3.29).

## 2.2. Теоретическая оценка масштаба скорости спиновой диффузии в системе спинов, слабо связанных с решеткой

Для механизма спин-решеточной релаксации за счет передачи энергии парамагнитным примесям возможны две предельные ситуации в зависимости от соотношения между скоростью спиновой диффузии в системе спинов-доноров и скоростью передачи зеемановской энергии от этих спинов к примесным центрам-акцепторам. Когда концентрация доноров сравнительно мала и передача энергии к акцепторам идет быстрее, чем спиновая диффузия, то вследствие случайного расположения в твердой матрице акцепторов относительно спинов-доноров возникает разброс в скоростях релаксации, ведущий к кинетике типа (3.26).

В другой предельной ситуации, при сравнительно быстрой передаче энергии возбуждения между донорами, все спины-доноры будут релаксировать с одинаковой скоростью [28, 34]. В результате кинетика спин-решеточной релаксации будет описываться простым экспоненциальным законом.

Перед тем как обсуждать вопрос о передаче зеемановской энергии от доноров к акцепторам в области достаточно высоких концентраций доноров, следует предварительно дать оценку скорости взаимных флип-флоп переворотов в системе спинов-доноров. Как уже отмечалось, знание скорости флип-флопа спинов необходимо при исследовании фазовой релаксации электронных спинов за счет спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$ , а также при изучении спин-решеточной релаксации ядерных спинов на парамагнитных примесных центрах.

Процесс спиновой диффузии существует только для спинов, которые сравнительно слабо связаны с решеткой, т. е. когда скорость переворота спина под действием спин-решеточного взаимодействия мала по сравнению со скоростью  $W$  взаимных флип-флоп переходов спинов:

$$T_1^{-1} < W. \quad (3.34)$$

Примерами спиновых систем, сравнительно слабо связанных с решеткой, могут служить органические свободные радикалы, стабилизированные в твердой матрице, для которых обычно  $T_1 > 10^{-6}$  с. Типичное значение  $T_1$  для органических свободных радикалов в области температуры 77К лежит в интервале  $10^{-4} \div 10^{-5}$  с. Энергия диполь-дипольного взаимодействия, ответственного за флип-флоп переход двух спинов, удаленных друг от друга на среднее расстояние  $\sim C^{-1/3}$ , равна  $\mu^2 \hbar C \text{ с}^{-1}$  (здесь  $\mu$  — магнитный момент парамагнитных цент-

ров). Для того чтобы можно было считать спины слабо связанными с решеткой, должно выполняться условие

$$T_1^{-1} \ll \mu^2 \hbar C. \quad (3.35)$$

Для органических свободных радикалов это условие выполняется при  $C \sim 10^{16} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , т. е. практически во всем экспериментально изучаемом диапазоне концентраций.

Мы предполагаем, что спиновая диффузия осуществляется в результате взаимных переворотов двух спинов, хотя в принципе возможны и многоспиновые перевороты \*. Например, спектры ЭПР иминоксильных радикалов часто используемых в качестве спиновых меток, представляют собой в простейшем случае три линии на частотах  $\omega_0 - A$ ,  $\omega_0$ ,  $\omega_0 + A$  ( $A$  — константа СТВ,  $A \approx 2,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ). В такой системе переворот двух спинов, принадлежащих разным компонентам спектра ЭПР, требует компенсации значительной энергии  $\sim \hbar A$ . В то же время можно осуществить резонансный переход с переворотом четырех спинов (рис. 3.9). Относительная роль многоспиновых переворотов должна возрастать с увеличением концентрации спинов. Интересно отметить, что модель парных переворотов спинов оказалась весьма полезной при обсуждении ядерной спиновой диффузии, хотя при этом рассматриваются магнитно-концентрированные системы [28].

Для простоты расчетов, имея в виду прежде всего приложения к системам свободных радикалов, рассчитаем скорость

---

\* Большой интерес представляет предложенная в работах [35, 36] формулировка проблемы переноса спинового возбуждения в магнитно-разбавленных твердых телах при условии слабой связи спинов с решеткой. Согласно [35, 36], элементарный акт переноса зеемановской энергии представляет собой принципиально многоспиновый процесс. Однако формально его можно свести к двухспиновому процессу флип-флоп переворота с изменением зеемановской энергии спинов следующим образом. Предполагается, что энергия диполь-дипольного взаимодействия поперечных компонент спинов  $\hat{H}'_{ss} = - \sum \gamma^2 \hbar r_{kn}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) \times \frac{1}{4} (\hat{S}_{k+} \hat{S}_{n-} + \hat{S}_{k-} \hat{S}_{n+})$  может быстро распространяться по системе всех спинов. Согласно [35, 36], именно это взаимодействие объединяет спины в резервуар, из которого черпается энергия, компенсирующая перерезонантность зеемановских энергий в процессе переноса. Элементарный акт переноса представляется так: два спина совершают взаимный переворот с изменением своих  $z$ -проекций. В процессе этого переворота, который происходит сравнительно медленно, изменяются и поперечные компоненты спинов этой пары, а вместе с ними и энергия резервуара  $\hat{H}'_{ss}$  в целом. Предполагая, что изменения в резервуаре диполь-дипольного взаимодействия поперечных компонент спинов можно описать с помощью только одного параметра — спин-спиновой температуры, удастся эффективно свести многоспиновый акт переноса зеемановской энергии к флип-флоп перевороту двух спинов, которые находятся в контакте с резервуаром диполь-дипольного взаимодействия поперечных компонент спинов.

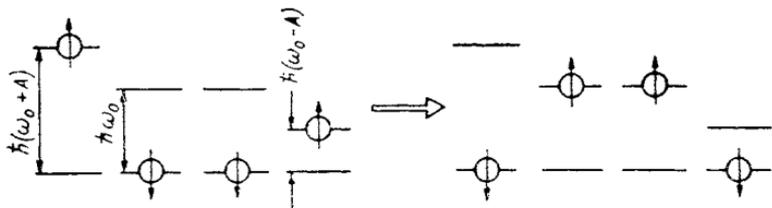


Рис. 3.9. Схема резонансного переноса зеемановской энергии в четырехспиновой системе.

флип-флор процесса для спинов  $S = 1/2$ . Флип-флор двух спинов происходит благодаря диполь-дипольному взаимодействию между ними:

$$\hat{H}'_{kn} = -\frac{1}{4} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{kn}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) (\hat{S}_k + \hat{S}_n - + \hat{S}_k - \hat{S}_n +).$$

Во втором порядке теории возмущений скорость флип-флора данной пары спинов можно записать в виде [37]

$$w_{kn} = \frac{\pi}{8} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn})^2 r_{kn}^{-6} \gamma^4 \hbar^2 g(\Delta\omega_{kn}), \quad (3.36)$$

где  $\Delta\omega_{kn}$  — разность частот рассматриваемых спинов;  $g(\Delta\omega_{kn})$  — форм-фактор, т. е. плотность состояний, между которыми имеет место обмен возбуждением.

В работе [27] была предложена приближенная оценка плотности состояний  $g(\Delta\omega_{kn})$  в виде свертки дипольных контуров двух линий поглощения с расстройкой частот  $\Delta\omega_{kn}$  (см. также [37]). Для магнитно-разбавленных систем это дает \*

$$g(\Delta\omega_{kn}) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_{kn}^2 + 4\Delta\omega_{1/2}^2}. \quad (3.37)$$

В работах [38—40] была сделана попытка восстановить вид  $g(\Delta\omega_{kn})$  по его моментам. Моменты форм-фактора определяются прежде всего взаимодействием спинов на расстоянии  $\sim d$  их предельного сближения. Поэтому форм-факторы  $g(\Delta\omega)$ , сконструированные с использованием конечного числа момен-

\* В последнее время появились указания на то, что форм-фактор  $g(\Delta\omega_{kn})$  флип-флор процесса двух спинов, по-видимому, при достаточно общих предположениях описывается лоренцевой формой типа (3.37). Согласно [35, 36], разность зеемановских энергий переворачивающихся спинов компенсируется изменением энергии диполь-дипольного взаимодействия спинов, и поэтому можно ожидать, что параметр ширины форм-фактора  $g(\Delta\omega_{kn})$  должен иметь порядок  $\Delta\omega_{1/2}$ .

тов, существенным образом начинают зависеть от величины  $d$  (см., например, (3.17)). Это может послужить основанием для неправильных заключений, преувеличивающих роль сравнительно малого числа относительно близко расположенных пар в процессе кросс-релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах.

В магнитно-разбавленных твердых телах статистический вес близко расположенных пар (троек и т. д.) спинов мал. Кроме немногих специальных ситуаций, как, например, в случае релаксации посредством передачи энергии обменным парам, ролью близко расположенных спинов в процессе передачи возбуждения между ними, по-видимому, можно пренебречь. Поэтому в задаче о переносе спинового возбуждения в магнитно-разбавленных твердых телах с фиксированными в решетке магнитными центрами расстояние предельного сближения спинов  $d$  не может выступать в качестве характерного параметра, определяющего взаимодействие спинов, ответственное за процесс спиновой диффузии.

Выражение (3.36) дает скорость переворота пары — выделенного  $k$ -го спина с  $n$ -м спином. Суммарная скорость ухода возбуждения с  $k$ -го спина равна

$$W_k = \sum_n w_{kn}. \quad (3.38)$$

Суммирование по  $n$  ведется только по тем спином, ориентация которых допускает флин-флоп переворот с выделенным спином.

В разбавленной системе существует распределение по величинам  $W_k$  из-за различных реализаций пространственного расположения спинов. Поэтому вероятность того, что спин сохраняет свое возбуждение к моменту  $t$ , следует усреднить по всему ансамблю спинов. Для среднего значения  $p(t)$  получаем

$$p(t) = \int \dots \int \prod_n^{N/2} \left( \frac{d^3 \vec{r}_{kn}}{V} \right) d\Delta\omega_{kn} \rho(\Delta\omega_{kn}) e^{-w_{kn}t} \quad (3.39)$$

где  $\rho(\Delta\omega_{kn})$  — распределение спинов  $n$  по величине расстройки их резонансных частот от частоты выделенного  $k$ -го спина. Проводя интегрирование и совершая предельный переход к бесконечному объему при заданной концентрации спинов  $\frac{N}{V} = C$  по методу Маркова [30], получаем

$$p(t) = \exp(-a\sqrt{t}), \quad (3.40)$$

где

$$a = \frac{4\pi}{9} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar C \sqrt{\Delta\omega_{1/2}} \int \frac{d\Delta\omega \rho(\Delta\omega)}{\sqrt{\Delta\omega^2 + 4\Delta\omega_{1/2}^2}}. \quad (3.41)$$

В типичных условиях экспериментов по ЭПР парамагнитные центры характеризуются сильно неоднородно-уширенными спектрами ЭПР. Предполагая, что плотность состояний  $\rho(\Delta\omega)$  задается прямоугольным распределением с шириной  $\Delta\omega_h$  и что  $\Delta\omega_h \gg \Delta\omega_{1/2}$ , из (3.41) получаем следующее выражение для параметра  $a$ :

$$a \cong \frac{8\pi}{9} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar C_h \frac{\sqrt{\Delta\omega_{1/2}}}{\Delta\omega_h^0} \ln \frac{\Delta\omega_h^0}{2\Delta\omega_{1/2}}. \quad (3.42)$$

Здесь  $C_h$  — концентрация спинов, принадлежащих одной компоненте спектра ЭПР;  $\Delta\omega_h^0$  — ширина этой компоненты.

В рассматриваемом случае системы спинов, слабо связанных с решеткой, распределение по скорости ухода возбуждения  $W$  дается таким же выражением, как и в случае передачи энергии акцепторам с короткими временами релаксации (3.30). Масштаб скорости передачи энергии в этих системах, естественно, различный. Используя (3.42), получаем следующую оценку для наиболее вероятной скорости элементарного акта переноса зеемановской энергии в системе спинов, слабо связанных с решеткой и характеризующихся широким спектром ЭПР:

$$W_{\max} = \frac{2^5 \pi^3}{3^6} \gamma^4 \hbar^2 C_h^2 \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_h^0{}^2} \left( \ln \frac{\Delta\omega_h^0}{2\Delta\omega_{1/2}} \right)^2. \quad (3.43)$$

При изменении концентрации спинов примерно на порядок величина  $\sqrt{\Delta\omega_{1/2}} \ln \frac{\Delta\omega_h^0}{2\Delta\omega_{1/2}}$  слабо изменяется, так что  $a \sim C$ ,  $W_{\max} \sim C^2$ . Для свободных радикалов при концентрации  $C \sim 10^{17} \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и величине неоднородного уширения спектра ЭПР порядка десятка эрстед, согласно (3.43), наиболее вероятная скорость флип-флоп процесса должна лежать в интервале  $10^2 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$  и расти с увеличением концентрации спинов по квадратичному закону. Соотношение (3.43) предсказывает несколько более сильную, чем квадратичную, зависимость наиболее вероятной скорости флип-флоп переворотов от концентрации спинов, что может проявиться при исследовании спиновой диффузии в широком диапазоне концентраций парамагнитных частиц.

Используя (3.41), можно оценить скорость флип-флоп переворотов спинов также и в другой предельной ситуации, когда разброс зеемановских частот мал по сравнению с диполь-дипольным уширением, т. е.  $\Delta\omega_h^0 < \Delta\omega_{1/2}$ . В этом случае из (3.41) получаем

$$a = \frac{2\pi}{9} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar C \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega_{1/2}}}, \quad (3.44)$$

где для рассматриваемого случая квазирезонансных спинов  $\Delta\omega_{1/2} = 3,8 \times \gamma^2 \hbar C$  [29]. Отсюда следует, что спиновая диффузия в системе квазирезонансных спинов с  $S = 1/2$  характеризуется параметром

$$a \approx 0,4\sqrt{\gamma^2 \hbar C} c^{-1/2}, \quad (3.45)$$

а наиболее вероятная скорость флип-флоп переворотов равна

$$W_{\max} \approx 0,1\gamma^2 \hbar C c^{-1} \quad (3.46)$$

и линейно растет с увеличением концентрации спинов.

Эти результаты легко обобщаются на случай спиновой диффузии в системе спинов с произвольным  $S$ . Очевидно, что для произвольного  $S$  формулы (3.45), (3.46) переходят в

$$a \approx 0,4\sqrt{S(S+1)\gamma^2 \hbar C} c^{-1/2} \quad (3.47)$$

$$W_{\max} \approx 0,1S(S+1)\gamma^2 \hbar C c^{-1}.$$

Одной из типичных является ситуация, когда система характеризуется сильно неоднородно-уширенным спектром ЭПР вследствие сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренных электронов с магнитными ядрами. К таким системам относятся, например, органические свободные радикалы, стабилизированные в твердой матрице. В этом случае в процессе спиновой диффузии заметную роль могут играть взаимные перевороты двух электронных спинов с одновременным переворотом ядерных спинов. Хотя матричные элементы диполь-дипольного взаимодействия, вызывающего флип-флоп перевороты двух электронных спинов с участием запрещенных электроно-ядерных переходов, сравнительно малы, такие переходы могут значительно ускорить процесс спиновой диффузии, так как при этом энергетически возможными оказываются перевороты спинов с существенно разными резонансными частотами. Разница зеемановских энергий двух электронных спинов, совершающих флип-флоп переворот, компенсируется при этом энергией ядерной спиновой системы.

Верхнюю оценку скорости флип-флоп переворотов двух электронных спинов с участием запрещенных электроно-ядерных переходов можно получить следующим образом. В системе резонансных спинов с концентрацией  $C$  флип-флоп перевороты происходят с частотой порядка энергии диполь-дипольного взаимодействия двух спинов, удаленных друг от друга на среднее расстояние  $r \sim C^{-1/3}$  (см. (3.47)), т. е.

$$W \sim \frac{\gamma^2 \hbar}{4r^3} \langle +\frac{1}{2}, m_1; -\frac{1}{2}, m_2 | \widehat{S}_1^+ \widehat{S}_2^- | -\frac{1}{2}, m_1; +\frac{1}{2}, m_2 \rangle \cong \\ \cong 0,1\gamma^2 \hbar C \sim (10^{-14} \div 10^{-13}) C c^{-1}, \quad (3.48)$$

где  $\pm 1/2$  характеризует ориентацию электронного спина, а  $m_1, m_2$  — ориентацию ядерных спинов, относящихся к первому ( $m_1$ ) и второму ( $m_2$ ) электронам.

Если же условия резонанса выполняются только для переворотов с одновременным изменением ориентации ядерных спинов, то частота флип-флоп переворотов будет порядка

$$W \simeq 0,1\gamma^2\hbar C \frac{I_{\text{запр}}}{I_{\text{разр}}}, \quad (3.49)$$

где  $I_{\text{запр}}$  и  $I_{\text{разр}}$  — интенсивности запрещенных и разрешенных переходов в спектре ЭПР. Для органических свободных радикалов в полях  $H_0 \sim 3000$  Э  $I_{\text{запр}}/I_{\text{разр}} \sim 0,1$ . Поэтому для скорости флип-флоп переворотов двух спинов с участием запрещенных переходов получаем оценку  $(10^{-15} \div 10^{-14})C \text{ с}^{-1}$ . Отсюда следует, что запрещенные переходы могут вносить существенный вклад в процесс спиновой диффузии в системах, в которых неоднородное уширение спектра ЭПР вызвано сверхтонким взаимодействием с магнитными ядрами.

### 2.3. Передача энергии от атомов водорода к парамагнитным ионам

Детальное экспериментальное исследование с помощью ЭСЭ спин-решеточной релаксации атомов водорода за счет передачи их зеемановской энергии парамагнитным ионам и процесса спиновой диффузии в системе атомов водорода было проведено в работах [7, 17, 18]. В работе [17] была изучена передача энергии от атомов водорода парамагнитным ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в замороженных при 77К водных растворах серной кислоты. Исследование проводили на образцах, в которых атомы водорода были получены путем фотолиза стеклообразных растворов, замороженных с добавками бензола. Перенос энергии от атомов водорода (доноров возбуждения) к акцепторам возбуждения — ионам изучался методом последовательных серий. Изучалась зависимость амплитуды сигнала стимулирован-

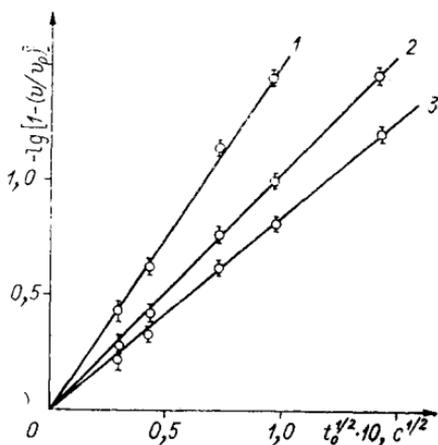


Рис. 3.10. Кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода для образцов  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  с добавками  $\text{Co}^{2+}$ .

Концентрации  $\text{Co}^{2+}$  (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $1,5 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $1,0 \cdot 10^{18}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{17}$ .

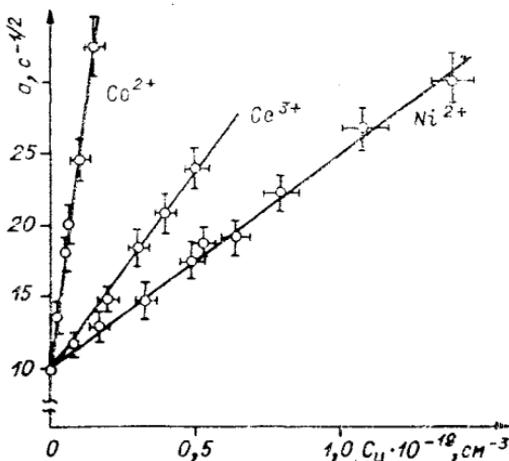


Рис. 3.11. Зависимость параметра  $a$  от концентрации парамагнитных ионов.

ного ЭСЭ от частоты повторения серии импульсов, формирующих эхо.

Как уже отмечалось, в образцах, не содержащих парамагнитные ионы, зависимость амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ от времени между сериями возбуждающих импульсов описывается выражением

$$v = v_0(1 - \exp(-a\sqrt{t_0})) \quad (3.50)$$

При добавлении в раствор парамагнитных ионов вид кинетической кривой (3.50) не меняется. На рис. 3.10 в качестве примера отложены в координатах  $\lg(1 - v/v_0)$ ,  $\sqrt{t_0}$  экспериментальные данные для ряда концентраций  $\text{Co}^{2+}$ . В пределах точности эксперимента данные хорошо ложатся на прямые, углы наклона которых определяют величину параметра  $a$ . На рис. 3.11 представлена зависимость параметра  $a$  от концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Аналогичные линейные зависимости

$$a = (10 + \alpha_n C_n) c^{-1/2} \quad (3.51)$$

получены и для других ионов. Экспериментальные значения  $\alpha_n$  для различных ионов приведены в табл. 3.2. Средняя погрешность в определении  $\alpha_n$

Таблица 3.2

Экспериментальные величины  $\alpha_n$  и рассчитанные из них значения  $T_1$  и  $T_2$  для ряда ионов

Ион	$\alpha_n \cdot 10^{17}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1/2}$	$T_1 \cdot 10^{12}$ , с	$T_2 \cdot 10^9$ , с	$\mu_A$
$\text{Co}^{2+}$	1,5	5	—	4,8
$\text{Fe}^{2+}$	0,90	1,5	—	5,3
$\text{Ce}^{3+}$	0,33	1,3	—	2,1
$\text{Ni}^{2+}$	0,15	0,16	—	2,8
$\text{Cu}^{2+}$	0,55	—	3	2,0
$\text{Mn}^{2+}$	2,8	—	$\sim 1$	5,9

Примечание. Величины  $\mu_A$  в [магнетонах Бора взяты из [41].

составляла  $\pm 22\%$ . Все измерения были проведены на компоненте СТС спектра ЭПР атома водорода, лежащей в слабом поле.

Тот факт, что вклад парамагнитных ионов в кинетику релаксации атома водорода описывается множителем  $\exp(-\alpha_n C_n \sqrt{t_0})$ , означает, что релаксация атомов водорода происходит в результате передачи их зеемановской энергии парамагнитным ионам при отсутствии пе-

редачи возбуждения между атомами водорода. Таким образом, при 77К и концентрации водорода  $C_H < 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  процесс спиновой диффузии во времена  $\leq 10^{-2} \text{ с}$  еще не проявляется. Данные о влиянии концентрации водорода на его спиnrешеточную релаксацию при концентрации  $C_H \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  будут обсуждаться ниже.

Согласно приведенным выше расчетам, кинетика восстановления сигналов ЭСЭ в промежутках между сериями возбуждающих СВЧ-импульсов за счет передачи энергии парамагнитным частицам с короткими временами  $T_1, T_2$  описывается соотношениями

$$v = v_0(1 - \exp(-\alpha_H C_H \sqrt{t_0})); \quad (3.52)$$

$$\alpha_H = \frac{4\pi^2}{3\sqrt{3}} \sqrt{S_A(S_A + 1)} \gamma_D \gamma_A \hbar \int_0^\pi \sqrt{f(\theta)} \sin \theta d\theta,$$

где  $C_H$  — концентрация ионов.

Ионы  $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  обладают весьма короткими временами  $T_1, T_2, \sim 10^{-12} \div 10^{-13} \text{ с}$ , и для них реализуется случай  $\omega_H T_1 < 1$ . Тогда

$$\alpha_H \cong 1,5 \cdot 10^8 \mu_A \sqrt{T_{1H}} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1/2}. \quad (3.53)$$

Для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  имеет место обратная ситуация:  $\omega_H T_{1H} \gg 1$ . При этом

$$\alpha_H \cong 3,5 \cdot 10^7 \mu_A \sqrt{J(\omega_H - \omega_H, T_{2H})} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1/2} \quad (3.54)$$

Используя экспериментальные значения  $\alpha_H$  и данные об эффективных магнитных моментах ионов, можно вычислить значения  $T_1$  и  $T_2$  ионов (см. табл. 3.2). Полученные значения, за исключением данных для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , согласуются с оценками времен релаксации, сделанными в [4].

Таким образом, результаты экспериментов соответствуют теоретическим расчетам передачи энергии как по характеру кинетики этого процесса, так и по масштабу скорости передачи энергии. Экспериментально найденные значения  $a$  достаточно хорошо согласуются с рассчитанными по формуле (3.27), причем обнаруживается предсказанная теорией зависимость от концентрации ионов и от расстройки резонансных частот спинов, между которыми происходит передача возбуждения.

Подтверждением последнего служит следующий экспериментальный результат. Для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и атомов H разность частот  $|\omega_H - \omega_H|$  принимает значения 150 и 350 Э для компонент спектра ЭПР атома водорода в слабом и сильном магнитных полях соответственно. Для найденного выше значения  $T_2$  иона  $\text{Cu}^{2+}$  (см. табл. 3.2) выполняется условие  $(\omega_H - \omega_H)^2 \cdot T_2^2 \gg 1$  для обеих компонент спектра ЭПР атомов водорода.

В таком случае, согласно формуле (3.29), величина  $\alpha_n$  должна быть обратно пропорциональна разности частот  $|\omega_H - \omega_n|$ , т. е.

$$\alpha_n \sim \frac{1}{|\omega_H - \omega_n|}. \quad (3.55)$$

Отсюда следует, что при переходе к компоненте в сильном поле  $\alpha_n$  должна уменьшаться в 2,3 раза. На рис. 3.12 представлена найденная зависимость величины  $a$  от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  для различных компонент спектра ЭПР атома водорода. Видно, что эффективность передачи энергии от атома водорода ионам  $\text{Cu}^{2+}$  существенно разная для атомов водорода, принадлежащих различным компонентам СТС. При

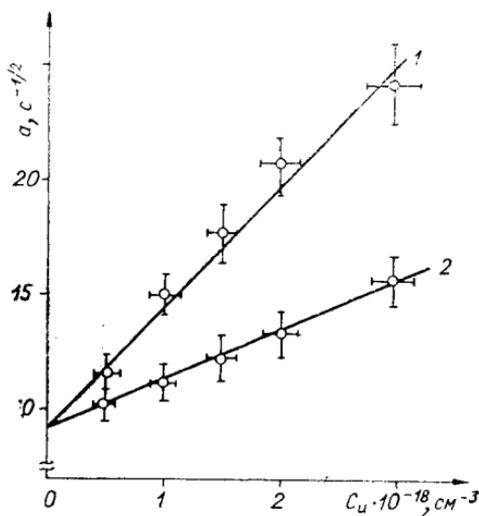


Рис. 3.12. Зависимость параметра  $a$  от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  для разных компонент спектра ЭПР атомов водорода.

1 — компонента в слабом поле; 2 — компонента в сильном поле.

переходе от компоненты в слабом поле к компоненте в сильном поле  $\alpha_n$  уменьшается в 2,5 раза, что согласуется с ожидаемым значением и подтверждает правильность теоретического анализа.

Из данных по передаче энергии ионам  $\text{Cu}^{2+}$  получаем, что в этом случае наиболее вероятная скорость передачи энергии доноров зависит от концентрации акцепторов по квадратичному закону, а форм-фактор процесса переноса энергии имеет вид лоренцевого распределения:

$$W_{\max} = \frac{2^5 \cdot \pi^3}{37} S_A (S_A + 1) \gamma_D^2 \gamma_A^2 \hbar^2 C_A^2 \frac{T_{2n}}{1 + T_{2n}^2 (\omega_D - \omega_A)^2}. \quad (3.56)$$

#### 2.4. Спиновая диффузия в системе атомов водорода

Удобным модельным объектом для экспериментального изучения спиновой диффузии в системах, где спины слабо связаны с решеткой, являются твердые матрицы, содержащие атомы водорода. Последние характеризуются сравнительно, длинными временами спин-решеточной релаксации. Согласно [7, 17], наиболее вероятное значение времени  $T_1$  атомов водорода в замороженных водных растворах серной кислоты при 77К составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  с и при 4,2К около 100 с. Благодаря слабой связи атомов H с решеткой, спиновая диффузия начинает

проявляться уже при сравнительно низких концентрациях спинов. Поэтому в таких системах удается исследовать в широком диапазоне зависимость скорости флип-флоп процессов от концентрации спинов.

При переходе от одной матрицы к другой сильно изменяется ширина отдельной компоненты спектра ЭПР атомов водорода. Ширина линии, измеренная между точками максимального наклона, составляет 3,7 Э в растворах серной кислоты и 0,3 Э в кварце. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных растворов серной кислоты и плавленного кварца представлены на рис. 3.13. Такие большие вариации ширины компоненты спектра ЭПР атомов H позволяют исследовать зависимость спиновой диффузии от величины разброса ларморовских частот спинов.

Экспериментальное исследование спиновой диффузии в системе атомов водорода было проведено в работах [7, 18]. Для определения скорости флип-флопа спинов была изучена зависимость кинетики спин-решеточной релаксации атомов водорода от их концентрации. Согласно результатам, приведенным в разделе 2.3, при достаточно низких концентрациях атомов H процесс спиновой диффузии не играет существенной роли в спин-решеточной релаксации атомов H и не приводит к установлению внутреннего равновесия в системе атомов водорода. Скорость установления равновесия в системе атомов водорода должна расти с увеличением их концентрации. В той области концентраций, где средняя скорость спиновой диффузии станет достаточно большой, следует ожидать изменения характера кинетики спин-решеточной релаксации атомов водорода.

Исследование кинетики восстановления сигналов ЭСЭ атомов водорода в зависимости от частоты повторения серии возбуждающих СВЧ-импульсов было проведено в диапазоне концентраций  $1,0 \cdot 10^{17} \div 4,5 \cdot 10^{18}$  и  $0,5 \cdot 10^{17} \div 4,4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для атомов водорода в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O и в плавленном кварце соответственно при 77К. Аналогичные исследования проводи-

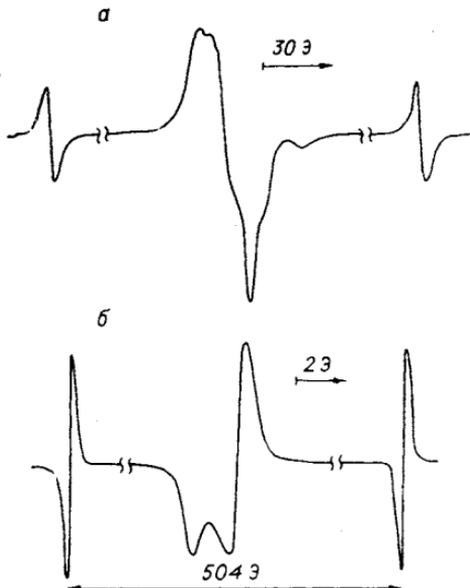


Рис. 3.13. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных при 77К водного раствора серной кислоты (а) и плавленного кварца (б). Центральная часть спектров обусловлена ионами SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и E'-центрами.

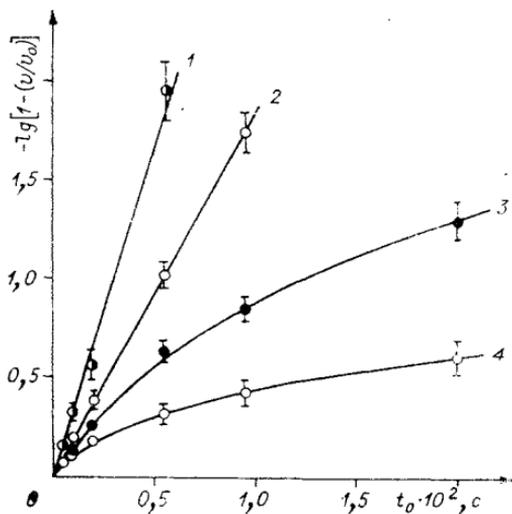


Рис. 3.14. Кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода при 77 К в растворах серной кислоты.

Концентрации атомов Н (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1— $4,4 \cdot 10^{18}$ ; 2— $2,6 \cdot 10^{18}$ ; 3— $1,5 \cdot 10^{18}$ ; 4— $2 \cdot 10^{17}$ .

лись для атомов Н в водных растворах серной кислоты при 4,2 К в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{15} \div \div 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Увеличение концентрации спинов приводит к изменению кинетики спин-решеточной релаксации. На рис. 3.14 представлена зависимость  $\lg(1 - v/v_0)$  от  $t_0$  для некоторых значений концентраций атомов водорода в замороженных растворах серной кислоты. Видно, что в области концентраций,  $C_H \approx 1,5 \times \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  имеет место переход от зависимости типа  $\exp(-a\sqrt{t_0})$  к экспоненциальной кинетике восстановления намагниченности:

$$v = v_0(1 - \exp(-Kt_0)). \quad (3.57)$$

Аналогичная ситуация имеет место и в случае атомов Н в кварце при 77 К. Отметим, что область перехода к экспоненте сдвигается в сторону более низких концентраций при переходе от Н в серной кислоте к Н в кварце.

Исследование кинетики спин-решеточной релаксации атомов Н в замороженных растворах серной кислоты при 4,2 К показало [7], что переход от зависимости типа  $M_z - M_0 \sim \sim \exp(-a\sqrt{t_0})$  к экспоненциальной кинетике восстановления намагниченности  $M_z - M_0 \sim \exp(-Kt_0)$  происходит в области концентраций  $C_H \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3.15). Таким образом, при понижении температуры от 77 до 4,2 К область концентраций, в которой начинает проявляться спиновая диффузия в системе атомов Н, уменьшается на два порядка.

На рис. 3.16 показана зависимость параметра  $K$  от концентрации атомов водорода в исследованных матрицах. В пределах относительной погрешности измерения концентраций параметр  $K$  можно представить в виде линейной функции концентрации водорода:

$$K = \beta C_H. \quad (3.58)$$

Экспериментальные значения величины  $\beta$  приведены в табл. 3.3. Погрешность в определении величины  $\beta$  обусловлена в основном абсолютной ошибкой измерения концентраций атомов водорода.

Кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода вида  $M_z - M_0 \sim \sim \exp(-a\sqrt{t_0})$  при достаточно низких концентрациях свидетельствует о том, что имеется распределение времен спин-решеточной релаксации атомов Н. В такой ситуации процесс спиновой диффузии должен ускорять спин-решеточную релаксацию за счет передачи возбуждения от спинов с относительно длинными временами  $T_1$  к спином с более короткими  $T_1$ . При достаточно быстрой спиновой диффузии должно происходить усреднение времен жизни спиновых возбуждений, и кинетика спин-решеточной релаксации должна становиться экспоненциальной [28, 34]. Наблюдаемое на опыте изменение закономерностей в кинетике спин-решеточной релаксации показывает, что оно обусловлено увеличением скорости спиновой диффузии с ростом концентрации спинов и с уменьшением ширины компонент спектра ЭПР.

Для того чтобы из полученных данных сделать количественные оценки скорости обмена спинового возбуждения в системе атомов водорода, можно воспользоваться теорией передачи электронного возбуждения от случайно расположенных в решетке молекул (доноров) к случайным образом расположенным акцепторам при наличии миграции возбуждения между донорами [32, 42, 43]. Средняя скорость переноса спинового возбуждения, необходимая для усреднения спин-решеточной релаксации спинов, существенно зависит от степени корреляции времен  $T_1$  разных спинов. Согласно механизму спин-решеточной релаксации атомов Н, предложенному в [44], распределение  $T_1$  спинов может быть вызвано разбросом пара-

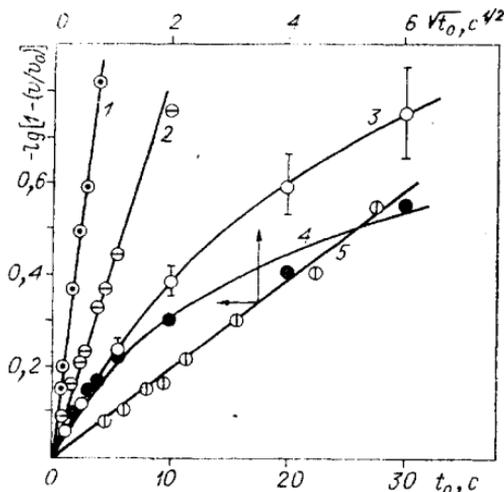


Рис. 3.15. Кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода при 4,2К в растворах серной кислоты.

Концентрации атомов Н (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1— $1,4 \cdot 10^{17}$ ; 2— $3,3 \cdot 10^{16}$ ; 3— $10^{16}$ ; 4, 5— $5 \cdot 10^{15}$ .

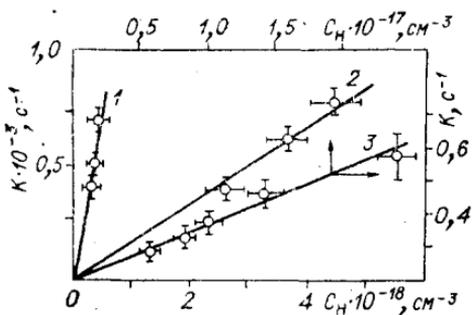


Рис. 3.16. Зависимость параметра  $K$  от концентрации атомов водорода.

1 — кварц, 77К; 2 —  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 77К; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 4,2К.

Экспериментальные значения ширины компонент спектра ЭПР, величины  $\beta$  и  $W_{\max}$ , рассчитанные для изученных систем

Образец	$\Delta\omega_h^0$	$\beta_{\text{эксп}} \cdot 10^{16},$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$\beta_{\text{расч.}} \cdot 10^{16},$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{\max} \cdot 10^{34},$ $\text{с}^{-1}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}, 77\text{K}$	3,7	1,7	1,1	$0,9\text{C}^2$
Кварц, 77 К	0,3	12,5	4	$50\text{C}^2$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}, 4,2\text{K}$	3,7	0,03	0,01	$0,9\text{C}^2$

метров мест их стабилизации. При этом нет оснований ожидать корреляции  $T_1$  разных спинов. Исходя из этого, можно предполагать, что времена  $T_1$  разных спинов не коррелированы между собой. Отсутствие такой корреляции означает, что в результате одного элементарного акта флип-флопа спинов возбуждение может оказаться на парамагнитном центре с любым возможным значением  $T_1$ . Следовательно, вероятность того, что в результате одного элементарного акта флип-флопа зеемановская энергия будет передана сравнительно быстро релаксирующему спину, равна доле  $p$  таких спинов, которые играют роль мест эффективного стока энергии в решетку. Местами стока энергии служат те парамагнитные центры, которые успевают отдать свою энергию решетке быстрее, чем передадут ее другим спинам. Согласно экспериментальным данным по кинетике спин-решеточной релаксации в отсутствие спиновой диффузии (3.7), доля спинов, которые успевают отдать свою энергию решетке за время  $\leq t_0$ , равна  $p \cong 1 - \exp(-a\sqrt{t_0})$ .

Будем характеризовать спиновую диффузию наиболее вероятной скоростью  $W_{\max}$  ухода возбуждения с данного парамагнитного центра. Поэтому в условиях спиновой диффузии доля атомов водорода, играющих роль мест стока спиновой энергии в решетку, равна  $p \cong 1 - \exp(-a/\sqrt{W_{\max}})$ . Когда спиновая диффузия происходит достаточно быстро, т. е.  $W_{\max} \gg a^2$ , то  $p \approx a/\sqrt{W_{\max}}$ .

Скорость передачи энергии спинов в решетку в случае быстрой спиновой диффузии и при отсутствии корреляции  $T_1$  разных спинов равна скорости флип-флоп переворотов со сравнительно быстро релаксирующими спинами, т. е.

$$\frac{1}{T_{1\text{эфф}}} \cong W_{\max} \cdot p \approx a\sqrt{W_{\max}}. \quad (3.59)$$

Кинетика спин-решеточной релаксации в этой области принимает вид  $M_z - M_0 \approx \exp(-a\sqrt{W_{\max}} t)$ . Сравнивая величину  $a\sqrt{W_{\max}}$  с экспериментально найденной скоростью

релаксации  $K$  из (3.57), можно определить параметр  $W_{\max}$ , характеризующий скорость спиновой диффузии. Значения  $W_{\max}$  для изученных систем приведены в табл. 3.3. Измеряемая на опыте скорость релаксации  $K$  равна

$$K \simeq a \sqrt{W_{\max}} = \frac{4 \sqrt{2} \pi \sqrt{\pi}}{27} a \gamma^2 \hbar C_H \frac{\sqrt{\Delta\omega_{1/2}}}{\Delta\omega_h^0} \ln \frac{\Delta\omega_h^0}{2\Delta\omega_{1/2}} \approx \beta_{\text{расч}} C_H. \quad (3.60)$$

Сомножитель  $\sqrt{\Delta\omega_{1/2}} \ln \frac{\Delta\omega_h^0}{2\Delta\omega_{1/2}}$  сравнительно слабо зависит от  $\Delta\omega_{1/2}$

в исследованном диапазоне концентраций спинов. Подставляя конкретные величины  $C_H$  и  $\Delta\omega_h^0$  в (3.60), получаем, что в пределах погрешности эксперимента рассчитанные из (3.60) значения  $K$  согласуются с найденными из опыта (3.57) как по характеру зависимости от концентрации спинов и от  $\Delta\omega_h^0$ , так и по абсолютной величине. Рассчитанные из (3.60) значения  $\beta$  для средней концентрации спинов приведены в табл. 3.3.

Оценка скорости процессов передачи возбуждения, согласно теориям, предложенным в работах [37—40, 45], дает значение величины  $W$  для  $C_H = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в пределах от  $5 \cdot 10^3$  до  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Сравнение с экспериментальными данными показывает, что из этих работ наиболее удовлетворительное согласие с опытом (по масштабу скорости передачи энергии) дает теория, развитая в работе Гранта [37]. Теории [38—40, 45] дают существенное завышение скорости процессов передачи возбуждения. Кроме того, предсказываемый ими характер зависимости  $W$  от концентрации спинов и ширины компоненты спектра ЭПР отличается от наблюдаемого на опыте. С нашей точки зрения, причиной этого является непоследовательное проведение в этих работах усреднения скорости ухода возбуждения с выделенного спина по всем реализациям пространственного расположения спинов в системе. Критика такого подхода содержится также в работе [46].

Таким образом, экспериментальные данные по спиновой диффузии в системе атомов водорода показывают, что изложенная выше теория правильно предсказывает масштаб скорости флип-флоп переходов в случае спинов с сильно неоднородно-уширенными линиями спектров ЭПР.

В другой предельной ситуации, когда неоднородное уширение линий спектров ЭПР мало по сравнению с дипольным уширением, экспериментальные данные по спиновой диффузии были получены и проанализированы в работе Компаана [47], где изучалась кинетика спада сигнала первичного фотонного эха в рубине. Импульс света вызывает переход между нижним уровнем ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с  $S=3/2$  и возбужденным уровнем с  $S=1/2$ . Из-за неоднородного уширения линии оптического перехода

импульс света в экспериментах Компаана возбуждал только 5% ионов хрома. Оказалось, что основным механизмом спада сигнала фотонного эха в такой системе является флип-флоп переворот спинов ионов, возбуждаемых световым импульсом, со спинами остальных ионов, не участвующих в формировании сигнала фотонного эха. Измеренная на опыте кинетика спада сигнала фотонного эха зависит от концентрации ионов хрома и описывается соотношением

$$v_{\text{ф.э}}(2\tau) = v_0 \exp(-2,5 \cdot 10^{-6} \sqrt{C_{\text{и}} \tau}),$$

где  $C_{\text{и}}(\text{см}^{-3})$  — концентрация ионов хрома. Согласно (3.26) и (3.47), вероятность того, что для спинов  $S = 3/2$  возбуждение останется на выделенном центре за время  $2\tau$ , дается соотношением

$$p(2\tau) = \exp(-0,6 \cdot 10^{-6} \sqrt{C_{\text{и}} \tau}).$$

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что кинетика передачи энергии между квазирезонансными спинами удовлетворительно описывается теорией. Однако масштаб скорости флип-флоп переворотов спинов, найденный из эксперимента  $(W_{\text{max}})_{\text{эксп}} \simeq 10^{-12} C_{\text{и}} \text{ с}^{-1}$ , на порядок превышает теоретическую оценку, проведенную по (3.47) —  $(W_{\text{max}})_{\text{теор}} \simeq 10^{-13} C_{\text{и}} \text{ с}^{-1}$ . Возможно, что это расхождение связано с неравномерным распределением ионов хрома в рубине.

### § 3. ВКЛАД ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ФАЗОВУЮ РЕЛАКСАЦИЮ СПИНОВ

Современная аппаратура позволяет регистрировать сигнал ЭСЭ для таких спиновых систем, которые характеризуются временами продольной и фазовой парамагнитной релаксации  $T_1$ ,  $T_2 \gg 10^{-7}$  с. Поэтому объектами исследования являются в большинстве случаев парамагнитные ионы в области гелиевых температур или свободные радикалы, стабилизированные в твердых матрицах, т. е. спиновые системы, которые находятся в сравнительно слабом контакте с решеткой. В такой ситуации существенную роль в релаксации поперечных компонент намагниченности спинов (в фазовой релаксации) играет спин-спиновое взаимодействие парамагнитных центров между собой и с магнитными ядрами окружающих молекул.

Проявление диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров в спаде сигналов ЭСЭ зависит от степени возбуждения СВЧ-импульсом неоднородно-уширенного спектра ЭПР. Взаимодействие между спинами, возбужденными СВЧ-

импульсами и участвующими в формировании сигнала эха (спинами типа А), вызывает спад сигнала ЭСЭ по механизму так называемой «мгновенной диффузии» [3]. Смысл этого механизма можно пояснить следующим образом.

Рассмотрим проявление взаимодействия пары спинов  $S_h = 1/2$ ,  $S_n = 1/2$  в спаде сигнала первичного ЭСЭ. Если в диполь-дипольном взаимодействии пары нерезонансных спинов оставить только секулярную часть  $A_{kn}(\vec{r}) \hat{S}_{kz} \hat{S}_{nz}$ , то фаза спина  $S_h$  в процессе формирования сигнала эха принимает следующие значения. В промежутке  $(0, \tau)$  между первым и вторым импульсами спин  $S_h$  набирает фазу  $\varphi_1 = \omega_{0h}\tau + A_{kn}m_n\tau$ . Вторым,  $180^\circ$ -ный СВЧ-импульс, переводит спин  $S_h$  в состояние с фазой  $\pi - \varphi_1$ . Но второй импульс поворачивает на  $180^\circ$  также и спин  $S_n$ , в результате знак проекции спина  $m_n$  и знак сдвига резонансной частоты спина  $S_h$  в локальном поле изменяются. Поэтому в промежутке  $(\tau, 2\tau)$  между вторым импульсом и моментом возникновения сигнала эха спин  $S_h$  набирает фазу, равную не  $\varphi_1$ , а  $\varphi_2 = \omega_{0h}\tau - A_{kn}m_n\tau$ . В результате к моменту наблюдения сигнала эха фаза спина  $S_h$  оказывается равной не  $\pi$ , а  $\pi - 2A_{kn}(\vec{r})m_n\tau$ . Суммируя вклад всех спинов А в сдвиг резонансной частоты выделенного центра, получаем, что фаза спина  $S_h$  в момент наблюдения эха равна

$$\varphi_h = \pi - \sum_n 2A_{nh}(\vec{r})m_n\tau.$$

Разброс локальных полей  $\sum A_{hn}(\vec{r})m_n$  вызывает расфазировку спинов. Такой механизм расфазировки спинов и был назван мгновенной диффузией [3]. Название ассоциируется с тем, что переворот спинов А на  $180^\circ$  СВЧ-импульсом изменяет знак локального магнитного поля, создаваемого спинами А в месте нахождения спина, т. е.  $180^\circ$ -ный импульс вызывает «мгновенный» (за время  $t_n$  действия импульса) перекок резонансной частоты спина внутри дипольного контура линии поглощения ЭПР.

Механизм мгновенной диффузии осуществляет, в принципе, обратимую расфазировку спинов, так как она связана только со статическим разбросом резонансных частот, обусловленным диполь-дипольным взаимодействием между спинами. Статический разброс сдвигов резонансных частот, вызванный диполь-дипольным взаимодействием спинов А со спинами, не возбуждаемыми СВЧ-импульсами (спинами типа В), не проявляется в спаде сигнала первичного ЭСЭ, так как СВЧ-импульс оставляет неизменным как ориентацию спинов В, так и локальное магнитное поле, создаваемое спинами В.

Взаимодействие спинов А со спинами В вызывает необратимую фазовую релаксацию по механизму спектральной диффузии [3].

Спины В создают в месте нахождения спинов А локальные магнитные поля, которые случайным образом изменяются в результате переориентации спинов В. Такие флуктуации локального магнитного поля вызывают случайные изменения резонансной частоты спинов, т. е. процесс спектральной диффузии. Эффективным механизмом случайной модуляции диполь-дипольного сдвига частот является переворот спинов В за счет спин-решеточного взаимодействия (образцы типа  $T_1$ ) или за счет взаимных флип-флоп переходов спинов (образцы типа  $T_2$ ).

Перевороты спинов А случайным образом модулируют также взаимодействие спинов А между собой, которое дает вклад в спад их сигналов ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии только тогда, когда перевороты спинов А происходят достаточно редко и за время наблюдения сигнала ЭСЭ ими можно пренебречь. Если же за время наблюдения сигнала ЭСЭ спины А случайным образом успевают несколько раз изменить свою ориентацию, то на фоне этих случайных переворотов еще один дополнительный переворот, вызванный  $180^\circ$ -ным импульсом, естественно, не играет заметной роли. В результате взаимодействие спинов А между собой при их сравнительно быстрых случайных переворотах будет давать вклад в спад сигналов ЭСЭ не по механизму мгновенной диффузии, а по механизму спектральной диффузии, аналогично спинам В.

Экспериментальное и теоретическое исследование проявления рассмотренных механизмов мгновенной и спектральной диффузии в кинетике спада сигналов ЭСЭ было начато в работах [3, 48, 49]. Дальнейшая детальная разработка теории и апробирование теории на экспериментах с модельными объектами были осуществлены в работах [6, 7, 10, 50—57].

### 3.1. Кинетика спада сигналов ЭСЭ за счет диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров

Получим сначала общее соотношение для кинетики спада сигналов ЭСЭ за счет мгновенной и спектральной диффузии.

В экспериментах по ЭПР часто встречаются магнитно-разбавленные системы с сильно неоднородным уширением спектра, которое обычно обусловлено спин-орбитальными и сверхтонкими взаимодействиями. При рассмотрении таких систем оправданным является так называемое приближение «неодинаковых спинов». В этом приближении в диполь-дипольном взаимодействии учитывается только адиабатическая часть, которая вызывает сдвиг резонансных частот спинов. Гамильтониан такой системы может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hbar \sum_h \omega_h \hat{S}_{hz} + \hbar \sum_{n,k} A_{kn}(\vec{r}) \hat{S}_{kz} \hat{S}_{nz}; \quad (3.61)$$

$$A_{kn} = \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{kn}) r_{kn}^{-3},$$

*Э & СЭ*

где  $r_{kn}$  — расстояние между  $k$ -м и  $n$ -м спинами;  $\theta_{kn}$  — угол между  $r_{kn}$  и осью  $z$ , направленной вдоль внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ . При обсуждении спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$  необходимо учитывать также и неадиабатическую часть диполь-дипольного взаимодействия, пропорциональную  $\hat{S}_k + \hat{S}_n$ , которая вызывает флип-флоп переходы спинов.

Локальное магнитное поле, создаваемое в месте нахождения данного спина всеми остальными, случайным образом изменяется в результате спин-решеточного взаимодействия или флип-флоп переходов в процессе спиновой диффузии. Действие флуктуирующего локального поля на движение  $k$ -го спина можно описать с помощью спин-гамильтониана

$$\hat{H}_k = \hbar \sum_n A_{kn} \hat{S}_{nz}(t) \hat{S}_{kz}, \quad (3.62)$$

где временные изменения  $\hat{S}_{nz}$  обусловлены процессом спин-решеточной релаксации или спиновой диффузии.

Согласно (3.62), вклад всех спинов в сдвиг резонансной частоты  $k$ -го спина равен

$$\Delta\omega_k(t) = \sum_n A_{kn} m_n(t), \quad (3.63)$$

где  $m_n$  — проекция  $n$ -го спина.

Для простоты ограничимся анализом для систем частиц со спином  $1/2$ . Все результаты могут быть легко обобщены для произвольных значений спинов  $S$  и любых взаимодействий  $A_{kn}(\vec{r})$ . Перевороты разных спинов, вызванные спин-решеточным взаимодействием, не коррелированы друг с другом в магнитно-разбавленных твердых телах. Поэтому в образцах типа  $T_1$  сдвиги частот, создаваемые разными спинами, дают не зависящие друг от друга вклады в (3.63). В образцах типа  $T_2$  переворот данного спина обязательно связан с одновременным переворотом, по крайней мере, еще одного спина. Тем не менее будем предполагать и при обсуждении спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$ , что корреляцию в переворотах разных спинов можно не учитывать. Естественно, что такое предположение может дать лишь грубое приближение для описания реальной картины флуктуаций частот спинов в магнитно-разбавленных образцах типа  $T_2$ .

Согласно рассмотрению, проведенному в § 3, гл. 1, сигнал первичного ЭСЭ описывается соотношением

$$v(2\tau) \sim Tr \sum_k \hat{S}_{k+\rho}(2\tau),$$

где  $\hat{S}_{k+} \equiv \hat{S}_{kx} + i\hat{S}_{ky}$ , а  $\rho(2\tau)$  — матрица плотности спинов к моменту наблюдения сигнала эха. Матрица плотности  $\rho$  получается из равновесной матрицы плотности  $\rho_0 \sim 1 - \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{kT} \hat{S}_{kz}$

с помощью следующих преобразований, при выводе которых используются тождества (1.137). После действия первого импульса, поворачивающего  $k$ -й спин на угол  $\theta_k$  во вращающейся системе координат вокруг оси  $y$ , матрица плотности равна

$$\begin{aligned} \rho_+(0) &= \exp\left(-i \sum_k \theta_k \hat{S}_{ky}\right) \rho_0 \exp\left(i \sum_k \theta_k \hat{S}_{ky}\right) \sim \\ &\sim 1 - \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{kT} \cos \theta_k \hat{S}_{kz} - \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{kT} \sin \theta_k \hat{S}_{kx}. \end{aligned}$$

К моменту действия второго СВЧ-импульса матрица плотности спиновой системы становится равной

$$\begin{aligned} \rho(\tau) &\sim 1 - \frac{\hbar}{kT} \sum_k \omega_k \hat{S}_{kz} \cdot \cos \theta_k - \frac{\hbar}{kT} \sum_k \omega_k \hat{S}_{kx} \cdot \sin \theta_k \times \\ &\times \cos \hat{\varphi}_k - \frac{\hbar}{kT} \sum_k \omega_k \hat{S}_{ky} \cdot \sin \theta_k \cdot \sin \hat{\varphi}_k; \hat{\varphi}_k \equiv \omega_k \tau + \\ &+ \sum_n A_{kn} \int_0^\tau \hat{S}_{nz}(t) dt. \end{aligned}$$

Второй СВЧ-импульс, поворачивающий  $k$ -й спин на угол  $\theta'_k$ , переводит спиновую систему в состояние с матрицей плотности.

$$\begin{aligned} \rho_+(\tau) &\sim 1 - \frac{\hbar}{kT} \sum_k \omega_k \{ \cos \theta_k [\hat{S}_{kz} \cdot \cos \theta'_k + \hat{S}_{kx} \cdot \sin \theta'_k] + \\ &+ \sin \theta_k [\cos \hat{\varphi}_k (\hat{S}_{kx} \cdot \cos \theta'_k - \hat{S}_{kz} \cdot \sin \theta'_k) + \hat{S}_{ky} \cdot \sin \hat{\varphi}_k] \}; \\ \hat{\varphi}_k &\equiv \omega_k \tau + \int_0^\tau \sum_n A_{kn} [\hat{S}_{nz}(t) \cdot \cos \theta'_n + \hat{S}_{nx}(t) \cdot \sin \theta'_n] dt. \end{aligned}$$

Матрица плотности спинов к моменту наблюдения сигнала первичного ЭСЭ становится равной

$$\begin{aligned} \rho(2\tau) &\sim 1 - \frac{\hbar}{kT} \sum_k \omega_k \{ \cos \theta_k (\hat{S}_{kz} \cdot \cos \theta'_k + \hat{S}_{kx} \cdot \sin \theta'_k \times \\ &\times \cos \hat{\Phi}_k + \hat{S}_{ky} \cdot \sin \theta'_k \cdot \sin \hat{\Phi}_k) + \sin \theta_k [\cos \hat{F}_k (\hat{S}_{kx} \times \\ &\times \cos \theta'_k \cdot \cos \hat{\Phi}_k + \hat{S}_{ky} \cdot \cos \theta'_k \cdot \sin \hat{\Phi}_k - \hat{S}_{kz} \times \\ &\times \sin \theta'_k) + \sin \hat{F}_k (\hat{S}_{ky} \cdot \cos \hat{\Phi}_k - \hat{S}_{kx} \cdot \sin \hat{\Phi}_k)] \}; \\ \hat{\Phi}_k &\equiv \omega_k \tau + \sum_n A_{kn} \int_\tau^{2\tau} \hat{S}_{nz}(t) dt; \end{aligned}$$

$$\hat{F}_k \equiv \omega_k \tau + \sum_n A_{kn} \int_0^\tau dt (\hat{S}_{nz}(t) \cdot \cos \theta'_n + \hat{S}_{nx}(t) \cdot \sin \theta'_n \cdot \cos \hat{\Phi}_n + \hat{S}_{ny}(t) \cdot \sin \theta'_n \cdot \sin \hat{\Phi}_n).$$

Припимая во внимание, что

$$Tr \hat{S}_{kx} = Tr \hat{S}_{ky} = Tr \hat{S}_{kz} = 0,$$

и пренебрегая членами, пропорциональными

$$Tr \sum_k \cos \left( \omega_k \tau + \int_0^\tau \sum_n A_{kn} \hat{S}_{nz}(t) dt \right),$$

которые усредняются до нуля на временах  $T_2^* \cong \frac{1}{\Delta \omega_0^*} \ll \tau$

(здесь  $\Delta \omega_0^*$  характеризует разброс ларморовских частот спинов), получаем

$$v(2\tau) \sim \text{Re} \sum_k \sin \theta_k \cdot \sin^2 \frac{\theta'_k}{2} \cdot \exp \left[ i \sum_n A_{kn} \int_0^{2\tau} s_n(t) m_n(t) dt \right], \quad (3.64)$$

где введена функция  $s_n(t)$ , которая в интервале времени  $(0, \tau)$  равна  $s_n = \cos \theta'_n$ , а в интервале  $(\tau, 2\tau)$   $s_n = -1$ .

Выражение (3.64) надо усреднить по распределению  $g(\omega)$  ларморовских частот, по всевозможным реализациям случайных изменений проекции спинов  $m(t)$  и по всем возможным реализациям пространственного расположения парамагнитных центров. Для проведения указанных усреднений необходимо знать случайный процесс изменений проекции спинов  $m(t)$  и статистику расположения спинов в решетке. Рассмотрим наиболее типичную ситуацию случайного расположения парамагнитных центров по узлам решетки в магнитно-разбавленных твердых телах. Тогда целесообразно сначала провести усреднение по случайному распределению спинов в решетке, сохраняя свободу выбора случайного процесса  $m(t)$ .

Вероятность найти в объеме  $\vec{d}^3 r$   $k$ -ю частицу с ларморовской частотой  $\omega_k$  равна  $g(\omega_k) d\omega_k \frac{d^3 \vec{r}}{V}$  ( $V$  — объем образца). Поэтому среднее значение (3.64) будет

$$v(2\tau) \sim \text{Re} \int d\omega_k \cdot g(\omega_k) \cdot \sin \theta_k \cdot \sin^2 \frac{\theta'_k}{2} \times \\ \times \prod_n \frac{d^3 \vec{r}_{kn}}{V} \cdot d\omega_n g(\omega_n) \left\langle \exp \left[ i A_{kn} \int_0^{2\tau} s_n(t) \cdot m_n(t) dt \right] \right\rangle_t, \quad (3.65)$$

где  $\langle \dots \rangle_t$  означает усреднение по реализациям случайного процесса  $m(t)$ . Предельный переход к бесконечному объему совершаем, используя метод Маркова [30]. В результате получаем общее выражение для кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ [52].

$$\begin{aligned}
 v(2\tau) \sim \operatorname{Re} \int d\omega g(\omega) \sin \theta \cdot \sin^2 \frac{\theta'}{2} \left\{ 1 - \frac{C}{N} \times \right. \\
 \times \int d^3\vec{r} \cdot d\omega \cdot g(\omega) \left[ 1 - \left\langle \exp \left( iA_{kn}(\vec{r}) \int_0^{2\tau} s_n(t) \times \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. \times m_n(t) dt \right) \right\rangle_t \right\} \Bigg|_{N \rightarrow \infty} \Rightarrow \operatorname{Re} \left\langle \sin \theta \cdot \sin^2 \frac{\theta'}{2} \right\rangle \times \\
 \times \exp \left[ -C \int d^3\vec{r} \left( 1 - \left\langle \left\langle \exp \left( iA_{kn} \int_0^{2\tau} s_n(t) m_n(t) dt \right) \right\rangle_t \right) \right],
 \end{aligned} \tag{3.66}$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по распределению ларморовских частот  $g(\omega)$ .

Отметим, что угол  $\theta$ , на который СВЧ-импульс с несущей частотой  $\omega$  отклоняет от оси  $z$  спины с резонансной частотой  $\omega_k$ , связан с амплитудой СВЧ-поля  $\omega_1 = \gamma_e H_1$  и продолжительностью  $t_n$  соотношением [29]

$$\cos \theta(\omega_k, \omega_1) = 1 - \frac{2\omega_1^2}{(\omega - \omega_k)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \frac{t_n}{2} \sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_k)^2}. \tag{3.67}$$

Обычно в экспериментах по ЭСЭ продолжительности импульсов, формирующих сигнал эха, одинаковые, поэтому  $\theta(\omega, \omega_1) = \theta'(\omega, \omega_1)$ . Полученные соотношения можно обобщить и на случай стимулированного ЭСЭ.

Ниже дается более детальное рассмотрение кинетики спада сигналов ЭСЭ (3.66) в различных предельных ситуациях.

### 3.2. Спектральная диффузия в образцах типа $T_1$

Рассмотрим механизм фазовой релаксации, обусловленный случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия возбуждаемых спинов А со спинами типа В процессом спин-решеточной релаксации. Спины В не возбуждаются СВЧ-импульсами, и для них угол  $\theta$  отклонения от оси  $z$  равен нулю (3.67). Поэтому, согласно (3.66), вклад спинов В в спад сигнала первичного ЭСЭ описывается выражением

$$\begin{aligned}
 v(2\tau) = v_0 \cdot \exp \left[ -C_B \int d^3\vec{r} \left( 1 - \left\langle \exp \left( iA(\vec{r}) \times \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. \times \int_0^{2\tau} s(t) m(t) dt \right) \right\rangle_t \right),
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

где  $A(\vec{r}) = \gamma_A \gamma_B \hbar r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$ ;  $s(t) = 1$  в интервале  $(0, \tau)$  и  $s(t) = -1$  в интервале  $(\tau, 2\tau)$ ;  $C_B$  — концентрация спинов В.

Спад сигнала стимулированного ЭСЭ за счет рассматриваемого механизма спектральной диффузии дается соотношением

$$v(2\tau + T) = v_0 \cdot \exp \left[ -C_B \int d^3 \vec{r} \left( 1 - \left\langle \exp \left( iA(\vec{r}) \times \int_0^{2\tau+T} s(t) m(t) dt \right) \right\rangle_t \right) \right], \quad (3.69)$$

где  $s(t) = 1; 0; -1$  в интервале времени  $(0, \tau), (\tau, \tau + T), (\tau + T, 2\tau + T)$  соответственно.

Дальнейший анализ можно провести при достаточно общих предположениях относительно случайного процесса изменения ориентации спина  $m(t)$ . Для этого введем новую случайную величину

$$X = \int_0^t s(t) m(t) dt \quad (3.70)$$

с плотностью распределения  $\varphi_t(X)$ . Среднее значение величины  $\exp i(A(\vec{r})X)$  по всем реализациям случайного процесса, по определению, равно

$$\langle \exp(iA(\vec{r})X) \rangle = \int dX \varphi_t(X) \exp(iA(\vec{r})X).$$

В типичных условиях экспериментов по ЭПР в постоянном магнитном поле  $\sim 3000$  Э вплоть до гелиевых температур применимо высокотемпературное приближение  $\hbar\omega \ll kT$ . Поэтому различные значения проекций спинов можно считать практически равновероятными. Тогда распределение  $\varphi_t(X)$  является четной функцией  $X$ . Подставляя в (3.68), (3.69) значение  $A(\vec{r})$  и учитывая четность  $\varphi_t(X)$ , получаем следующее выражение для амплитуды сигнала ЭСЭ:

$$v(t) = v_0 \exp \left( -\frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B \int |X| \varphi_t(X) dX \right). \quad (3.71)$$

Этот результат допускает наглядную физическую интерпретацию: показатель экспоненты в (3.71) есть среднее значение модуля фазы спина А, которую он набирает к моменту наблюдения сигнала эха в локальном магнитном поле одного эффективного спина В, находящегося от наблюдаемого спина А на расстоянии  $\sim C_B^{-1/3}$ .

Если предположить, что  $m(t)$  представляет собой нормальный процесс, то величина  $X$  будет также распределена по нормальному закону

$$\varphi_t(X) dX = \frac{dX}{\sqrt{2\pi \langle X^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{X^2}{2 \langle X^2 \rangle}\right), \quad (3.72)$$

где

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle &= \int_0^t \int_0^t dt_1 \cdot dt_2 \cdot s(t_1) \cdot s(t_2) \langle m(t_1) m(t_2) \rangle_t = \\ &= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 s(t_1) \cdot s(t_2) \langle m(0) m(|t_1 - t_2|) \rangle_t. \end{aligned}$$

Подставляя (3.72) в (3.71), получаем

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{8\pi V \pi}{9 \sqrt{3}} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B V \sqrt{2 \langle X^2 \rangle}\right).$$

Если функция корреляции  $m(t)$  имеет вид простой экспоненты,  $\langle m(0)m(t) \rangle = 1/4 \exp(-t/\tau_c)$ , то для амплитуды сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ находим следующие выражения [50]:

$$\begin{aligned} v(2\tau) &= v_0 \exp(-K' \sqrt{B(\tau, 0)}); \\ v(2\tau + T) &= v_0 \cdot \exp(-K' \sqrt{B(\tau, T)}), \end{aligned} \quad (3.73)$$

где

$$\begin{aligned} K' &= \frac{8\pi V \pi}{9 \sqrt{3}} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B; \\ B(\tau, t) &= 2\tau\tau_c + 2\tau_c^2 \left( \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) - 1 \right) - \tau_c^2 \exp \times \\ &\times \left( -\frac{t}{\tau_c} \right) \left( 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \right)^2. \end{aligned}$$

Уравнение (3.71) позволяет установить некоторые общие закономерности влияния спинов В на кинетику фазовой релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах [51].

Рассмотрим вначале случай, когда времена наблюдения сигнала эха больше характерного времени  $\tau_c$  переориентации спинов В.

На основании центральной предельной теоремы теории вероятностей [58] плотность распределения суммы (3.70) при  $t \gg \tau_c$  асимптотически стремится к нормальному виду (3.72), а кинетика спада сигналов ЭСЭ при  $t \gg \tau_c$  стремится к (3.73).

Отсюда следует, что асимптотическое поведение спада сигналов эха описывается только дисперсией случайной величины  $X$ . При  $t \gg \tau_c$  для первичного и стимулированного ЭСЭ  $\langle X^2 \rangle \rightarrow \tau \tau_c$ , где время корреляции  $\tau_c$  определяется соотношением

$$\tau_c \equiv 4 \int_0^{\infty} \langle m(0) m(t) \rangle dt. \quad (3.74)$$

Таким образом, для произвольного процесса  $m(t)$  при  $T, \tau > \tau_c$  вклад случайным образом распределенных в решетке спинов В в спад сигналов ЭСЭ описывается зависимостью

$$v(2\tau) = v(2\tau + T) = v_0 \exp(-K' \sqrt{2\tau_c \tau}). \quad (3.75)$$

Естественно, что полученное выше асимптотическое приближение совпадает с результатом стохастической теории возмущений. Действительно, в случае достаточно коротких времен корреляции  $\tau_c$  каждый спин типа В дает однородное уширение линии поглощения ЭПР спина типа А, так что при выполнении условий применимости стохастической теории возмущений [29] спад сигналов ЭСЭ принимает вид

$$v(2\tau) = v(2\tau + T) \simeq v_0 \exp \left[ - \sum_n \left( \frac{A_{kn}}{2} \right)^2 \tau_c \tau \right]. \quad (3.76)$$

Усредняя (3.76) по всем реализациям пространственного расположения спинов В с помощью метода Маркова, можно убедиться в том, что из (3.76) следует полученный выше результат (3.75).

В другой предельной ситуации, когда  $\tau, T < \tau_c$ , кинетика спада сигналов эха (3.71) существенно зависит от характера случайного процесса изменений ориентации спинов, и в общем виде можно дать лишь верхнюю оценку скорости спада, выраженную через функцию корреляции  $F(t) = \langle m(0)m(t) \rangle$ . Для этого воспользуемся неравенством [58]

$$\langle |X| \rangle \leq \langle \langle X^2 \rangle \rangle^{1/2}, \quad (3.77)$$

где  $\langle X^2 \rangle$ , согласно (3.73), полностью определяется функцией корреляции  $F(t)$ . Для экспоненциальной функции корреляции

$F(t) = (1/4) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$  при  $\tau < \tau_c$  из (3.71) получаем

$$\langle X^2(2\tau) \rangle \cong \frac{1}{3} \frac{\tau^3}{\tau_c}; \quad \langle X^2(2\tau + T) \rangle \cong \frac{1}{2} \tau^2 \left( 1 - e^{-\frac{T}{\tau_c}} \right). \quad (3.78)$$

Из (3.74), (3.77), (3.78) следует, что для произвольного случайного процесса, описывающего временное поведение

проекции спинов В и характеризующегося функцией корреляции  $F(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$  при  $\tau < \tau_c$ , кинетика спада сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ определяется соотношениями

$$v(2\tau) \geq v_0 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^2}{27} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B \sqrt{\frac{\tau^3}{\tau_c}}\right); \quad (3.79)$$

$$v(2\tau + T) \geq v_0 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^2}{27} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{\tau_c}\right)\right)^{1/2}\right).$$

Отсюда можно заключить, что для любого процесса  $m(t)$  с функцией корреляции  $F(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$  спад сигнала первичного эха при малых временах  $\tau < \tau_c$  можно представить в виде

$$v(2\tau) = v_0 \cdot \exp\left[-2b\tau \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^\kappa\right], \quad (3.80)$$

где  $\kappa \geq 1/2$ , а  $b \cong 2,5\gamma_A \gamma_B \hbar C_B = \Delta\omega_{1/2}$ .

Практически важным результатом проведенного выше рассмотрения является то, что среди случайных процессов  $m(t)$  с экспоненциальной функцией корреляции вида  $F(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$  оказывается невозможным найти модель, которая при сравнительно коротких временах  $\tau < \tau_c$  приводила бы к спаду первичного ЭСЭ по закону

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-2b\tau). \quad (3.81)$$

Однако можно указать условия, при выполнении которых обсуждаемый механизм фазовой релаксации тем не менее приведет к кинетике спада сигнала ЭСЭ типа (3.81). С одной стороны, возможно, что при расчетах следует привлекать такие модели случайных процессов  $m(t)$ , для которых функция корреляции имеет более сложный вид, чем  $F(t) \sim e^{-t/\tau_c}$ . Например, для  $F(t) = (1/4) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^n\right)$  при  $\tau < \tau_c$  оценки, аналогичные (3.78) и (3.79), дают кинетику спада сигналов ЭСЭ, которая описывается зависимостью вида (3.80) с  $\kappa \geq \frac{n}{2}$ ,  $n > 0$ . С другой стороны экспоненциальную кинетику можно ожидать и для процессов  $m_n(t)$  с экспоненциальной функцией корреляции  $F_n(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cn}}\right)$ , если сделать дополнительное предположение о наличии распределения спинов В по временам корреляции  $\tau_c$ . Например, как было показано в преды-

душем параграфе, механизм спин-решеточной релаксации, связанный с передачей энергии быстро релаксирующим центрам, характеризуется набором времен спин-решеточной релаксации. При наличии набора спинов В с различными временами корреляции  $\tau_c$  полученные выше результаты обобщаются следующим образом. Вместо (3.71) получаем

$$\nu(t) = \nu_0 \cdot \exp \left[ -\frac{8\pi^2}{9V^3} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B \int |X(\tau_c)| \varphi_t(X(\tau_c)) p(\tau_c) d\tau_c dX \right], \quad (3.82)$$

где, как видно, появилось дополнительное усреднение по спинам с разными  $\tau_c$ , а  $p(\tau_c)d\tau_c$  — статистический вес спинов с заданным временем спин-решеточной релаксации. Ниже, в связи с обсуждением спектральной диффузии, вызванной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия флип-флоп переверотами спинов В, будет рассмотрена модель, в которой для спинов В введено распределение по скоростям переориентации.

Необратимой расфазировкой спинов, обусловленной случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия возбуждаемых спинов со спинами типа В переверотами последних, можно пренебречь как в статическом пределе  $\tau_c \gg \tau$  (3.80), так и в условиях очень быстрой спектральной диффузии  $\tau_c \ll \tau$  (3.75), когда наступает явление сужения линии ЭПР. Эффективное время спада сигнала ЭСЭ в  $e$  раз при  $\tau_c \gg \tau$ , как следует из (3.79), растёт с увеличением  $\tau_c$  по закону

$$T_\Phi \approx \frac{\tau_c^{1/3}}{(\gamma_A \gamma_B \hbar C_B)^{2/3}}, \quad (3.83)$$

а при  $\tau_c \ll \tau$   $T_\Phi$  уменьшается с ростом  $\tau_c$ :

$$T_\Phi \approx \frac{1}{(\gamma_A \gamma_B \hbar C_B)^2 \tau_c}. \quad (3.84)$$

Эти соотношения подтверждают общую закономерность изменения эффективного времени фазовой релаксации с ростом скорости спектральной диффузии (см. § 2.8, гл. 1, рис. 1.12). Время  $T_\Phi$  принимает минимальное значение в области  $\gamma_A \gamma_B \hbar C_B \tau_c \approx 1$ . Это наименьшее время фазовой релаксации имеет величину  $T_\Phi \approx 1/\Delta\omega_{1/2}$ .

### 3.3. Сопоставление теорий спектральной диффузии в образцах типа $T_1$

Спектральная диффузия в магнитно-разбавленных твердых телах, обусловленная модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов А со спинами В процессом спин-решеточной релаксации, впервые была рассмотрена в работе Клаудера и

Андерсона [3]. Эти авторы предположили, что спектральная диффузия может быть аппроксимирована лоренц-марковским случайным процессом. Результаты их работы уже обсуждались выше в гл. 1, § 2.6. Теория Клаудера и Андерсона сыграла большую роль в развитии теории ЭСЭ в магнитно-разбавленных твердых телах. Однако она не может объяснить ряд экспериментальных результатов. Например, экспериментально установлено [59, 60], что органические свободные радикалы и ион-радикалы в качестве спинов В вызывают спад сигнала первичного ЭСЭ по экспоненциальному закону

$$v(2\tau) = v_0 \cdot \exp(-2b\tau); \quad b \simeq 10^{-13} C \text{ с}^{-1}. \quad (3.85)$$

Отметим, что указанные парамагнитные частицы характеризуются сравнительно длинными временами спин-решеточной релаксации, так что выполняется условие  $\tau < \tau_c$ . Согласно [3], в этой ситуации спад сигнала первичного ЭСЭ должен был бы

описываться соотношением  $\sim \exp\left(-\frac{2\Delta\omega^{1/2}\tau^2}{\tau_c}\right)$  (см. табл. 1.1). Теория, развитая в [3], не учитывает также конечного масштаба дипольного уширения линии ЭПР, связанного с наличием собственного объема молекул, вследствие которого при быстрой спектральной диффузии возникает общее сужение диполь-дипольного контура.

Этот недостаток модели Клаудера и Андерсона был преодолен в работах [4, 50, 61, 62], где авторы отказались от попытки моделировать характер случайных изменений суммарного сдвига резонансной частоты спина  $\Delta\omega_R(t)$ . В [50, 61, 62] моделируется случайный процесс переворотов отдельных спинов. Мимс [50] предположил, что при любых временах  $t$  проекция спинов  $m(t)$  представляет нормальный процесс с функцией корреляции  $F(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$ . Полученный им результат совпадает с (3.73).

Для нормального процесса  $m(t)$  различные значения проекции спина должны быть распределены по гауссовому закону. Такая модель, по-видимому, может найти применение только для системы спинов с  $S \gg 1$ .

Что касается частиц с небольшим значением  $S$ , более оправданным представляется считать, что  $m(t)$  принимает только дискретные значения:  $-S, \dots, +S$ . Такая модель была рассмотрена в работах [61, 62] для случая  $S=1/2$ . Согласно [61, 62], спины В совершают скачкообразные переходы между двумя значениями ориентации спина с  $m = \pm 1/2$ .

Хью и Хартман [62] рассчитали среднее значение случайной величины  $|X|$  (3.70) для пуассоновского процесса переворотов спина  $S=1/2$  между двумя положениями и выразили результаты расчета через табулированные ими функции. Расчеты  $|X|$  для пуассоновского процесса были проведены также в

работе [51]. Было показано, что вклад таких реализаций случайного процесса  $m(t)$ , когда за время наблюдения сигнала ЭСЭ спины успевают изменить свою ориентацию не более одного раза, приводит к спаду сигнала ЭСЭ по закону  $v(2\tau) \sim \exp \times (-2W \cdot \Delta\omega_{1/2} \cdot \tau^2)$ , где  $W$  — средняя частота переворота спинов.

В работах [4, 61] использован такой способ статистического усреднения по всем возможным реализациям пространственного распределения спинов В, который не применим к магнитно-разбавленным твердым телам. Поэтому результаты [4, 61] можно использовать только при описании процесса спектральной диффузии в магнитно-концентрированных твердых телах, т. е. когда степень заполнения узлов решетки парамагнитными частицами больше 0,01. В случае свободных радикалов с высокой реакционной способностью или ионных кристаллов с большими гидратными сферами степень заполнения может быть больше 0,01 даже при сравнительно низких концентрациях спинов. Например, предположим, что два радикала не стабилизируются в твердой матрице на расстояниях меньше, чем  $R_0$ . Тогда  $(4/3)\pi R_0^3$  — объем эффективной «ячейки», которая может быть занята только одним радикалом. Степень заполнения таких «ячеек» равна  $C(4/3)\pi R_0^3$ , где  $C$  — концентрация спинов. При концентрации  $C = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  твердое тело надо рассматривать как магнитно-концентрированное, когда радиус реакции рекомбинации

$$R_0 \geq \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi C}} 0,01 \cong 12 \text{ \AA}.$$

Для магнитно-концентрированных твердых тел спектральная диффузия, вызванная перескоками спинов В между двумя положениями с  $m = \pm 1/2$ , приводит к спаду сигналов ЭСЭ по закону [61]:

а) в области медленной спектральной диффузии, когда  $\tau W < 1$ ,

$$\begin{aligned} v(2\tau) &\cong v_0 \exp(-2b\tau - m\tau^2); \\ v(2\tau + T) &\cong v_0 \exp(-2b\tau - m\tau(T + \tau)); \\ b = \frac{4\pi}{15} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B; \quad m &= \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B W; \end{aligned} \quad (3.86)$$

б) в области быстрой спектральной диффузии, когда наступает эффект сужения, т. е.  $\tau W > 1$ ,

$$v(2\tau) = v(2\tau + T) \sim \exp(-2 \langle \Delta\omega_0^2 \rangle W^{-1} \tau), \quad (3.87)$$

где  $-\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  — вклад диполь-дипольного взаимодействия со спинами В во второй момент спектральной линии спинов А:

$$\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = \frac{1,25}{\pi} \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 d^{-3} C_B. \quad (3.88)$$

Теоретически рассчитанная кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ в предельных случаях медленных и быстрых переворотов спинов В для магнитно-разбавленных твердых тел ( $\Delta\omega_{1/2} = 2,5\gamma^2\hbar C_B$ )

Медленная спектральная диффузия	Быстрая спектральная диффузия	Ссылка
$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau_c^{-1}\tau^2)$	$\exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau)$	[3]
$\exp\left(-\frac{1,88\Delta\omega_{1/2}}{\sqrt{\tau_c}}\tau^{3/2}\right)$	$\exp(-1,88\Delta\omega_{1/2}\sqrt{\tau_c\tau})$	[50]
$\exp\left(-2b\tau\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^\kappa\right),$ $\kappa \geq 1/2;$ $b \approx \Delta\omega_{1/2}$	$\exp\left(-\frac{8\sqrt{2}\pi^2}{9\sqrt{3\pi}}\gamma^2\hbar C_B\sqrt{\tau_c\tau}\right)$	[51]

Результаты различных теорий, анализирующих кинетику спада сигналов ЭСЭ в предельных случаях быстрой и медленной спектральной диффузии в образцах типа  $T_1$  (магнитно-разбавленные системы), суммированы в табл. 3.4.

#### 3.4. Вклад парамагнитных примесей с короткими временами релаксации в спад сигналов ЭСЭ

Парамагнитные примесные центры в качестве спинов В вызывают спад сигналов ЭСЭ по двум механизмам. С одной стороны, они выступают в качестве акцепторов возбуждения и тем самым уменьшают число спинов, возбужденных СВЧ-импульсами и формирующих сигнал эха. С другой стороны, быстрые перевороты спинов-акцепторов в процессе парамагнитной релаксации случайным образом модулируют их диполь-дипольное взаимодействие с возбужденными спинами, вызывая фазовую релаксацию спинов А по механизму спектральной диффузии.

Спин-гамильтониан такой системы уже был приведен выше (см.(3.13)). Предполагая, что времена релаксации  $T_1$ ,  $T_2$  достаточно короткие, и применяя стохастическую теорию, во втором порядке теории возмущений получаем следующие значения для скорости релаксации населенностей и фазовой релаксации некоторого выделенного  $k$ -го спина А:

$$\frac{1}{(T_1)_{kA}} = 2W_k; \quad (3.89)$$

$$\frac{1}{(T_2)_{kA}} = W_k + \frac{4}{3}\pi S_B(S_B + 1)\gamma_A^2\gamma_B^2\hbar^2 \sum_n^{(B)} \frac{1}{r_{kn}^6} f_1(\theta_{kn}), \quad (3.90)$$

где  $f_1(\theta) = \frac{1}{4\pi} (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 T_{1B}$ , а  $W_k$  определяется уравнением (3.22). Релаксация разности населенностей уровней спина А обусловлена передачей энергии спина акцепторам возбуждения. В фазовую релаксацию вносит вклад передача возбуждения (первое слагаемое в (3.90)) и спектральная диффузия (второе слагаемое в (3.90)).

Релаксацию каждого спина А за счет диполь-дипольного взаимодействия с примесями можно описать в рамках блоховской модели  $T_1 - T_2$ . Поэтому вклад  $k$ -го спина А в сигнал ЭСЭ описывается соотношениями

$$v_k(2\tau) \sim \exp\left(-\frac{2\tau}{(T_2)_{kA}}\right) = \exp\left(-K_1\tau \sum_n r_{kn}^{-6} \varphi(\theta_{kn})\right); \quad (3.91)$$

$$v_k(2\tau + T) = v_k(2\tau) \cdot \exp\left(-\frac{T}{(T_1)_{kA}}\right) = v_k(2\tau) \cdot \exp \times \\ \times \left(-K_1 T \sum_n r_{kn}^{-6} f(\theta_{kn})\right),$$

где  $f(\theta)$  определено в (3.22), а  $\varphi(\theta) = f(\theta) + 2f_1(\theta)$ ;

$$K_1 = \frac{4}{3} \pi S_B (S_B + 1) \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2.$$

Скорости поперечной и продольной релаксации зависят от статистики пространственного расположения парамагнитных примесей. В магнитно-разбавленных твердых телах имеется широкий набор значений скоростей, соответствующих различным реализациям пространственного расположения спинов В. Усредняя (3.91) с помощью метода Маркова по всем возможным реализациям пространственного расположения спинов В, получаем следующее выражение для кинетики спада сигналов ЭСЭ, обязанного диполь-дипольному взаимодействию спинов А с примесями, характеризующимися короткими  $T_1$  и  $T_2$ :

$$v(2\tau) = v_0 \exp\left(-K_B \sqrt{\tau} \int_0^\pi \sqrt{\varphi(\theta)} \sin \theta d\theta\right); \\ v(2\tau + T) = v_0 \exp\left(-K_B \int_0^\pi \sqrt{\tau\varphi(\theta) + Tf(\theta)} \sin \theta d\theta\right); \quad (3.92)$$

$$K_B = 4 \cdot 3^{-3/2} \cdot \pi^2 \sqrt{S_B(S_B + 1)} \gamma_A \gamma_B \hbar C_B.$$

Когда разность ларморовских частот спинов А и В достаточно велика, т. е. выполняется условие  $(\omega_A - \omega_B) T_{1,2} \gg 1$ , вклад спинов В в фазовую релаксацию спинов А в основном определяется механизмом спектральной диффузии, а перенос спи-

нового возбуждения от спинов А к спинам В не играет существенной роли. Этот предельный случай был рассмотрен выше в § 3.3. Спад сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ описывается при этом уравнениями (3.75).

### 3.5 Спектральная диффузия в образцах типа $T_2$

Теоретический анализ спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$  является весьма сложной задачей. Одна из основных трудностей связана с тем, что в этом случае флуктуации локальных полей, создаваемых разными спинами, происходят независимо друг от друга. Взаимный переворот двух спинов изменяет одновременно локальные поля, создаваемые обоими спинами в месте нахождения выделенного парамагнитного центра.

Для описания спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$  обычно делается предположение о некоррелированных переворотах спинов\*. Тогда при анализе кинетики спада сигналов ЭСЭ в образцах типа  $T_2$  можно воспользоваться результатом, полученным в теории спектральной диффузии в образцах типа  $T_1$ .

Спад сигналов ЭСЭ за счет случайной модуляции диполь-дипольного взаимодействия спинов процессом миграции спинового возбуждения был рассмотрен в [3], где предположено, что в магнитно-разбавленных твердых телах флип-флоп перевороты спинов можно характеризовать одной частотой переориентации. Согласно [3], спад сигналов ЭСЭ для образцов типа  $T_2$  формально описывается теми же соотношениями, что и для образцов типа  $T_1$ . Причем Клаудер и Андерсон предполагали, что в образцах типа  $T_2$  в качестве характерного времени  $\tau_c$  выступает некоторое среднее эффективное время переворота в процессе спиновой диффузии. Однако в магнитно-разбавленных твердых телах существует набор скоростей флип-флоп переворотов спинов, связанный с наличием различных реализаций пространственного расположения спинов в решетке.

Для того чтобы найти кинетику спада сигналов ЭСЭ в образцах типа  $T_2$ , воспользуемся уравнением (3.82), полученным в § 3.2 при анализе спектральной диффузии в образцах

---

\* Заметим, что процесс спектральной диффузии в принципе зависит от степени взаимной упорядоченности спинов, т. е. от температуры резервуара диполь-дипольного взаимодействия спинов [24]. Поэтому исследование фазовой релаксации в условиях, когда резервуар диполь-дипольного взаимодействия спинов охлажден, могло бы дать интересные сведения об упорядоченности во взаимной ориентации спинов. В случае сильного охлаждения диполь-дипольного резервуара следует отказаться от предположения о независимых переворотах отдельных спинов.

типа  $T_1$  при наличии распределения спинов по скоростям их переворотов. Вначале в выражении (3.82) следует провести усреднение по реализациям случайных изменений проекции спинов  $m(t)$ .

Для описания временных изменений проекций спинов В выберем простейшую модель и предположим, что вероятность изменения ориентации  $p$ -го спина в интервале  $(t, t + dt)$  пропорциональна  $W_p dt$ , т. е.  $m_p(t)$  — пуассоновский случайный процесс. Для пуассоновского процесса вероятность того, что за время  $t$  произойдет  $n$  переворотов  $p$ -го спина, равна [58]

$$w_n^p(t) = \frac{1}{n!} (W_p t)^n \cdot \exp(-W_p t).$$

Вклад  $p$ -го спина В в спад сигналов ЭСЭ, описывается соотношением

$$v^p(t) = \left\langle \exp \left( i A_{kp} \left( \vec{r}_{kp} \right) \int_0^t s(t) m_p(t) dt \right) \right\rangle_t,$$

где  $\langle \dots \rangle_t$  означает усреднение по всем реализациям пуассоновского процесса случайных изменений  $m(t)$ , принимающего значения  $\pm 1/2$ . Благодаря случайным переворотам спина в  $p$ -м узле резонансная частота наблюдаемого спина случайным образом изменяется между двумя значениями, равными  $\pm \frac{1}{2} A_{kp} = \pm \frac{1}{2} \times$

$$\times \gamma^2 \hbar r_{kp}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kp}).$$

Спад сигналов ЭСЭ, обусловленный перескоками частоты между двумя значениями, был рассчитан в § 2.7 гл. 1. Полагая в выражении (1.102) разность частот в двух положениях, равной  $A_{kp}(\vec{r}_{kp})$ , получаем, что вклад  $p$ -го спина В в спад сигнала первичного ЭСЭ описывается выражением

$$v^p(2\tau, W_p) = \exp(-2W_p \tau) \times$$

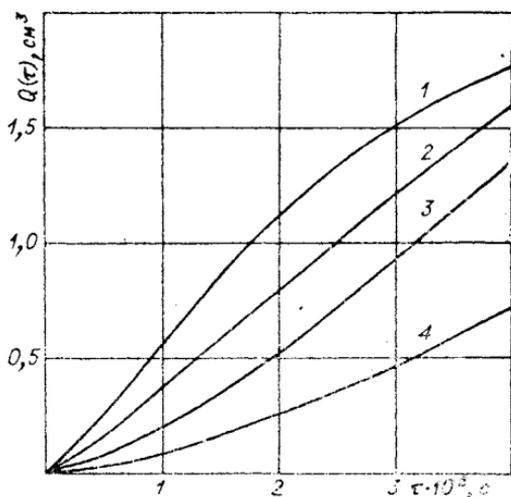


Рис. 3.17. Результаты расчета функции  $Q(\tau)$ .

Значения  $W_{\max}$  (в  $\text{с}^{-1}$ ): 1 —  $1,07 \cdot 10^5$ ; 2 —  $1,5 \cdot 10^4$ ; 3 —  $3,25 \cdot 10^3$ ; 4 —  $6 \cdot 10^2$ .

$$\times \left[ 1 + \frac{W_p}{R_p} \operatorname{sh} 2R_p \tau + \frac{2W_p^2}{R_p^2} \operatorname{sh}^2 R_p \tau \right], \quad (3.93)$$

где  $R_p^2 = W_p^2 - \frac{1}{4} A_{kp}^2$ ,

а спад сигнала стимулированного ЭСЭ описывается, согласно [61], как

$$v^p(2\tau + T, W_p) = \exp(-2W_p \tau) \left[ \operatorname{ch}^2 R_p \tau + W_p^2 R_p^{-2} \operatorname{sh}^2 R_p \tau + \right. \\ \left. + W_p R_p^{-1} \operatorname{sh} 2R_p \tau + \frac{1}{4} A_{kp}^2 R_p^{-2} \exp(-W_p T) \operatorname{sh}^2 R_p \tau \right]. \quad (3.94)$$

Суммарный вклад всех спинов В в спад сигнала ЭСЭ дается соотношением

$$v(t) = \prod_p v^p(t). \quad (3.95)$$

Подставляя (3.93), (3.94) в выражение (3.95) и проводя усреднение по всем реализациям пространственного расположения спинов В в решетке для каждого подансамбля спинов В с заданным значением  $W$ , а затем усредняя по распределению  $\varphi(W)$ , получаем следующий результат:

$$v(2\tau) = v_0 \cdot \exp \left[ -C_B \int d^3 \vec{r} dW \varphi(W) (1 - v(2\tau, W)) \right] = \\ = v_0 \cdot \exp \left[ -4\pi C_B \cdot 10^{-19} \cdot Q(\tau) \right] \quad (3.96)$$

для сигнала первичного ЭСЭ и

$$v(2\tau + T) = v_0 \cdot \exp \left[ -C_B \int d^3 \vec{r} dW \varphi(W) (1 - v(2\tau + T, W)) \right] \quad (3.97)$$

для сигнала стимулированного ЭСЭ.

Численные расчеты спада сигнала первичного ЭСЭ, согласно (3.93) и (3.96), для различных положений максимума функции плотности распределения скорости переверотов  $W_{\max}$  были проведены в [51]. Результаты расчета  $Q(\tau)$  при нескольких значениях  $W_{\max}$  приведены на рис. 3.17. При  $W_{\max} < < 10^3 \text{ с}^{-1}$  для большинства спинов типа В выполняется условие  $W\tau < 1$ , и в соответствии с результатами общего анализа, проведенного в § 3.2, 3.3, спад сигнала первичного ЭСЭ описывается соотношением типа

$$v(2\tau) \sim \exp(-m\tau^2); \quad m \approx \Delta\omega_{1/2} \cdot W_{\max}. \quad (3.98)$$

При смещении максимума  $\varphi(W)$  в сторону бóльших значений  $W_{\max}$  увеличивается число спинов, для которых  $W\tau > 1$  и  $W\tau \sim 1$ , и эти спины должны вызывать соответственно спад сигнала эха типа  $e^{-a\sqrt{\tau}}$  и  $e^{-2b\tau}$ . Как видно из рис. 3.17, при  $10^4 \leq W_{\max} \leq 10^5 \text{ с}^{-1}$  величину  $Q(\tau)$  можно удовлетворительно аппроксимировать линейной функцией  $Q=4 \cdot 10^5 \tau$ . При дальнейшем увеличении  $W_{\max}$  величина  $Q(\tau)$  асимптотически стремится к  $Q(\tau) \sim \sqrt{\tau}$ .

Таким образом, анализ показывает, что спад сигнала первичного ЭСЭ можно приближенно описать законом

$$v(2\tau) \cong v_0 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-13} C_{\text{ВТ}}) \quad (3.99)$$

в том случае, когда максимум распределения  $\varphi(W)$  попадает в интервал  $10^4 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

Неожиданным результатом этого расчета является то, что скорость фазовой релаксации, вызванной спектральной диффузией в образцах типа  $T_2$ , в определенном интервале концентраций спинов, для которых  $10^4 \leq W_{\max} \leq 10^5 \text{ с}^{-1}$ , растет линейно с увеличением концентрации парамагнитных частиц.

### *3.6. Спад сигнала первичного ЭСЭ за счет механизма мгновенной диффузии*

Когда перевороты спинов происходят сравнительно медленно и за время наблюдения сигналов ЭСЭ  $z$ -проекции спинов сохраняются, диполь-дипольное взаимодействие парамагнитных центров вызывает спад сигнала ЭСЭ только по механизму мгновенной диффузии. В этом статическом пределе усреднение в выражении (3.66) по всевозможным реализациям изменений проекции спина  $\langle \dots \rangle_t$  сводится просто к усреднению по двум возможным начальным значениям  $m : m = \pm 1/2$ . С учетом этого из (3.66) получаем, что кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ в отсутствие переворотов спинов ( $S=1/2$ ) описывается выражением

$$v(2\tau) = v_0 \left\langle \sin \theta \cdot \sin^2 \frac{\theta'}{2} \right\rangle \exp \left( -\frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar C \left\langle \sin^2 \frac{\theta'}{2} \right\rangle \tau \right), \quad (3.100)$$

где  $C$  — концентрация парамагнитных центров;  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по распределению ларморовских частот спинов  $g(\omega)$ .

Таким образом, мгновенная диффузия вызывает спад сигнала первичного ЭСЭ по экспоненциальному закону

$$v(2\tau) \sim \exp(-2b_{\text{мд}}\tau) \quad (3.101)$$

со скоростью, равной для  $\gamma = \gamma_e$

$$b_{\text{мд}} = 8,1 \cdot 10^{-13} C \left\langle \sin^2 \frac{\theta'}{2} \right\rangle c^{-1}. \quad (3.102)$$

Отметим, что  $\frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar C = 8,1 \cdot 10^{-13} C$  представляет дипольное статическое уширение линии ЭПР  $\Delta\omega_{1/2}$ .

Начальное значение амплитуды сигнала эха (3.100) показывает, что эффективное число спинов, возбуждаемых СВЧ-импульсами и участвующих в формировании сигнала первичного ЭСЭ, равно

$$C_A = C \left\langle \sin \theta(\omega, \omega_1, t_{и1}) \cdot \sin^2 \frac{1}{2} \theta(\omega, \omega_1, t_{и2}) \right\rangle. \quad (3.103)$$

Из (3.102) видно, что скорость спада  $b_{\text{мд}}$  не зависит от амплитуды и продолжительности первого из СВЧ-импульсов и не равна диполь-дипольному уширению линии поглощения в системе спинов А. Спины, которые не возбуждаются СВЧ-импульсами (спины В) и для которых  $\theta = 0$ , не дают вклада в спад сигнала ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии. Наибольший вклад в мгновенную диффузию дают те спины, которые поворачиваются вторым из последовательности импульсом на угол  $\theta = \pi$ . Наиболее простой вид выражение для скорости (3.102) принимает при полном возбуждении всего спектра ЭПР или для многокомпонентного спектра с расщеплением между компонентами, превышающим амплитуду СВЧ-импульса, при полном возбуждении отдельной компоненты спектра. В этом случае все возбуждаемые спины поворачиваются на одинаковый угол  $\theta = \omega_1 t_{и}$  и скорость релаксации становится равной

$$b_{\text{мд}} = 8,1 \cdot 10^{-13} C_k \sin^2 \left( \frac{\omega_1 t_{и}}{2} \right) c^{-1}, \quad (3.104)$$

где  $C_k$  — концентрация спинов в возбуждаемой компоненте.

Скорость спада сигнала первичного ЭСЭ, обусловленная мгновенной диффузией, зависит от амплитуды СВЧ-импульсов. Это позволяет путем изменения их амплитуды экспериментально выделить вклад мгновенной диффузии в спад сигнала ЭСЭ.

Расфазировка спинов по механизму мгновенной диффузии обусловлена статическим разбросом ларморовских частот спинов, вызванным их диполь-дипольным взаимодействием. Достаточно быстрые случайные перевороты спинов в процессе спин-решеточной релаксации или спиновой диффузии уменьшают вклад механизма мгновенной диффузии в спад сигнала ЭСЭ.

Проведем анализ зависимости вклада механизма мгновенной диффузии в спад сигнала первичного ЭСЭ от скорости пе-

реверотов спинов для пуассоновского процесса случайных изменений  $z$ -проекции спина  $m(t)$ . Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ при произвольной степени возбуждения СВЧ-импульсами спектра ЭПР и любого случайного процесса  $m(t)$  определяется соотношением (3.66). Среднее значение случайной величины  $X(2\tau)$ , которая определяет кинетику спада сигнала эха (3.71), в случае пуассоновского процесса изменения  $m(t)$  с временем переверотов спинов  $W^{-1}$  можно представить в виде

$$\langle |X(2\tau)| \rangle = \sum_n K_n \tau^{n+1} W^n \exp(-2\tau W), \quad (3.105)$$

где  $n$ -е слагаемое дает вклад в спад сигнала ЭСЭ от таких реализаций, в которых происходит  $n$  переверотов спинов, причем

$$K_0 = \sin^2 \frac{\theta'}{2}; \quad K_1 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta'). \quad (3.106)$$

Кинетику спада сигнала ЭСЭ (3.71) с точностью до слагаемых  $O(\tau^3 W^3)$  можно представить как

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-2b_{\text{мд}}\tau - m\tau^2), \quad (3.107)$$

где

$$m = -\frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar c W (2\langle K_0 \rangle - \langle K_1 \rangle). \quad (3.108)$$

Для спинов А, которые в оптимальных условиях поворачиваются импульсами на угол  $\theta' = 120^\circ$ ,  $m_A < 0$ . Для спинов В, которые не возбуждаются импульсами и соответственно поворачиваются на углы  $\theta' \ll 120^\circ$ ,  $m_B > 0$ . Таким образом, перевероты спинов А, как и следовало ожидать, уменьшают их суммарный вклад в спад сигнала ЭСЭ.

Достаточно быстрые перевероты спинов ( $W^{-1} \ll \tau$ ) приводят к исчезновению механизма мгновенной диффузии; вклад всех спинов в спад сигнала ЭСЭ тогда вызывается только спектральной диффузией, обусловленной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия случайными переверотами спинов. В предельной ситуации коротких  $W^{-1} (W^{-1} \ll \tau)$  разделение спинов А и В по их вкладу в кинетику спада сигналов эха теряет смысл.

Для обсуждаемого конкретного модельного процесса  $m(t)$  в общем выражении для амплитуды сигнала первичного ЭСЭ (3.66) удобнее всего сначала провести усреднение по всем возможным реализациям случайного процесса  $m(t)$  и только после этого провести статистическое усреднение по реализациям пространственного расположения парамагнитных центров.

Вклад некоторого выделенного  $p$ -го спина (типа А или В) в спад сигнала  $k$ -го спина описывается выражением

$$v^p(2\tau) = \left\langle \exp \left( i \int_0^{2\tau} s_p(t) A_{kp} m_p(t) dt \right) \right\rangle_t, \quad (3.109)$$

где  $s_p(t) = \cos \theta'(\omega_p, \omega_1)$  в интервале времени  $(0, \tau)$  и  $s_p(t) = -1$  в интервале  $(\tau, 2\tau)$ .

Для описания изменений во времени проекций спинов предполагаем, что вероятность изменения ориентации  $p$ -го спина в интервале  $(t, t + dt)$  пропорциональна  $W dt$ , т. е.  $m_p(t)$  представляет пуассоновский случайный процесс. Процедура усреднения выражений типа (3.109) хорошо разработана (см. гл. 1. § 2). Среднее (3.109) можно представить в виде суммы парциальных величин  $v_+^p$  и  $v_-^p$ , являющихся средним значением для подансамбля спинов  $p$ , которые в момент наблюдения сигнала находятся в состоянии с  $m_p = +1/2$  и  $m_p = -1/2$  соответственно. Величины  $v_+^p, v_-^p$  удовлетворяют кинетическим уравнениям

$$\frac{d}{dt} v_+^p = i s_p(t) \frac{A_{kp}}{2} v_+^p - W (v_+^p - v_-^p); \quad (3.110)$$

$$\frac{d}{dt} v_-^p = - i s_p(t) \frac{A_{kp}}{2} v_-^p - W (v_-^p - v_+^p).$$

Решая уравнения (3.110) и полагая для простоты, что  $A_{kp} \approx \gamma^2 \hbar r_{kp}^{-3}$ , получаем [7]

$$v^p(2\tau, W, \omega_p) = \exp(-2W\tau) \left\{ (\operatorname{ch} R\tau + W R^{-1} \operatorname{sh} R\tau) (\operatorname{ch} R_1\tau + \right. \\ \left. + W R_1^{-1} \operatorname{sh} R_1\tau) + \frac{1}{4} A_{kp}^2 R^{-1} R_1^{-1} \cos \theta'(\omega_p) \operatorname{sh} R\tau \operatorname{sh} R_1\tau \right\}; \quad (3.111)$$

$$R^2 = W^2 - \frac{1}{4} A_{kp}^2; \quad R_1^2 = W^2 - \frac{1}{4} A_{kp}^2 \cos^2 \theta'(\omega_p).$$

Суммарный вклад всех спинов в спад сигнала первичного ЭСЭ дается выражением

$$v(2\tau) = v_0 \cdot \exp \left[ -4\pi C \int r^2 dr d\omega_p g(\omega_p) (1 - v^p(2\tau, W, \omega_p)) \right] = \\ = v_0 \cdot \exp \left( -4\pi C \cdot 10^{-19} Q'(\tau) \right). \quad (3.112)$$

Результаты численных расчетов величины  $Q'(\tau)$  для различных значений скорости переворотов  $W$  приведены на рис. 3.18. В этих расчетах распределение  $g(\omega)$  спинов по их

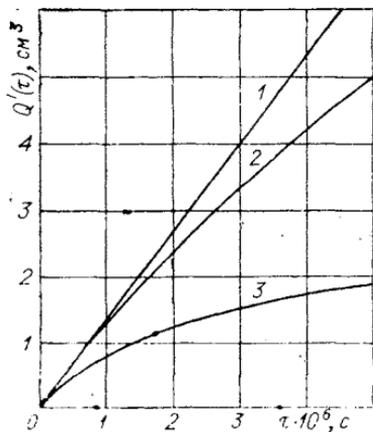


Рис. 3.18. Результаты расчета функции  $Q'(\tau)$  при  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle = 0,6$ .

Значения  $W$  (в  $\text{с}^{-1}$ ): 1—0; 2— $10^4$ ; 3— $10^6$ .

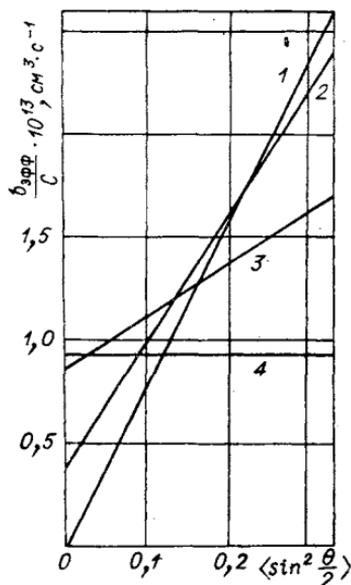


Рис. 3.19. Рассчитанные значения  $b_{\text{эфф}}/C$  в зависимости от  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle$ .

Значения  $W$  (в  $\text{с}^{-1}$ ): 1—0; 2— $10^4$ ; 3— $10^6$ ; 4— $10^7$ .

ларморовским частотам предполагалось гауссовым, полуширина линии между точками максимального наклона была выбрана равной  $2 \Delta$ , длительности обоих импульсов были выбраны равными  $4 \cdot 10^{-8}$  с. Из данных, приведенных на рис. 3.18, видно, что при  $W < 10^4 \text{ с}^{-1}$  спад сигнала ЭСЭ обусловлен только механизмом мгновенной диффузии, величина  $Q'(\tau)$  есть линейная функция времени  $\tau$ . При  $W > 10^6 \text{ с}^{-1}$  спад сигнала ЭСЭ обусловлен только механизмом спектральной диффузии и зависимость  $Q'(\tau)$  от  $\tau$  стремится к корневой асимптотике  $Q'(\tau) \sim \sqrt{\tau}$ . При промежуточных значениях  $W$  в спад сигнала эха вносят вклад оба механизма — мгновенная диффузия и спектральная диффузия.

Теоретически рассчитанная кинетика спада сигнала ЭСЭ в общем случае не описывается простой экспонентой  $\exp(-2b\tau)$ . Однако интервал времени, в котором возможны измерения спада сигнала ЭСЭ, ограничен чувствительностью прибора и его разрешающей способностью и обычно составляет  $3 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-6}$  с. В этом интервале  $Q'(\tau)$  может быть аппроксимирована прямой, тангенс угла наклона которой определяет эффективную скорость релаксации  $b_{\text{эфф}}$  (см. рис. 3.18). Зависимость эффективной скорости релаксации на начальном линейном участке функции  $Q'(\tau)$  от амплитуды СВЧ-импульсов для различных скоростей переверотов спинов представлена на рис. 3.19. Согласно результатам этих расчетов, эффективную ско-

рость релаксации можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$b_{\text{эфф}} = \alpha_c(W)C + \alpha_m(W)C \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle, \quad (3.113)$$

соответствующих вкладам спектральной и мгновенной диффузии.

При  $W < 10^4 \text{ с}^{-1}$  скорость спада сигнала первичного ЭСЭ совпадает с ранее приведенным результатом (3.102). С ростом  $W$  вклад мгновенной диффузии, пропорциональный  $\left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle$ , уменьшается и возрастает вклад механизма спектральной диффузии в спад сигнала эха. Заметное уменьшение вклада мгновенной диффузии в спад сигнала эха происходит тогда, когда скорость переворотов спинов становится больше  $10^4 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3.20). Рассчитанная по начальному участку спада сигнала ЭСЭ эффективная скорость фазовой релаксации за счет механизма спектральной диффузии при сравнительно быстрых переворотах спинов имеет величину порядка

$$b_{\text{эфф}} = \alpha_c C \approx 10^{-13} C \text{ с}^{-1}. \quad (3.114)$$

Если исследовать ЭСЭ в более широком интервале времен  $\tau$  между возбуждающими СВЧ-импульсами до значений  $\tau \approx 10^{-5} \text{ с}$ , то кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ начинает отклоняться от предсказываемой теорией мгновенной диффузии

зависимости даже при  $W < 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Это связано с тем, что при достаточно больших временах наблюдения начинают проявляться сравнительно медленные перевороты спинов.

Как показывает проведенный анализ, для сравнения теории мгновенной диффузии с экспериментальными данными необходимо усреднить величину  $\sin^2 \frac{1}{2} \theta$  по

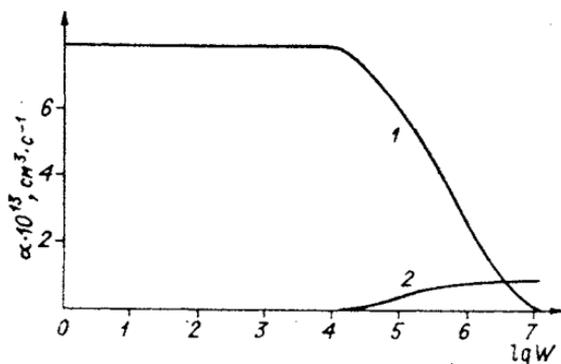


Рис. 3.20. Изменение вклада мгновенной диффузии (1) и спектральной (2) в зависимости от скорости переворотов спинов  $W$ .

распределению ларморовских частот спинов  $g(\omega)$ . В магнитно-разбавленных твердых телах форма линии компонент спектра ЭПР парамагнитных центров обычно описывается гауссовым распределением. Тогда, используя (3.67), для гауссового распределения  $g_r(\omega)$  (1.19) получаем

$$\left\langle \sin^2 \frac{1}{2} \theta \right\rangle = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 a \sqrt{1+x^2}}{1+x^2} \cdot \exp(-\kappa x^2), \quad (3.115)$$

где  $a = (1/2)\omega_1 t_H$ ;  $\kappa = 1/2 \left( \frac{\omega_1}{\Delta\omega_0} \right)^2$  ( $\Delta\omega_0$  — полуширина линии между точками максимального наклона).

Расчет значения  $\left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle$  невозможен

без определения амплитуды СВЧ-поля  $H_1$ . В принципе эта задача может быть решена путем анализа зависимости начальной амплитуды сигнала ЭСЭ  $v_0$  от  $H_1$ . В случае, когда амплитуда СВЧ-поля больше ширины линии, т. е.  $\kappa \gg 1$ , все спины поворачиваются на одинаковый угол  $\theta$ . Тогда из (3.66) следует, что при  $\theta = \theta' v_0 \sim \sin \theta \cdot \sin^2 \frac{1}{2} \theta$ . В этом случае

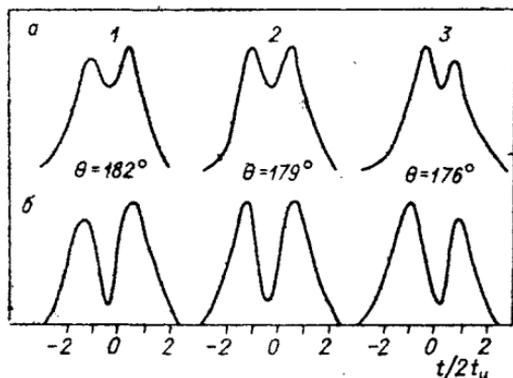


Рис. 3.21. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) формы сигнала первичного ЭСЭ при различных значениях амплитуды СВЧ-импульсов ( $\theta = \gamma_e H_1 t_H$ ).  $H_1$  для сигналов 1 и 3 (а) изменено на  $\pm 0,05$  дБ относительно сигнала 2.

максимум сигнала ЭСЭ достигается при  $\theta = 120^\circ$ . Амплитуда СВЧ-поля  $H_1$ , соответствующая этому углу поворота, равна  $H_1^M = (2\pi/3)(1/\gamma t_H)$ .

При частичном возбуждении спектра, когда амплитуда СВЧ-поля меньше ширины линии ( $\kappa < 1$ ), определение абсолютных значений  $H_1$  становится более сложной задачей. Как было показано в § 1.3 гл. 1, от величины  $H_1$  сильно зависит форма сигнала ЭСЭ. Это обстоятельство позволяет определять  $H_1$ , анализируя форму сигнала эха. Амплитуда сигнала ЭСЭ для спинов с гауссовым распределением ларморовских частот определяется выражением, аналогичным (1.22):

$$v(t) = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^3(a \sqrt{1+x^2})}{(1+x^2)^2} \left[ \sqrt{1+x^2} \cos(a \sqrt{1+x^2}) \times \right. \\ \left. \times \cos(ax) + x \sin(a \sqrt{1+x^2}) \sin(ax) \right] \cdot \exp(-\kappa x^2); \quad c = \frac{t}{2t_H}. \quad (3.116)$$

Форма сигнала ЭСЭ в области максимальных значений амплитуды СВЧ-поля  $H_1$  чрезвычайно чувствительна к измене-

нию  $H_1$ . На рис. 3.21 приведены измеренные на эксперименте с атомами водорода и рассчитанные по соотношению (3.116) формы сигнала ЭСЭ при различных значениях  $H_1$  (в расчетах  $\Delta\omega = 2\Theta$ ). Как видно, характерная «двугорбая» форма сигнала позволяет определять значения  $\gamma H_1 t_n$  с точностью до 2–3°. Таким образом, анализ формы сигнала ЭСЭ позволяет определять абсолютные значения амплитуды СВЧ-поля [52].

#### § 4. ВКЛАД МАГНИТНЫХ ЯДЕР МАТРИЦЫ В ФАЗОВУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СПИНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Распространенным механизмом фазовой релаксации электронных спинов является случайная модуляция электрон-ядерного спин-спинового взаимодействия. В жидкостях такая модуляция обусловлена, прежде всего, поступательной и вращательной диффузией частиц, химическим обменом и т. д. [1]. В твердых телах подвижность парамагнитных частиц ответственна за флуктуации локальных магнитных полей только в редких случаях. В качестве примеров можно отметить усреднение СТВ неспаренных электронов с магнитными ядрами в результате заторможенного внутреннего вращения групп и фрагментов в органических радикалах [63] или за счет быстрой поступательной диффузии парамагнитных частиц в кристаллах, как это, например, обнаружено для F-центров в KCl [64].

В твердых телах, когда подвижность парамагнитных частиц заморожена, механизмом, вызывающим случайную модуляцию электронно-ядерного взаимодействия, может быть процесс спин-решеточной релаксации ядерных спинов или процесс спиновой диффузии в системе ядерных спинов.

Магнитные ядра характеризуются, как правило, длинными по сравнению с временами наблюдения ЭСЭ временами спин-решеточной релаксации  $T_n \sim 1$  с, и поэтому за времена наблюдения ЭСЭ ( $\tau \sim 10^{-6}$  с) спин-решеточное взаимодействие ядерных спинов практически не успевает изменить их ориентации. Поэтому можно ожидать, что модуляция частоты электронного спина за счет спин-решеточной релаксации окружающих ядер не должна давать заметного вклада в фазовую релаксацию электронных спинов. Модельные расчеты подтверждают это утверждение. Действительно, представим свиг частоты электронного спина, обусловленный диполь-дипольным электрон-ядерным взаимодействием, в виде

$$\Delta\omega(t) = \sum_k A_k m_k(t) \hat{S}_z; \quad A_k = \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar}{r_k^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_k), \quad (3.117)$$

где  $\gamma_n$  и  $\gamma_e$  — гиромагнитные отношения ядер и электрона соответственно;  $\vec{r}_k$  — радиус-вектор  $k$ -го магнитного ядра. Для простоты спин магнитных ядер будем полагать равным 1/2.

Предположим, что спин-решеточное взаимодействие со средней частотой  $\tau_{1n}^{-1}$  изменяет ориентацию ядерного спина и что  $m_k(t)$  представляет пуассоновский случайный процесс. Вклад  $k$ -го ядра в спад сигнала ЭСЭ равен

$$v^k(t) = \left\langle \exp \left( i A_k \int_0^t s(t) m_k(t) dt \right) \right\rangle. \quad (3.118)$$

Проводя усреднение по всем реализациям  $m_k(t)$ , получаем следующее выражение для амплитуды сигнала первичного ЭСЭ, аналогичное (3.93):

$$v^k(2\tau) = \exp \left( -\frac{2\tau}{\tau_{1n}} \right) \left[ 1 + \frac{1}{\tau_{1n} R_k} \operatorname{sh} 2R_k \tau + \frac{2}{\tau_{1n}^2 R_k^2} \operatorname{sh}^2 R_k \tau \right]; \quad (3.119)$$

$$R_k^2 = \tau_{1n}^{-2} - \frac{1}{4} A_k^2.$$

При  $\tau_{1n} \sim 1$  с для всех магнитных ядер, попадающих в сферу с радиусом порядка  $1000 \text{ \AA}$ , выполняется условие медленной спектральной диффузии  $\tau_{1n}^{-2} \ll A_k^2(r_k)$ . Кроме того, в экспериментах по ЭСЭ, как уже указывалось, выполняется соотношение  $\tau_{1n} \gg \tau$ . С учетом этих условий приведенный выше результат можно представить в виде

$$v^k(2\tau) \approx \exp \left( -\frac{2\tau}{\tau_{1n}} + \frac{2}{\tau_{1n} A_k} \sin A_k \tau \right). \quad (3.120)$$

Спад сигнала ЭСЭ, обусловленный взаимодействием со всеми ядрами матрицы, равен

$$v(2\tau) = \prod_k v^k(2\tau) \cong \exp \left( \sum_k^{(R_0)} \left( -\frac{2\tau}{\tau_{1n}} + \frac{2}{\tau_{1n} A_k} \sin A_k \tau \right) \right), \quad (3.121)$$

где суммирование в экспоненте ведется по всем узлам решетки, занятым магнитными ядрами внутри сферы с радиусом  $R_0$ , определяемым из условия  $\frac{1}{2} \gamma_e \gamma_n \hbar R_0^{-3} \tau_{1n} = 1$ . Отметим, что в отличие от магнитно-разбавленных систем электронных спинов магнитные ядра образуют магнитно-концентрированную систему. Поэтому нет надобности проводить дополнительное усреднение по реализациям пространственного расположения магнитных ядер в решетке. Заменяя решеточные суммы в (3.121) интегралами, приходим к следующему результату:

$$v(2\tau) \cong \exp(-m\tau^2);$$

$$m = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \gamma_e \gamma_n \hbar C_n \tau_{1n}^{-1}, \quad (3.122)$$

где  $C_n$  — концентрация магнитных ядер. Из этих уравнений

следует, что  $m \sim 10^8 \text{ с}^{-2}$  для  $C_n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_{In} \sim 1 \text{ с}$  и тогда модуляция электрон-ядерного взаимодействия спин-решеточной релаксацией ядер дает пренебрежимо малый вклад в фазовую релаксацию электронных спинов.

Более эффективным механизмом фазовой релаксации электронных спинов является случайная модуляция спин-спинового взаимодействия парамагнитных центров с магнитными ядрами матрицы процессом ядерной спиновой диффузии. Согласно теории ядерной спиновой диффузии, развитой в работах Хуцишвили [28], флип-флоп перевороты соседних ядерных спинов происходят с частотой

$$W_n = \frac{\gamma_n^2 \hbar}{10a_n^3} = \frac{\gamma_n^2 \hbar}{10} C_n \sim 10^3 \div 10^4 \text{ с}^{-1}, \quad (3.123)$$

когда  $C_n \sim 10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$ .

Для систем, в которых электрон-ядерное взаимодействие модулировано флип-флоп переходами ядерных спинов, можно обобщить рассмотренную выше модель спектральной диффузии за счет переворотов ядер в процессе спин-решеточной релаксации. При этом следует учесть два новых момента. Сильное магнитное поле электронного спина затрудняет флип-флоп переходы ядер, расположенных вблизи электронного спина. Возникает так называемый диффузионный барьер, радиус которого примерно равен  $\delta \approx 10^{-7} \text{ см}$  [28]. Кроме того, сдвиг частоты (3.117) изменяется в результате одновременной переориентации спинов двух ядер, участвующих во флип-флоп процессе.

Предположим, что флип-флоп совершают только те соседние ядра, которые находятся за диффузионным барьером. Если радиус диффузионного барьера  $\delta$  больше среднего расстояния между магнитными ядрами матрицы  $a_n$ , сдвиг резонансной частоты электронного спина за счет флип-флопа  $k$ -й пары ядер можно аппроксимировать в виде

$$\Delta\omega_k(t) \cong \frac{3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar}{r_k^4} \varepsilon(t) \equiv \Delta\omega_k \cdot \varepsilon(t), \quad (3.124)$$

где  $r_k$  — расстояние от электронного спина до  $k$ -й пары ядер;  $\varepsilon(t)$  — случайная функция времени, принимающая значения  $\pm 1/2$  со средней частотой флип-флоп переходов  $W_n$ .

Убедимся в том, что в условиях наблюдения ЭСЭ диффузионный барьер действительно может проявляться. Рассмотрим электрон и два ядра со спинами  $I_1$  и  $I_2$ . Спин-гамильтониан системы выберем в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hbar\omega_0 \hat{S}_z + \hbar\omega_n (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \hbar A_1 \hat{S}_z \hat{I}_{1z} + \\ & + \hbar A_2 \hat{S}_z \hat{I}_{2z} + \hbar \hat{V}. \end{aligned} \quad (3.125)$$

Различие констант  $A_1$  и  $A_2$  отражает тот факт, что вокруг электрона имеется градиент магнитного поля. Слагаемое  $\hat{V}$  в (3.125) вызывает флип-флоп переходы ядер. Предположим, что в начальный момент в результате действия СВЧ-импульса система находится в состоянии  $\Psi_H = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_e^+ \rangle + |m_e^- \rangle) \cdot |m_{1n}^+ \rangle \times |m_{2n}^- \rangle$ , где  $|m^\pm \rangle$  — собственные состояния операторов  $\hat{S}_z, \hat{I}_{1z}, \hat{I}_{2z}$ , соответствующие собственным значениям  $\pm 1/2$ . В этом состоянии среднее значение проекции электронного спина на ось  $z$  равно нулю. Вероятность того, что к моменту  $t$  — времени наблюдения — в системе произойдет флип-флоп переворот ядер, и система окажется в состоянии  $\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_e^+ \rangle + |m_e^- \rangle) \cdot |m_{1n}^- \rangle \cdot |m_{2n}^+ \rangle$ , равна

$$p(t) = \frac{V_{kH}^2}{R^2} \sin^2 Rt; \quad R^2 = V_{kH}^2 + \frac{1}{16}(A_1 - A_2)^2. \quad (3.126)$$

Отсюда следует, что магнитные ядра, расположенные достаточно близко к электрону и для которых достаточно велик градиент магнитного поля  $A_1 - A_2 \simeq \gamma_e \gamma_n \hbar a r_k^{-4}$  (3.124), не участвуют во флип-флоп переворотах.

Для проведения дальнейших расчетов предположим, что флип-флопы разных пар спинов можно считать происходящими независимо друг от друга. В таком случае амплитуду сигнала первичного эха можно представить в виде

$$v(2\tau) \simeq \prod_k v^k(2\tau). \quad (3.127)$$

Полагая, что вероятность изменения знака  $\epsilon_k(t)$  в интервале времени от  $t$  до  $t + dt$  равна  $W_n dt$ , получаем

$$v^k(2\tau) = \exp(-2W_n \tau) \left[ 1 + \frac{W_n}{R_k} \text{sh} 2R_k \tau + \frac{2W_n^2}{R_k^2} \text{sh}^2 R_k \tau \right], \quad (3.128)$$

где  $R_k^2 = W_n^2 - \frac{\Delta\omega_k^2}{4}$ .

Времена наблюдения  $\tau$  лежат в пределах от  $0,5 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-6}$  с и являются малыми по сравнению с характерным временем флип-флопа  $W_n^{-1}$ . Поэтому основной вклад в спад сигнала эха дают те пары ядер, которые попадают в область медленной спектральной диффузии, т. е. для которых выполняется условие  $\Delta\omega_k > 2W_n$ . При достаточно малых временах  $\tau$ , когда для всех спинов выполняется условие  $\Delta\omega_k \tau < 1$ , из (3.128) получаем

$$v^k(2\tau) \simeq \exp\left(-\frac{1}{3} W_n \cdot \Delta\omega_k^2 \cdot \tau^3\right). \quad (3.129)$$

Подстановка (3.129) в (3.127) дает

$$v(2\tau) \approx \exp \left[ -\frac{1}{3} W_n \tau^3 (3a_n \gamma_e \gamma_n \hbar)^2 4\pi C_n \int_{\delta}^{\infty} \frac{dr}{r^6} \right] = \\ = \exp \left[ -\frac{12\pi}{5} \left( \frac{a_n}{\delta} \right)^2 \frac{\gamma_n^2 \gamma_e^2 \hbar^2}{\delta^3} W_n C_n \tau^3 \right]. \quad (3.130)$$

Последняя формула описывает спад сигнала эха только при временах  $\tau < \delta^4 / (3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar)$ . Возможность проявления кинетики (3.130) существенным образом зависит от радиуса диффузионного барьера. Например, при  $\delta = 10^{-7}$  см кинетика вида (3.130) имеет место при  $\tau < 3 \cdot 10^{-6}$  с, в то время как при  $\delta = 0,5 \cdot 10^{-7}$  см спад сигнала эха описывается (3.130) только при  $\tau < 0,2 \cdot 10^{-6}$  с.

Кинетику спада сигнала эха при  $\tau > \delta^4 / (3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar)$  можно найти следующим образом. В области уширения, когда  $\Delta\omega_k > W_n$ , в линейном по малому параметру  $W_n \tau$  приближении из (3.128) получаем

$$v^k(2\tau) \approx \exp \left( -2W_n \tau + \frac{2W_n}{\Delta\omega_k} \sin \Delta\omega_k \tau \right). \quad (3.131)$$

Подстановка (3.131) в (3.127) дает [6]

$$v(2\tau) \cong \exp \left[ -\frac{32\pi}{21} W_n C_n (3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar)^{3/4} I \tau^{7/4} \right], \quad (3.132)$$

где

$$I = \int_{x_1}^{x_2} x^{-3/4} \cdot \sin x dx; \quad x_1 = W_n \tau \ll 1; \quad x_2 = \frac{3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar}{\delta^4} > 1.$$

Как показали численные расчеты, в указанных пределах  $I$  принимает значения от 1 до 1,6. При  $x_1 = 0$ ,  $x_2 \rightarrow \infty$ ,  $I \approx 1,3$ . Используя (3.127) и (3.128), спад сигналов ЭСЭ при произвольном значении параметров  $W_n$ ,  $\delta$ ,  $\tau$  можно представить в виде

$$v(2\tau) \cong \exp(-2W_n \tau) \cdot \exp \left[ \sum_k \left( \frac{W_n}{R_k} \operatorname{sh} 2R_k \tau + \frac{2W_n^2}{R_k^2} \operatorname{sh}^2 R_k \tau \right) \right].$$

Заменяя решеточную сумму интегралом, получаем

$$v(2\tau) \cong \exp(-2W_n \tau) \exp \left( 4\pi C_n \int_{\delta}^{\infty} dr r^2 \left( \frac{W_n}{R} \operatorname{sh} 2R\tau + \frac{2W_n^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \right) \right).$$

Таким образом, фазовая релаксация, обусловленная случайной модуляцией электрон-ядерного взаимодействия ядерной спиновой диффузией, приводит к спаду сигнала первичного ЭСЭ по закону

$$v(2\tau) = \exp(-m\tau^\kappa), \quad (3.133)$$

где  $2 \leq \kappa \leq 3$ . В области сравнительно малых  $\tau$  параметр  $\kappa = 3$  с ростом  $\tau$  кинетика спада сигнала эха (3.133) стремится к

$$v(2\tau) \Rightarrow \exp(-m\tau^{7/4}); \quad (3.134)$$

$$m \simeq 2\pi W_n C_n (3a_n \gamma_n \gamma_e \hbar)^{3/4}.$$

Переходная область от  $\kappa = 3$  к  $\kappa \approx 2$  зависит от величины диффузионного барьера и скорости спиновой диффузии. Изучение вклада магнитных ядер матрицы в спад сигналов ЭСЭ открывает возможность определить скорость взаимных флип-флоп переверотов ядерных спинов, величину диффузионного барьера, среднее расстояние между магнитными ядрами.

### § 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАЗОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Фазовая релаксация в спиновых системах может быть, вообще говоря, вызвана спин-спиновыми или спин-решеточным взаимодействиями. Относительный вклад различных механизмов фазовой релаксации зависит от целого ряда параметров, в том числе концентрации парамагнитных центров, концентрации магнитных ядер, температуры и т. д.

В настоящее время особенно большое значение для развития теории парамагнетизма и разработки физико-химических приложений метода ЭПР имеет изучение роли спин-спиновых взаимодействий в динамике спинов в магнитно-разбавленных твердых телах. Этим, по-видимому, прежде всего объясняется тот факт, что до сих пор с помощью метода ЭСЭ в основном исследовались только такие системы, в которых доминирующую роль в фазовой релаксации играет диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными центрами и их взаимодействие с окружающими магнитными ядрами.

Кроме этого, согласно результатам теоретического анализа, проведенного в предыдущих параграфах, электрон-электронное и электрон-ядерное взаимодействия вызывают спад сигнала ЭСЭ за времена порядка  $10^{-6}$  с при концентрации парамагнитных центров  $C \sim 10^{18} - 10^{19}$  см $^{-3}$  или концентрации магнитных ядер  $C_n \sim 10^{22}$  см $^{-3}$ . Это означает, что для выявления вклада спин-решеточного взаимодействия в фазовую релаксацию электронных спинов надо, с одной стороны, добиваться минимального содержания магнитных ядер, а с другой — понижать концентрацию парамагнитных центров. Но уменьшение концентрации спинов, естественно, снижает возможность исследования кинетики спада сигнала ЭСЭ в достаточно широком интервале времен из-за ограниченной чувствительности метода ЭСЭ.

В этом параграфе обсуждаются экспериментальные данные по вкладу спин-спиновых взаимодействий в спад сигнала ЭСЭ. В экспериментах по ЭСЭ парамагнитных частиц, стабилизированных в твердых матрицах, в области достаточно низких концентраций электронных спинов часто оказывается, что спад сигнала ЭСЭ не зависит от концентрации парамагнитных центров и определяется взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами. С повышением концентрации парамагнитных центров в электронной фазовой релаксации начинает обнаруживаться и играть основную роль спин-спиновое взаимодействие между парамагнитными центрами.

### 5.1. Вклад магнитных ядер матрицы

Для изучения вклада магнитных ядер в фазовую релаксацию электронных спинов можно применять несколько методических приемов.

Измеряя скорость спада сигналов ЭСЭ при различных концентрациях парамагнитных частиц и экстраполируя скорость к нулевой концентрации, можно выделить вклад механизмов фазовой релаксации, не зависящий от концентрации парамагнитных частиц. Этот вклад обусловлен взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами и с решеткой. Если связь спинов с решеткой сравнительно слабая, то таким методом можно выделить вклад магнитных ядер в релаксацию электронных спинов\*.

В [65] был изучен спад сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ парамагнитных ионов трехвалентного железа в миоглобине при 1,2 и 4,2К. Скорость спада сигналов ЭСЭ оставалась неизменной при изменении концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в пределах  $10^{17}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. На основании этого был сделан вывод о том, что фазовая релаксация спинов  $\text{Fe}^{3+}$  обусловлена взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами — азотом, протонами лигандов и воды.

Исследование ЭСЭ ионов трехвалентного хрома в решетке  $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при 4,2К показало [53], что при концентрации ионов меньше  $6,7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> спад сигнала первичного ЭСЭ не зависит от их концентрации. В [53] высказано предположение, что в указанной ситуации фазовая релаксация определяется флуктуацией локального магнитного поля, создаваемого протонами воды.

---

\* Отметим, что иногда спад сигнала ЭСЭ может не зависеть от концентрации парамагнитных центров, даже если существенный вклад в фазовую релаксацию вносит диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными центрами. С этим можно встретиться тогда, когда распределение спинов в решетке неравномерно и при изменении средней концентрации спинов их локальная концентрация не меняется. Примеры таких эффектов будут обсуждены в гл. 6, § 1.

Чтобы убедиться в том, что не зависящая от концентрации парамагнитных частиц релаксация связана с магнитными ядрами, а не со спин-решеточным взаимодействием, необходимо провести измерения и проанализировать результаты, полученные при различных температурах. В [63, 65] детальный анализ температурной зависимости спада сигналов ЭСЭ не проводился.

Надежную информацию о роли магнитных ядер матрицы в фазовой релаксации электронных спинов можно получить, если удастся провести исследование ЭСЭ в образцах с различной концентрацией магнитных ядер, например, при различном изотопном составе ядер матрицы.

Гордон и Бауэрс [48] исследовали ЭСЭ примесных центров фосфора в кремнии при 1,4К и обнаружили, что скорость фазовой релаксации не изменяется при увеличении концентрации фосфора от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. В то же время при обогащении матрицы немагнитным изотопом <sup>28</sup>Si время фазовой релаксации увеличилось в 2 раза: от  $2,4 \cdot 10^{-4}$  до  $5,2 \cdot 10^{-4}$  с. Это указывает на то, что фазовая релаксация связана с взаимодействием парамагнитных центров с магнитными ядрами <sup>28</sup>Si, естественное содержание которых в кремнии примерно 5%.

Подтверждением того, что при сравнительно низких концентрациях фосфора (меньше  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>) фазовая релаксация фосфора в кремнии обусловлена взаимодействием с магнитными ядрами, является также наблюдаемая на опыте кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ. В [48] отмечается, что эта кинетика близка к зависимости

$$v(2\tau) \approx v_0 \exp(-m\tau^2), \quad (3.135)$$

которую, согласно теории, изложенной в предыдущем параграфе, можно ожидать для фазовой релаксации за счет магнитных ядер матрицы.

Исследование ЭСЭ проводилось и в работе [66]. Было показано, что спад сигнала первичного ЭСЭ не зависит от концентрации фосфора в интервале  $C = 10^{16} \div 6,6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Авторы [66] описали кинетику спада сигнала эха функцией

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-2b\tau - m_1\tau^3), \quad (3.136)$$

где  $2b = 3,3 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>;  $m_1 = 1,6 \cdot 10^{11}$  с<sup>-3</sup>.

По мнению авторов этой работы, спад сигнала эха типа  $\exp(-m_1\tau^3)$  вызван спектральной диффузией за счет случайной модуляции электрон-ядерного взаимодействия процессом ядерной спиновой диффузии.

В [67] исследовалось ЭСЭ иминоксильных радикалов в замороженных при 77К растворах спиртов при концентрации радикалов  $5 \cdot 10^{17} \div 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При этом обнаружено уменьшение скорости спада сигнала первичного ЭСЭ при переходе от спирта, содержащего протоны, к дейтерированному спирту,

Значения параметров  $m$ , характеризующих кинетику фазовой релаксации, обусловленной магнитными ядрами:  $v(2\tau) = v(0)\exp(-m\tau^2)$   
(по данным работ [6], [54], [68])

Образец	Радикал	$m \cdot 10^{-11},$ с <sup>-2</sup>
Замороженные растворы серной кислоты	Атомы H	$7 \cdot 10^{-16} C_n^2$
Полиэтилен	Алкильный	4
Дейтерополиэтилен	»	1
Полипропилен	Перекисный	70
Дейтерополипропилен	»	7
Полипропилен	Алкильный	50
Полиэтиленгликоль	»	20
Замороженные растворы радикалов в 2-метилтетрагидрофуране	D(ФНГ)	4
	(нафталин) <sup>-</sup>	2,5
	(нафталин- $d_8$ ) <sup>-</sup>	4
	(1, 3, 5-трифенил-бензол) <sup>-</sup> (трифенилен) <sup>-</sup>	4
Замороженные растворы радикалов в серной кислоте	(перилен) <sup>+</sup>	0,37
	(антрацен) <sup>+</sup>	0,41*
	(нафтацен) <sup>+</sup>	0,37
	(тиантрен) <sup>+</sup>	0,4
Замороженные растворы радикалов в борной кислоте	(тиантрен) <sup>+</sup>	0,4
	(антрацен) <sup>+</sup>	0,19

\* В более поздней работе [10] Браун аппроксимировал спад сигнала первичного ЭСЭ для этой системы в виде  $v(2\tau) = v(0)\exp(-m\tau^{2,5})$ .

что указывает на вклад магнитных ядер матрицы в электронную фазовую релаксацию.

Аналогичный изотопный эффект в электронной фазовой релаксации был установлен для ряда свободных радикалов в  $\gamma$ -облученных при 77К полимерах в работе Клишиопта, Милинчука и др. [68]. При малых концентрациях радикалов ( $10^{17} \div 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) кривые спада сигнала первичного ЭСЭ удовлетворительно описываются формулой (3.135). Результаты этой работы приведены в табл. 3.5.

Влияние магнитных ядер матрицы на спад сигналов первичного ЭСЭ свободных радикалов было изучено также в работах Брауна [10, 54]. В [54] было показано, что для ряда ион-радикалов и стабильного радикала  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила (ДФНГ), растворенных в метилтетрагидрофуране, при концентрации спинов  $< 10^{-2}$  моль/л спад сигнала первичного ЭСЭ не зависит от концентрации частиц, не меняется при переходе от 77 к 4,2К и описывается соотношением типа (3.135). Подтверждением того, что наблюдаемый на опыте [54] спад

сигнала первичного ЭСЭ действительно обусловлен взаимодействием с ядрами матрицы, может служить то, что параметр  $m$  не изменяется при переходе от одной парамагнитной частицы к другой (см. табл. 3.5). В то же время, как показано в [54], при использовании другого растворителя вместо метилтетрагидрофурана скорость спада сигнала ЭСЭ изменяется т. е. изменяется параметр  $m$ .

Для катион-радикалов антрацена, стабилизированных при 77К в серной кислоте, спад сигнала первичного ЭСЭ описывается экспонентой вида (3.133) с параметром  $\kappa = 2,5$  [10]. При переходе к полностью дейтерированной системе (антрацен- $d_{10}$  в  $D_2SO_4$ ) спад сигнала первичного ЭСЭ начинает определяться диполь-дипольным взаимодействием катион-радикалов антрацена между собой. Вклад магнитных ядер матрицы для этой системы обнаружен не был.

Уменьшение вклада магнитных ядер в фазовую релаксацию радикалов при дейтерировании объясняется тем, что магнитный момент ядра D меньше, чем H. В результате этого уменьшается величина локального поля, создаваемого ядрами матрицы в месте нахождения неспаренного электрона. Кроме того, диполь-дипольное взаимодействие двух ядер при замене H на D также уменьшается, вызывая уменьшение скорости спиновой диффузии в системе ядерных спинов.

Согласно теории (гл. 3, § 4), кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ за счет случайной модуляции СТВ с магнитными ядрами процессом ядерной спиновой диффузии описывается выражением вида  $\nu(2\tau) \sim \exp(-m\tau^\kappa)$ ,  $2 \leq \kappa \leq 3$  (3.133). Величины параметров  $m$  и  $\kappa$  зависят от скорости флип-флоп переворотов ядер, магнитного момента ядер, величины диффузионного барьера и от того интервала времени, в котором осуществляется измерение спада сигнала ЭСЭ. Приведенные выше экспериментальные данные [10, 54, 66] удовлетворительно согласуются с результатами теории как по закономерности кинетики спада сигнала эха, так и по масштабу времени спада.

Детальное исследование кинетики спада сигналов ЭСЭ при варьировании концентрации магнитных ядер матрицы в широких пределах было осуществлено в работе [6], в которой была изучена кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода, стабилизированных при 77К в замороженных водных растворах серной кислоты и в плавленном кварце. Атомы водорода, стабилизированные в аморфных матрицах, представляют собой удобную систему для изучения механизмов фазовой релаксации, связанных с диполь-дипольным взаимодействием парамагнитных центров с магнитными ядрами матрицы. Во-первых, атомы водорода в этих системах при 77К характеризуются примерно одинаковым спин-решеточным взаимодействием [17]. Во-вторых, при переходе от растворов кислоты к кварцу характер магнитного окружения атомов водорода существенным образом меняется, поскольку в растворах кис-

лоты содержится примерно  $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  протонов, в то время как в кварце магнитными ядрами являются только изотопы кремния и кислорода, содержание которых не превышает нескольких процентов.

Атомы водорода получали либо  $\gamma$ -облучением растворов, либо фотолизом растворов, замороженных с небольшими добавками гидрохинона. В плавленном кварце атомы водорода были получены  $\gamma$ -облучением образцов.

Кинетику фазовой релаксации атомов водорода изучали в образцах растворов серной кислоты, содержание протонов в которых изменялось от  $2,8 \cdot 10^{22}$  до  $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . При достаточно низких концентрациях атомов водорода ( $C_H \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) амплитуда сигнала первичного эха зависит от времени  $\tau$  между импульсами по закону (3.135). Измерения ЭСЭ при различных значениях амплитуды СВЧ-импульсов показали [7], что  $m$  не зависит от степени возбуждения спектра ЭПР.

Величина  $m$  не зависит также и от концентрации атомов водорода. Этот результат оказывается справедливым для водорода, полученного как  $\gamma$ -облучением, так и образующегося при фотолизе растворов. Погрешность в определении величины  $m$  составляет  $\pm 20\%$ . В качестве примера зависимости (3.135) на рис. 3.22 представлены экспериментальные данные для атомов водорода, стабилизированных в растворах, содержащих 0,19 мольных доли серной кислоты.

Величина параметра  $m$  зависит от средней концентрации протонов в растворах серной кислоты. Из данных, представленных на рис. 3.23, видно, что в пределах погрешности опыта зависимость  $m$  от концентрации протонов  $C_n$  описывается выражением

$$m = AC_n^2; \quad A = 7 \cdot 10^{-35} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-2}. \quad (3.137)$$

Кинетика спада сигнала первичного эха атомов водорода, стабилизированных в плавленном кварце при  $77^\circ \text{K}$ , описывается выражением

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-2b\tau). \quad (3.138)$$

В качестве примера на рис. 3.24 в координатах  $\lg V$ ,  $\tau$  представлены экспериментальные данные для атомов водорода в кварце. Как уже отмечалось, концентрация магнитных ядер

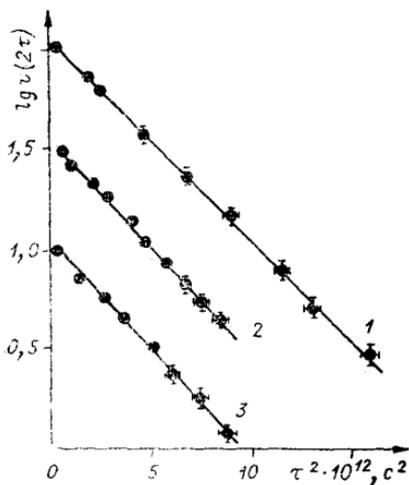


Рис. 3.22. Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода, стабилизированных в растворах серной кислоты.

Концентрация атомов водорода (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $2 \cdot 10^{17}$  ( $\gamma$ -облучение); 2 —  $1,0 \cdot 10^{17}$  (фотолиз); 3 —  $5 \cdot 10^{16}$  ( $\gamma$ -облучение).

в кварце существенно меньше, чем в водных растворах серной кислоты. Поэтому можно ожидать, что основным механизмом фазовой релаксации атомов водорода в кварце должно быть не электрон-ядерное, а диполь-дипольное взаимодействие между атомами водорода. Действительно, как видно из рис. 3.24, скорость спада сигнала ЭСЭ в кварце увеличивается с ростом концентрации атомов водорода.

Приведенные экспериментальные данные по спаду сигнала первичного ЭСЭ в замороженных водных растворах серной кислоты находятся в хорошем согласии с результатами теории фазовой релаксации, обусловленной случайной модуляцией диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия процессом спиновой диффузии магнитных ядер матрицы. Теория правильно предсказывает масштаб скорости спада сигнала эха, кинетический закон спада сигнала ЭСЭ и зависимость  $m$  от концентрации магнитных ядер матрицы.

Для сравнения теории с данными опыта удобно представить показатель экспоненты в (3.132) в виде  $m_{эфф} \tau^2$ , где

$$m_{эфф} = 2\pi C_H W_H (3a_H \gamma_H \gamma_e \hbar)^3 / 4\tau^{-1/4} = q C_H W_H \quad (3.139)$$

Величина  $q$  в диапазоне изменения  $C_H$  и  $\tau$  ( $2,8 \cdot 10^{22} \div 6,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ;  $0,5 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ) изменяется достаточно медленно, и ее можно считать постоянной. Из сравнения  $m_{эфф}$  с экспериментально найденными значениями  $m$  можно найти

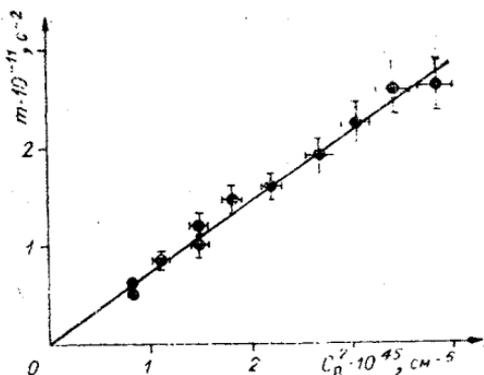


Рис. 3.23. Зависимость параметра  $m$  от концентрации протонов в серной кислоте.

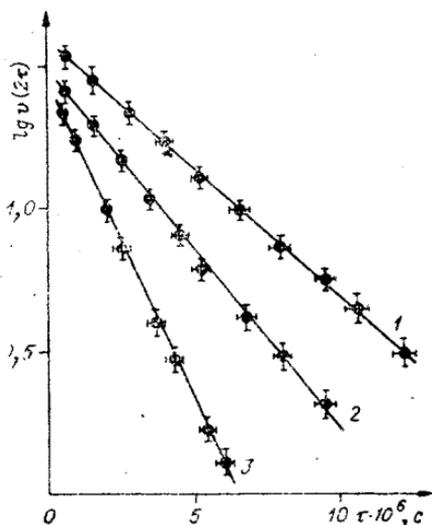


Рис. 3.24. Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода в кварце.

Концентрация атомов водорода ( $\text{в см}^{-3}$ ):  
1 —  $0,8 \cdot 10^{17}$ ; 2 —  $1,8 \cdot 10^{17}$ ; 3 —  $4,2 \cdot 10^{17}$ .

скорость флип-флот переходов ядерных спинов. В результате находим, что

$$W_{\Pi} \approx 2 \cdot 10^{-20} C_{\Pi} \text{ с}^{-1}. \quad (3.140)$$

Определенная таким путем скорость флип-флот перехода двух соседних протонов хорошо согласуется с результатами теории ядерной спиновой диффузии [28].

Дополнительное подтверждение того, что спад сигнала первичного ЭСЭ для атомов водорода в замороженных водных растворах серной кислоты вызван спектральной диффузией, обусловленной переворотами спинов магнитных ядер в процессе спиновой диффузии, было получено в работе [7], где исследовано ЭСЭ атомов водорода при 4,2К. Этот механизм фазовой релаксации не должен зависеть от температуры. Действительно, кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ и найденное при 4,2К значение  $m = 2,45 \cdot 10^{21} \text{ с}^{-2}$  хорошо согласуются с результатами полученными при 77К.

### *5.2. Вклад диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами в спад сигнала ЭСЭ*

Изучение зависимости спада сигналов ЭСЭ от концентрации парамагнитных частиц привлекло особенно большое внимание исследователей. Одной из причин этого является то, что величина диполь-дипольного уширения линий спектров поглощения ЭПР содержит важную информацию о пространственном распределении парамагнитных частиц. Это открывает возможность различных физико-химических приложений метода ЭСЭ. Масштаб спин-спинового диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных частиц в магнитно-разбавленных телах мал по сравнению с неоднородным уширением спектра ЭПР. Поэтому в таких системах, как правило, трудно выделить вклад диполь-дипольного взаимодействия спинов в общую ширину линии с помощью анализа спектров ЭПР стационарного поглощения [20, 69]. Метод ЭСЭ позволяет избавиться от эффектов неоднородного уширения и дает возможность исследовать механизмы фазовой релаксации, связанные со сравнительно слабыми спин-спиновыми взаимодействиями.

При изучении вклада диполь-дипольного взаимодействия спинов в фазовую релаксацию необходимо иметь в виду, что он зависит от пространственного распределения парамагнитных центров. Изложенная выше теория релаксации, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами, предполагает случайное равномерное расположение спинов. Поэтому непосредственное сопоставление теории с экспериментом можно проводить только для таких систем, где есть основания предполагать равномерное прост-

ранственное распределение парамагнитных частиц. Изученными модельными системами такого типа являются замороженные растворы ионов ванадила и стабильных радикалов ДФПГ и 2, 4, 6-три-*трет*-бутилфеноксила (ТБФ) [59]. Указанием на гомогенность таких систем могут служить данные по спектрам ЭПР [70] и совпадение (в пределах ошибки эксперимента) концентрации парамагнитных центров в образце, определенной по спектрам ЭПР и другими способами, например взвешиванием в случае стабильных радикалов или спектрофотометрически. В качестве систем с равномерным распределением парамагнитных центров могут выступать также облученные вещества. Для этого доза облучения должна быть достаточно высокой, чтобы не проявлялись трековые эффекты, возможные в области малых доз. Этот вопрос будет обсужден в гл. 6\*.

Диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными центрами приводит к спаду сигнала ЭСЭ за счет фазовой релаксации по механизмам мгновенной и спектральной диффузии. Относительный вклад этих механизмов в фазовую релаксацию спинов зависит от концентрации парамагнитных частиц, степени возбуждения СВЧ-импульсами спектра ЭПР и скорости переверотов спинов, вызывающих случайную модуляцию диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому достаточно полный анализ фазовой релаксации, связанной с диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами, требует проведения целого комплекса измерений. Для того чтобы выделить вклад взаимодействия между спинами в процесс их расфазировки, надо исследовать кинетику спада сигналов ЭСЭ при различных концентрациях парамагнитных частиц. Вклад диполь-дипольного взаимодействия спинов в фазовую релаксацию по механизмам мгновенной и спектральной диффузии можно разделить на основании анализа зависимости кинетики спада сигналов ЭСЭ от амплитуды СВЧ-импульсов, формирующих сигналы эха. Исследование температурной зависимости фазовой релаксации дает возможность сделать выбор между образцами типа  $T_1$  и  $T_2$ , установить эффективный механизм переверотов спинов.

Детальные исследования фазовой релаксации были проведены для атомов водорода, стабилизированных в различных матрицах, для свободных радикалов и ряда парамагнитных ионов. Ниже приводятся результаты исследования ЭСЭ для ряда конкретных систем и сопоставляются экспериментальные данные с теорией фазовой релаксации.

---

\* К сожалению, часто вопрос о равномерности пространственного распределения парамагнитных частиц специально не обсуждается при анализе экспериментальных данных по продольной и поперечной релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах (например, [10, 50, 53, 54]). При этом авторы, по-видимому, предполагают равномерное пространственное распределение спинов.

**Фазовая релаксация атомов водорода в твердых матрицах:** Стабилизированные в различных матрицах атомы водорода оказались удобным модельным объектом и для исследования механизмов фазовой релаксации, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами. Для атомов водорода изучена кинетика их спин-решеточной релаксации и определен масштаб скорости взаимных флип-флоп переворотов спинов. Это дает возможность предсказать характер влияния диполь-дипольного взаимодействия между атомами водорода на спад сигнала ЭСЭ.

Согласно результатам § 1 и 2 данной главы, наиболее вероятная скорость переворотов спинов в результате флип-флоп переходов или в процессе спин-решеточной релаксации даже при максимальных значениях концентрации атомов Н в исследованных образцах меньше, чем  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому при  $\tau \sim 10^{-6} \text{ с}$  перевороты спинов атомов Н не должны проявляться в кинетике спада сигналов ЭСЭ (гл. 3, § 3.6). В результате следует ожидать, что диполь-дипольное взаимодействие атомов водорода между собой будет вызывать спад сигнала первичного ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии.

Закономерности спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода в плавленном кварце при 77К при различных концентрациях атомов Н и различных значениях амплитуды СВЧ-импульсов были изучены в работах [6, 52]. Атомы водорода получали в плавленном кварце путем  $\gamma$ -облучения образцов при 77К. Ширина индивидуальной компоненты спектра ЭПР атома Н, стабилизированного при 77К, составляет 0,3 Э. Оценка необходимой амплитуды СВЧ-импульса для  $\theta = 120^\circ$  при длительности импульса  $4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  дает  $H_1 = 2,9 \text{ Э}$ , и, следовательно, условие полного возбуждения данной линии хорошо выполняется в широком интервале значений величины амплитуды СВЧ-импульсов. Экспериментально измеренная кинетика спада сигнала ЭСЭ атомов Н описывается простой экспоненциальной функцией (3.138) (см. рис. 3.24). Найденная на опыте зависимость начальной амплитуды  $v(0)$  от  $H_1$  удовлетворяет теоретически рассчитанному соотношению (3.66), т. е.

$$v(0) \sim \sin \gamma_e H_1 t_n \cdot \sin^2 \frac{1}{2} \gamma_e H_1 t_n,$$

и приведена на рис. 3.25, а. На рис. 3.25, б представлена зависимость скорости релаксации  $b$  от  $H_1$ , которая хорошо описывается уравнением \*

$$b = b_0 + b_m(1/2) \sin^2 \frac{1}{2} \gamma_e H_1 t_n. \quad (3.141)$$

\* В фазовую релаксацию атомов водорода могут вносить вклад  $E'$ -центры, концентрация которых, так же как и концентрация атомов Н, растет с ростом дозы облучения кварца. Небольшое увеличение  $b_0$  (рис. 3. 25, б), по-видимому, связано с диполь-дипольным взаимодействием атомов водорода с  $E'$ -центрами.

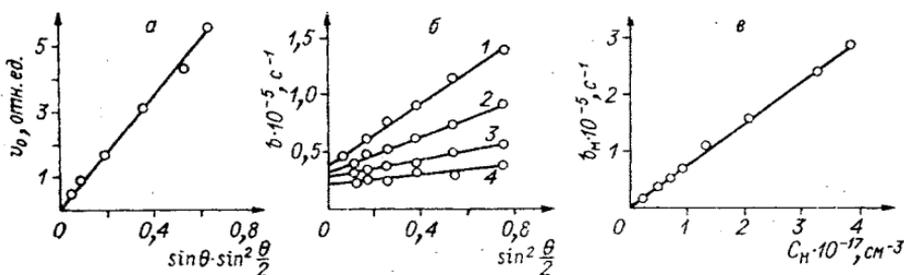


Рис. 3.25. Параметры фазовой релаксации атомов водорода в кварце. а — зависимость начальной амплитуды сигнала эха от  $H_1$ ; б — зависимость скорости релаксации от  $H_1$  при разных значениях  $C_H$  (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $3,8 \cdot 10^{17}$ ; 2 —  $2,0 \cdot 10^{17}$ ; 3 —  $0,9 \cdot 10^{17}$ ; 4 —  $0,5 \cdot 10^{17}$ ; в — зависимость  $b_M$  от  $C_H$ .

Как видно из рис. 3.25, в,

$$b_M = \alpha_M C_H = 8 \cdot 10^{-13} C_H \text{ с}^{-1}, \quad (3.142)$$

где  $C_H$  — концентрация атомов водорода. Сопоставление этих результатов с теорией показывает, что в случае атомов водорода в кварце при полном возбуждении компоненты спектра ЭПР диполь-дипольное взаимодействие спинов, как и ожидалось, вызывает спад сигнала ЭСЭ только по механизму мгновенной диффузии. Заметим, что полученные результаты свидетельствуют в пользу равномерного распределения атомов водорода в кварце.

Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода, стабилизированных в облученных при 77К растворах серной кислоты, описывается выражением (рис. 3.26)

$$v(2\tau) = v_0 \cdot \exp(-2b\tau - m\tau^2). \quad (3.143)$$

Видно, что экспериментальные данные в указанных координатах хорошо укладываются на прямую, что свидетельствует о справедливости выражения (3.143). Угол наклона прямой определяет величину  $m$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — величину  $b$ .

Спад сигналов ЭСЭ  $\exp(-m\tau^2)$  обусловлен взаимодействием атомов водорода с протонами матрицы. Параметр  $m$  не зависит от концентрации парамагнитных частиц и равен  $2,6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-2}$ . Эта величина в пределах погрешности измерений согласуется с ранее приведенными на рис. 3.23 данными (если учесть, что  $C_H^2 = 3,4 \cdot 10^{45} \text{ см}^{-6}$ ).

С ростом дозы облучения замороженных водных растворов серной кислоты увеличивается концентрация атомов водорода и ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ . Наряду с  $\text{SO}_4^-$  при  $\gamma$ -облучении растворов образуются и стабилизируются такие парамагнитные частицы, как  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{OH}$ . Однако, как уже упоминалось, суммарная

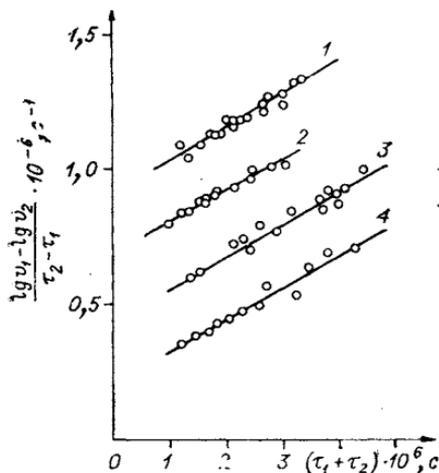


Рис. 3.26. Линейная анаморфоза кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода в замороженных растворах серной кислоты при различных концентрациях атомов водорода и  $\text{SO}_4^-$  (в  $\text{см}^{-3}$ ).

1 —  $C_{\text{H}} = 2,4 \cdot 10^{18}$ ,  $C_{\text{H}} = 4,5 \cdot 10^{18}$ ;  
 2 —  $C_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{17}$ ,  $C_{\text{H}} = 5,0 \cdot 10^{18}$ ;  
 3 —  $C_{\text{H}} = 2,2 \cdot 10^{17}$ ,  $C_{\text{H}} = 4,5 \cdot 10^{18}$ ;  
 4 —  $C_{\text{H}} = 2,0 \cdot 10^{17}$ ,  $C_{\text{H}} = 1,5 \cdot 10^{18}$ .  
 $v_1, v_2$  — амплитуды сигнала ЭСЭ, соответствующие интервалам времени  $\tau_1, \tau_2$ .

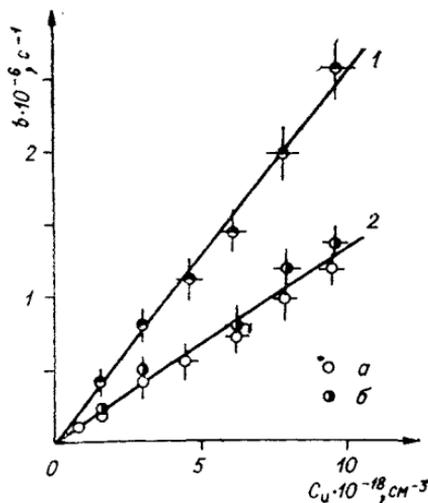


Рис. 3.27. Зависимость скорости релаксации от концентрации ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,

1 — атомы водорода в неотожженных образцах; 2а — атомы водорода в отожженных образцах; 2б — атомы дейтерия в неотожженных образцах.

концентрация  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{OH}$  мала по сравнению с концентрацией ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ , и их вкладом в фазовую релаксацию можно пренебречь. Зависимость величины  $b$  от концентрации  $\text{SO}_4^-$  приведена на рис. 3.27.

Появление зависящего от концентрации парамагнитных частиц и линейного по  $\tau$  члена в показателе экспоненты (3.143) связано с взаимодействием атомов водорода между собой и с ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$ . Чтобы исключить вклад диполь-дипольного взаимодействия атомов водорода между собой и выделить вклад только  $\text{SO}_4^-$ , были проведены следующие эксперименты. Облученные образцы выдерживались при температуре кипения жидкого кислорода. После отжига концентрация атомов водорода становилась меньше  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в то время как концентрация  $\text{SO}_4^-$  практически не изменялась. Оказалось, что кинетика фазовой релаксации в отожженных образцах описывается выражением (3.143) с тем же значением  $m$  (см. рис. 3.26, кривые 2—4), но с другими значениями  $b$  (например, кривая 1 на рис. 3.26 после отжига переходит в кривую 3). Зависимость величины  $b$  от концентрации  $\text{SO}_4^-$  в отожженных образцах

приведена на рис. 3.27 (кривая 2а). Данные хорошо укладываются на зависимость  $b = \alpha C_{\text{H}}$ , где  $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $C_{\text{H}}$  — концентрация  $\text{SO}_4^-$ .

Разница в углах наклона кривых 1 и 2 на рис. 3.27 связана с взаимодействием атомов водорода между собой.

Анализ зависимости скорости релаксации  $b$  от амплитуды СВЧ-импульсов показывает, что взаимодействие атомов водорода между собой дает вклад в спад сигнала первичного ЭСЭ (3.143) по механизму мгновенной диффузии. Зависимость экспериментально найденных значений  $b$  от амплитуды СВЧ-поля  $H_1$  представлена на рис. 3.28. Видно, что эта зависимость описывается соотношением

$$b \approx 5,5 \cdot 10^{-13} C_{\text{H}} \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle, \quad (3.144)$$

которое в пределах погрешности эксперимента совпадает с результатом теории для мгновенной диффузии (3.102).

Для атомов водорода в замороженных водных растворах серной кислоты можно другим независимым путем убедиться в том, что взаимодействие атомов водорода между собой вызывает спад сигнала ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии. Была исследована скорость релаксации атомов дейтерия в неотожженных образцах растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  с малыми добавками  $\text{D}_2\text{O}$ . Количество дейтерия составляло  $\approx 0,1$  от количества протонов, что еще не приводит к появлению модуляционных эффектов в спаде сигнала эха [7]. При этом, ввиду того, что концентрация атомов дейтерия мала, вклад мгновенной диффузии в спад сигнала эха атомов дейтерия пренебрежимо мал.

Оказалось, что в неотожженных образцах с добавками дейтерия скорость релаксации атомов водорода хорошо укладывается на кривую 1 (см. рис. 3.27). Скорость релаксации атомов дейтерия в тех же образцах зависит более слабо от концентрации парамагнитных частиц и близка к зависимости 2б на рис. 3.27. Эксперименты с атомами дейтерия позволяют заключить, что вклад взаимодействия атомов водорода между собой в спад сигнала эха атомов водорода в замороженных растворах

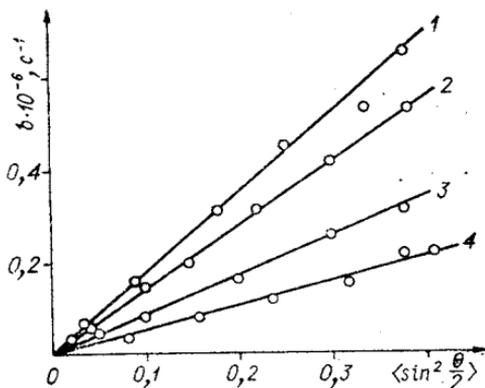


Рис. 3.28. Зависимость скорости фазовой релаксации атомов водорода от

$$\left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle.$$

Концентрация атомов водорода (в  $\text{см}^{-3}$ ):  
1 —  $3,2 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $2,5 \cdot 10^{18}$ ; 3 —  $1,5 \cdot 10^{18}$ ; 4 —  $0,9 \cdot 10^{18}$ .

серной кислоты обусловлен мгновенной диффузией. Отличие в углах наклона прямых 1 и 2 на рис. 3.27 в пределах погрешности определения концентрации атомов водорода совпадает с результатом расчета по теории мгновенной диффузии.

Влияние ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  на фазовую релаксацию атомов водорода может осуществляться путем модуляции диполь-дипольного взаимодействия  $\text{SO}_4^-$  и атомов водорода, либо процессом спин-решеточной релаксации  $\text{SO}_4^-$ , либо флип-флоп процессами в системе спинов  $\text{SO}_4^-$ . Согласно результатам теоретического анализа в § 3, для объяснения экспоненциального вклада ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  в фазовую релаксацию атомов водорода следует предположить, что либо ион-радикалы  $\text{SO}_4^-$  имеют набор времен спин-решеточной релаксации и существенную роль в фазовой релаксации атомов водорода играют те спины, которые имеют  $T_{1и} \approx \tau$ , либо фазовая релаксация вызвана флип-флоп процессами в системе спинов  $\text{SO}_4^-$ . В последнем случае имеется распределение спинов по скоростям флип-флоп переходов из-за наличия случайного пространственного расположения парамагнитных центров.

Сделать выбор между двумя этими механизмами спектральной диффузии, выяснить, какой механизм случайных переворотов спинов ответствен за модуляцию диполь-дипольного взаимодействия атомов водорода и анион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ , позволяют экспериментальные результаты по спаду сигнала первичного ЭСЭ атомов H, полученные в той же системе при 4,2K [17].

Так же, как и при 77K, кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода при 4,2K описывается выражением вида (3.143). На рис. 3.29 приведены экспериментальные данные по кинетике спада сигнала ЭСЭ при 4,2K. Измерения были проведены при различных значениях амплитуды возбуждающих импульсов  $H_1$ . Как видно, значение параметра  $m$  не меняется при изменении амплитуды  $H_1$  СВЧ-импульсов. Кроме того, величина  $m$  сохраняется постоянной и при изменении концентрации атомов водорода. Эти данные также показывают, что спад сигнала ЭСЭ  $v(2\tau) \sim \sim \exp(-m\tau^2)$  вызван магнитными ядрами матрицы.

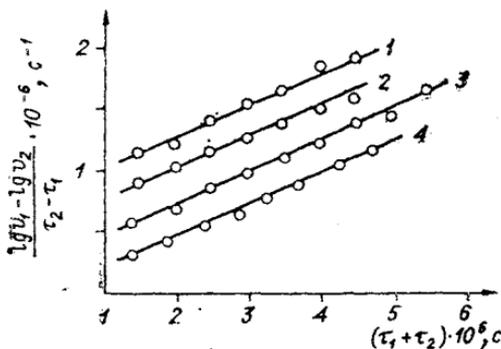


Рис. 3.29. Линейная анаморфоза кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода в замороженных растворах серной кислоты при различных значениях  $H_1$ , соответствующих углам  $\theta = 57^\circ$  (1),  $45^\circ$  (2),  $32^\circ$  (3),  $90^\circ$  (4).  $v_1$ ,  $v_2$  — амплитуды сигнала ЭСЭ, соответствующие интервалам времени  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ .

В отличие от данных, полученных при 77К, экспериментально установлено, что при 4,2К скорость релаксации  $b$  не зависит от концентрации ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ . Таким образом, при понижении температуры от 77 до 4,2К произошло «замораживание» спектральной диффузии, обусловленной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия атомов водорода с ионами  $\text{SO}_4^-$  случайными переворотами спинов  $\text{SO}_4^-$ . Учитывая, что скорость взаимных флип-флоп переходов  $\text{SO}_4^-$  не должна существенно зависеть от температуры, в то время как скорость спин-решеточной релаксации ионов  $\text{SO}_4^-$  уменьшается на несколько порядков при понижении температуры от 77 до 4,2К, можно заключить, что при 77К спектральная диффузия была обусловлена процессом спин-решеточной релаксации ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ , а не их взаимными флип-флоп переворотами. Это позволяет сделать вывод, что система ионов  $\text{SO}_4^-$  при  $C_{\text{и}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и температуре 77К представляет собой пример образца типа  $T_1$ .

Такой вывод качественно согласуется и с теоретической оценкой скорости флип-флоп переходов спинов  $\text{SO}_4^-$ . Ширина спектра ЭПР ионов  $\text{SO}_4^- \Delta\omega_0 = 20 \text{ Э}$ . Согласно (3.43), наиболее вероятная скорость флип-флоп перехода для спинов  $\text{SO}_4^-$  при концентрации  $C_{\text{и}} \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  меньше, чем  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . При таких скоростях спектральная диффузия не должна проявляться в спаде сигнала ЭСЭ на временах  $\tau \sim 10^{-6} \text{ с}$  (см. § 3.6).

Вклад ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  в скорость фазовой релаксации атомов водорода можно достаточно хорошо описать в рамках теории спектральной диффузии, вызванной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов их случайными переворотами. Согласно теоретическим расчетам (см. § 3.5 и 3.6), если спины меняют свою ориентацию со скоростью  $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ , вклад этого механизма спектральной диффузии в скорость фазовой релаксации электронных спинов составляет величину  $b_{\text{расч}} \approx 10^{-13} C_{\text{и}} \text{ с}^{-1}$ . Отсюда можно получить оценку наиболее вероятного значения времени спин-решеточной релаксации ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  при 77К:  $T_1 \sim 10^{-5} \text{ с}$ .

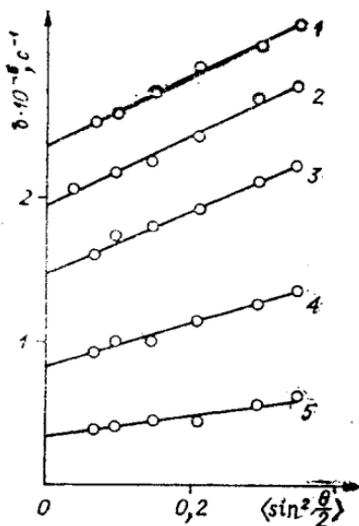


Рис. 3.30. Зависимость скорости релаксации атомов водорода в фосфорной кислоте от  $H_1$ . Концентрация атомов водорода (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $4,8 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $4,3 \cdot 10^{18}$ ; 3 —  $3,7 \cdot 10^{18}$ ; 4 —  $2,4 \cdot 10^{18}$ ; 5 —  $1,1 \cdot 10^{18}$ .

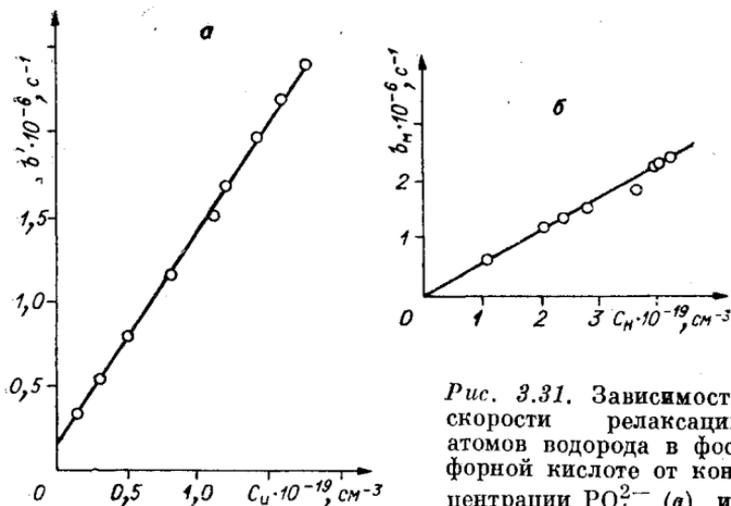


Рис. 3.31. Зависимость скорости релаксации атомов водорода в фосфорной кислоте от концентрации  $\text{PO}_4^{2-}$  (а) и атомов  $\text{H}$  (б).

Аналогичные результаты были получены при исследовании ЭСЭ атомов водорода в 12 М водных растворах фосфорной кислоты при 77К [52]. Для этой системы скорость спада сигнала первичного ЭСЭ атомов водорода можно также представить в виде (рис. 3.30, 3.31)

$$\begin{aligned}
 b &= b' + b_m \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle; \\
 b' &= b_0 + 1,3 \cdot 10^{-13} C_{\text{и}} \text{ с}^{-1}; \\
 b_m &= \alpha_m C_{\text{H}} = 5,5 \cdot 10^{-13} C_{\text{H}} \text{ с}^{-1},
 \end{aligned}
 \quad (3.145)$$

где  $C_{\text{и}}$  — концентрация ион-радикалов  $\text{PO}_4^{2-}$ .

Отсюда следует, что ион-радикалы  $\text{PO}_4^{2-}$  приводят к расфазировке спинов атомов водорода по механизму спектральной диффузии, а взаимодействие между атомами водорода проявляется в спаде сигнала эха по механизму мгновенной диффузии\*.

\* В работе [75] удалось при гелиевых температурах исследовать спиновую диффузию и фазовую релаксацию в системе атомов водорода в более широком диапазоне их концентрации. В облученных водных растворах хлорной кислоты были достигнуты такие концентрации атомов водорода ( $C_{\text{H}} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), при которых спиновая диффузия достаточно быстро модулирует локальные диполь-дипольные поля. В результате в изученной системе удалось наблюдать изменение механизма фазовой релаксации атомов водорода по мере увеличения их концентрации: в интервале  $10^{18} \leq C_{\text{H}} \sim 10^{19}$  проявляется только механизм мгновенной диффузии, а при повышении концентрации спинов, когда  $C_{\text{H}} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , наряду с мгновенной диффузией проявляется также и спектральная, обусловленная случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия атомов водорода процессом спиновой диффузии.

Таблица 3.6

Параметры спектров ЭПР и концентрационной зависимости скорости фазовой релаксации атомов водорода при 77К

Образец	$\Delta\omega_0$ , Э	$\alpha_m \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\alpha_c \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Спектр ЭПР
Плавленый кварц	0,15	8	—	См. рис. 3.13, б
8 М раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	5,5	1,2	См. рис. 3.13, а
12 М раствор H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	5,5	1,3	Спектр аналогичен приведенному на рис. 3.13,а

Примечание.  $\Delta\omega_0$  — полуширина гауссовой линии;  $b = b_0 + \alpha_m C_m$   $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle + \alpha_c C_m$  — скорость фазовой релаксации, зависящая от концентрации атомов водорода  $C_H$  и ион-радикалов  $C_i$ .

Суммируя результаты исследований фазовой релаксации атомов водорода, стабилизированных в разных матрицах, можно утверждать, что они находятся в достаточно хорошем согласии с теорией фазовой релаксации, изложенной в предыдущих двух параграфах.

Ширина линий спектров ЭПР исследованных систем и найденные параметры, характеризующие скорость фазовой релаксации, суммированы в табл. 3.6.

**Фазовая релаксация некоторых других парамагнитных частиц.** Среди спиновых систем, в которых к настоящему времени исследована фазовая релаксация с помощью ЭСЭ, атомы водорода по полноте экспериментальных данных занимают особое положение. Для подавляющего большинства других систем, к сожалению, отсутствуют достаточно полные экспериментальные данные по спин-решеточной релаксации, спиновой диффузии или по зависимости от амплитуды  $H_1$  вклада диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров в спад сигнала ЭСЭ. Этот недостаток в ряде случаев не позволяет однозначно интерпретировать экспериментальные результаты и сравнивать их с изложенной выше теорией фазовой релаксации, обусловленной спин-спиновыми взаимодействиями в магнитно-разбавленных твердых телах.

Прежде всего, обсудим экспериментальные данные по фазовой релаксации для радикалов, перечисленных в табл. 3.7. Их объединяет то, что для них диполь-дипольное взаимодействие между радикалами вносит в спад сигнала первичного ЭСЭ вклад по механизму как мгновенной диффузии, так и спектральной. Кроме того, эти системы при 77К в исследованном диапазоне концентраций радикалов оказались образцами типа  $T_2$ .

Для иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксида (ТМОПО) в метиловом спирте спад

Параметры, определяющие зависимость спада сигнала первичного ЭСЭ от концентрации спинов

$$\nu(2\tau) = \nu(0) \exp\left(-\alpha_c C \cdot 2\tau - \alpha_m C \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle \cdot 2\tau - m\tau^2\right)$$

Образец	T, К	$\alpha_m \cdot 10^{13}$ , см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\alpha_c \cdot 10^{13}$ , см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>	m, с <sup>-2</sup>	Ссылка
ТБФ в толуоле	4,2	3,9	0,9	0	[7]
	77	2,8	0,7	0	[52]
СН <sub>2</sub> ОН в метиловом спирте	4,2	3,7	0,9	0	[7]
	77	2,7	0,6	0	[52]
ТМОПО в метиловом спирте	77	5,5	0	$4 \cdot 10^{-27} C^2$	[52]

сигнала первичного ЭСЭ описывается выражением вида (3.143) [52], в котором  $b = b_m \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle$ ;  $b_m = 5,5 \cdot 10^{-13} C \text{ с}^{-1}$

(рис. 3.32), а параметр  $m$  квадратично растет с концентрацией спинов (рис. 3.33)

$$m = 4 \cdot 10^{-27} \cdot C^2 \text{ с}^{-2} \quad (3.146)$$

Для этой системы в спаде сигнала ЭСЭ обнаруживаются вклады как мгновенной диффузии ( $\exp(-2b\tau)$ ), так и спектральной (  $\exp(-m\tau^2)$ ). Закономерности спада сигнала ЭСЭ радика-

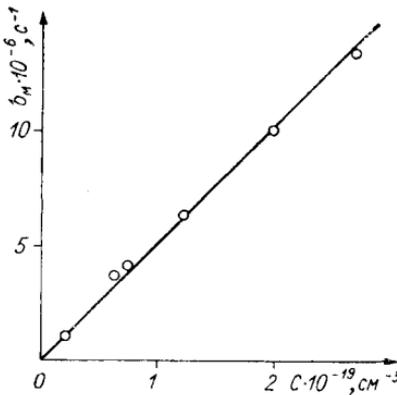


Рис. 3.32. Зависимость  $b_m$  от концентрации радикалов ТМОПО при  $\left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle \approx 1$ .

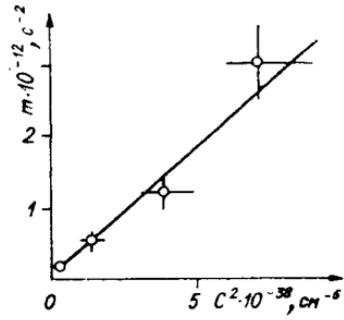


Рис. 3.33. Зависимость параметра спектральной диффузии  $m$  от концентрации радикалов ТМОПО.

ла ТМОПО хорошо согласуются с рассчитанным выражением (3.107) для случая сравнительно медленной спектральной диффузии. Наблюдаемая на опыте квадратичная зависимость  $m$  от концентрации спинов свидетельствует о том, что в этой системе проявляется спектральная диффузия, обусловленная модуляцией диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров процессом спиновой диффузии. Согласно теории спектральной диффузии в области достаточно медленных переверотов спинов, параметр  $m$  связан с временем  $W^{-1}$  (с) переверотов спинов соотношением (3.98):

$$m \approx \Delta\omega_{1/2}W.$$

Используя экспериментально найденное значение  $m$  (3.146), можно оценить время жизни спинов  $W^{-1}$  в состоянии с заданной ориентацией, которое оказывается равным  $\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$  с при  $C \sim \sim 10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$ . Полученная таким образом оценка  $W^{-1}$  по масштабу согласуется с теоретической оценкой времени жизни спинового возбуждения на заданном парамагнитном центре согласно (3.43).

В [7] подробно изучена кинетика фазовой релаксации три-*трет*-бутилфеноксильных радикалов (ТБФ) в замороженных растворах толуола и радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  в облученном метиловом спирте. Спад сигнала первичного ЭСЭ в этих системах, изученный для различных концентраций парамагнитных частиц ( $C \sim 10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$ ), при температурах 77 и 4,2К описы-

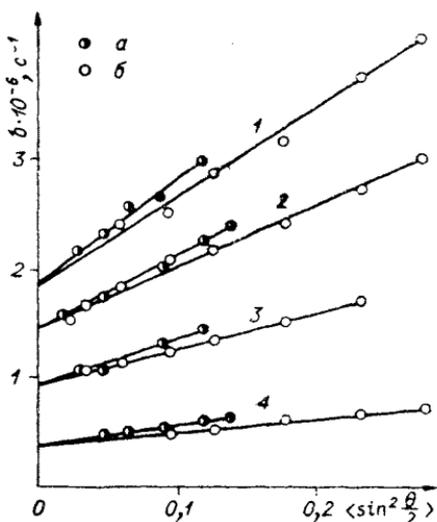


Рис. 3.34. Зависимость скорости релаксации радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  от амплитуды СВЧ-импульсов при различных концентрациях радикалов.

Точки  $a$  и  $b$  соответствуют возбуждению боковой и центральной компонент спектра ЭПР. Концентрация радикалов (в см $^{-3}$ ): 1 —  $3,0 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $2,2 \cdot 10^{18}$ ; 3 —  $1,3 \cdot 10^{18}$ ; 4 —  $0,4 \cdot 10^{18}$ .

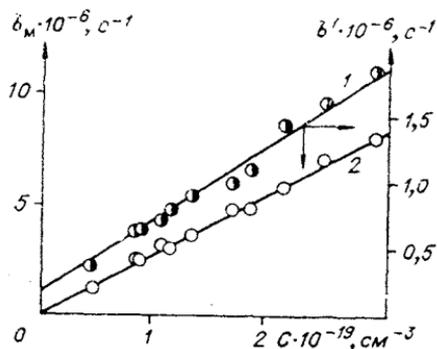


Рис. 3.35. Зависимость  $b'$  (1) и  $b_m$  (2) от концентрации радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ .

вается экспонентой (3.138), а скорость релаксации  $b$  линейно зависит от концентрации радикалов и не зависит от температуры. Анализ зависимости скорости релаксации от амплитуды СВЧ-импульсов показывает, что величину  $b$  можно представить в виде (рис. 3.34 и 3.35)

$$b = b' + b_m \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle;$$

$$b' = b_0 + \alpha_c C;$$

$$b_m = \alpha_m C.$$
(3.147)

Влияние концентрации парамагнитных центров на скорость релаксации показывает, что спад сигнала ЭСЭ происходит благодаря диполь-дипольному взаимодействию спинов. В отличие от атомов водорода для радикалов  $\text{CN}_2\text{OH}$  и ТБФ вклад диполь-дипольного взаимодействия в спад сигнала ЭСЭ не описывается механизмом мгновенной диффузии, для которого, согласно (3.102),  $\alpha_c = 0$ , а  $\alpha_m = 8,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Можно ожидать, что это отличие связано со случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов в этих системах достаточно быстрыми переворотами спинов. Поскольку дипольное взаимодействие для  $\text{CN}_2\text{OH}$  и ТБФ проявляется в спаде сигнала первичного ЭСЭ при 4,2 и 77К одинаково, скорости переворотов спинов при этих двух температурах следует считать одинаковыми. Поэтому эффективным механизмом переворота спинов в этих случаях являются взаимные флип-флоп перевороты в процессе спиновой диффузии, а не процесс спи-решеточной релаксации.

Для атомов Н перевороты спинов в процессе спи-решеточной релаксации и спиновой диффузии происходят достаточно медленно. Поэтому вызванная переворотами спинов случайная модуляция диполь-дипольного взаимодействия атомов Н между собой за время наблюдения сигналов ЭСЭ  $\tau < 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$  не проявляется в фазовой релаксации, и экспериментальные данные по спаду сигнала первичного ЭСЭ хорошо описываются теорией мгновенной диффузии. При переходе от атомов водорода к свободным радикалам  $\text{CN}_2\text{OH}$  и ТБФ ситуация меняется. Для этих радикалов скорость релаксации не достигает характерного для мгновенной диффузии предельного значения с коэффициентом  $\alpha_m = 8,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Для объяснения экспериментальных данных по скорости фазовой релаксации радикалов  $\text{CN}_2\text{OH}$  и ТБФ следует предположить, что в этих системах спины изменяют свою ориентацию с частотой  $\sim 10^4 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Оценки скорости флип-флоп переворотов спинов для этих парамагнитных частиц, проведенные согласно (3.43), показывают, что в интервале концентраций, в котором проводились измерения ( $C < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), скорость флип-флопов  $W_{\text{мах}} \sim 10^4 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$ . При таких скоростях пере-

воротов спинов, согласно теоретическим расчетам (см. § 3.6), вклад механизма мгновенной диффузии в спад сигнала ЭСЭ на временах  $\tau \sim 10^{-8}$  с должен уменьшаться. По-видимому, с этим эффектом и связано уменьшение вклада мгновенной диффузии в фазовую релаксацию радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  и ТБФ.

Спад сигнала первичного ЭСЭ в  $\text{CH}_2\text{OH}$  и ТБФ, пропорциональный  $\exp(-2\alpha_c C \tau)$ , обусловлен спектральной диффузией, вызванной случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов процессом спиновой диффузии. Действительно, как показывают теоретические расчеты (см. § 3.4 и 3.6), скорость спада сигнала ЭСЭ за счет спектральной диффузии в образцах типа  $T_2$  равна  $b \approx (1 \div 2,5) \cdot 10^{-13} \text{C} \text{c}^{-1}$ , когда  $W_{\text{max}}$  лежит в интервале значений  $10^4 \div 10^5 \text{c}^{-1}$ . В работе [52] эксперименты выполнены при таких значениях амплитуды  $H_1$ , которым соответствуют величины  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle$ , лежащие в интервале 0,03—0,3. Отсюда можно оценить вклад мгновенной диффузии в фазовую релаксацию радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  и ТБФ. Действительно, если  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle < 0,1$ , то механизм спектральной диффузии вносит основной вклад в скорость релаксации,  $b_m < 10^{-13} \text{C} \text{c}^{-1}$ . При больших значениях  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle (\sim 0,2-0,3)$  механизмы спектральной и мгновенной диффузии дают сравнимые вклады в скорость спада сигнала первичного ЭСЭ.

Вклад механизма мгновенной диффузии в спад сигналов ЭСЭ можно практически полностью исключить, если проводить измерения спада сигнала эха при условиях, когда возбуждаемые спины составляют незначительную, порядка 0,01, часть от общего числа спинов. В таких условиях вклад в спад сигнала ЭСЭ дают в основном только спины типа В, и основным механизмом фазовой релаксации является спектральная диффузия. В качестве примера такой системы можно привести данные, полученные для ионов ванадила  $\text{VO}^{2+}$  в замороженных при 77К стеклообразных растворах серной кислоты и для растворов стабильных радикалов ДФПГ, замороженных при 77К [59].

Спектр ЭПР ионов ванадила при 77К состоит из 16 компонент сверхтонкой структуры шириной  $\sim 10$  Э каждая с общим расщеплением спектра  $\sim 1200$  Э (рис. 3.36). Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ была изучена для образцов с концентрацией ионов в интервале  $10^{18} \div 6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ . Эксперименты показали, что во всем указанном интервале концентраций спад сигнала эха описывается простой экспонентой (3.138) (рис. 3.37), а скорость релаксации является линейной функцией от концентрации спинов (рис. 3.38):

$$b = b_0 + \alpha C_{\text{M}} = b_0 + 1,2 \cdot 10^{-13} C_{\text{M}} \text{c}^{-1}, \quad (3.148)$$

где  $C_{\text{M}}$  — средняя концентрация ионов  $\text{VO}^{2+}$ , в  $\text{см}^{-3}$ ;  $b_0$  — на-

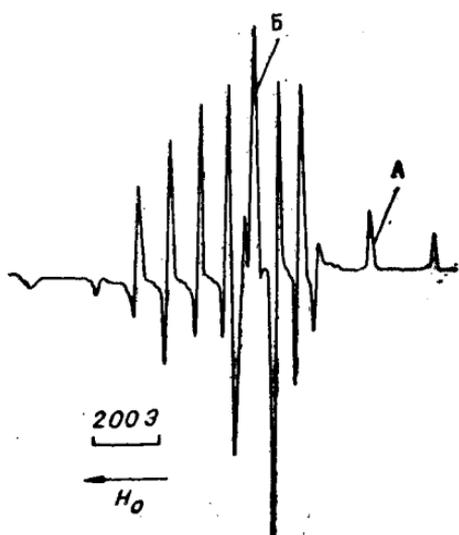


Рис. 3.36. Спектр ЭПР замороженного раствора ионов  $\text{VO}^{2+}$  в серной кислоте.

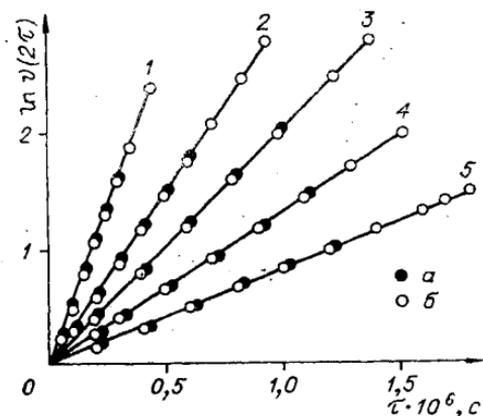


Рис. 3.37. Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ ионов  $\text{VO}^{2+}$  при возбуждении компонент А (а) и В (б) спектра ЭПР.

Концентрация ионов (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1— $2 \cdot 10^{19}$ ; 2— $10^{19}$ ; 3— $6 \cdot 10^{18}$ ; 4— $3 \cdot 10^{18}$ ; 5— $10^{18}$ .

диполь-дипольного взаимодействия ионов  $\text{VO}^{2+}$  случайными переворотами спинов. Найденная на опыте зависимость скорости спада сигнала эха от концентрации ионов удовлетворительно согласуется с результатами теории спектральной диффузии.

чальная скорость релаксации, определяемая экстраполяцией линейной зависимости  $b(C_{\text{и}})$  к нулевым концентрациям.

Механизм мгновенной диффузии вносит, по-видимому, незначительный вклад в спад сигналов ЭСЭ для ионов  $\text{VO}^{2+}$ . Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по скорости спада сигнала эха от спинов, принадлежащих разным компонентам спектра. Для компонент с большей интенсивностью мгновенная диффузия должна вносить больший вклад в спад сигнала эха. Интенсивности компонент А и Б спектра ЭПР иона  $\text{VO}^{2+}$  (см. рис. 3.36) существенно отличаются. В то же время при возбуждении одинаковыми импульсами скорость спада сигнала эха на обоих компонентах оказалась практически одинаковой (см. рис. 3.37). Оценки времени спинрешеточной релаксации ионов  $\text{VO}^{2+}$  методом последовательных серий показали, что  $T_1$  лежит в области  $10^{-4} \div 10^{-6}$  с. При таких скоростях переориентации спинов следует ожидать заметного уменьшения вклада механизма мгновенной диффузии в спад сигнала эха.

Таким образом, имеются основания предполагать, что спад сигнала ЭСЭ ионов  $\text{VO}^{2+}$  вызван спектральной диффузией за счет модуляции

Из-за большого неоднородного уширения спектров ЭПР спиновая диффузия в системе  $\text{VO}^{2+}$  должна происходить сравнительно медленно. Поэтому можно предполагать, что спины  $\text{VO}^{2+}$  при 77К представляют собой пример образца типа  $T_1$ . Однако для окончательного решения вопроса о том, какой механизм переворотов спинов  $\text{VO}^{2+}$  — спин-решеточная релаксация или спиновая диффузия более эффективен, необходимы данные по фазовой релаксации при разных температурах.

При исследовании кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ в растворах стабильного радикала ДФПГ в метаноле получены закономерности, аналогичные ЭСЭ ионов ванадила. Сигнал эха в растворах ДФПГ был получен в интервале концентрации спинов  $3 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Спад сигнала ЭСЭ ДФПГ модулирован за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядрами азота, что затрудняет анализ кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ. Более простой вид модуляции удается получить, используя в качестве растворителя дейтерированный спирт (рис. 3.39). Спад сигнала во всем интервале концентраций радикалов описывается экспонентой (3.138) со скоростью спада, которая линейно растет с концентрацией спинов (см. рис. 3.39).

$$b = 0,23 \cdot 10^6 + 0,9 \cdot 10^{-13} C \text{ с}^{-1}. \quad (3.149)$$

Анизотропно уширенный спектр ЭПР замороженных растворов ДФПГ состоит из пяти компонент с соотношением ин-

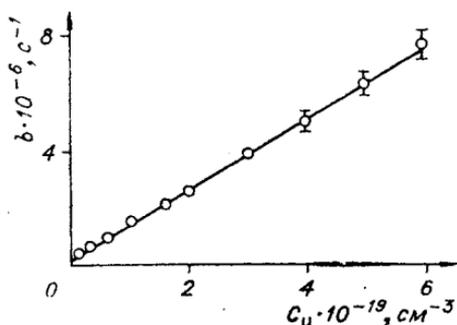


Рис. 3.38. Линейная зависимость скорости релаксации ионов  $\text{VO}^{2+}$  от их концентрации.

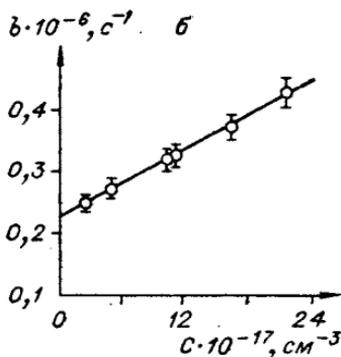
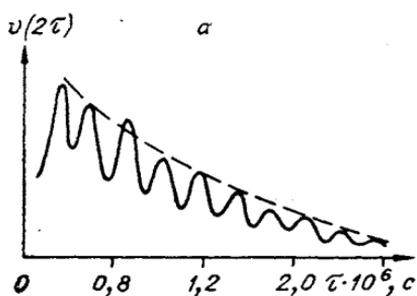


Рис. 3.39. Огибающая спада сигнала первичного ЭСЭ стабильных радикалов ДФПГ в растворах дейтерированного метилового спирта (а). Зависимость скорости релаксации от концентрации ДФПГ (б).

тенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Сигнал эха изучался на компонентах с относительными интенсивностями 4 и 6. Оказалось, что скорость спада сигнала ЭСЭ не зависит от того, какая компонента спектра ЭПР радикала ДФПГ возбуждалась СВЧ-импульсами. Отсюда можно заключить, что основной вклад в спад сигнала ЭСЭ радикалов ДФПГ вносит фазовая релаксация по механизму спектральной диффузии.

Исследование кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ для большого числа свободных радикалов при 77К показало [59] \*, что в интервале концентраций спинов  $5 \cdot 10^{17} \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  спад сигнала эха можно описать простой экспоненциальной функцией (3.138), причем скорость спада  $b$  линейно растет с увеличением концентрации спинов

$$b = b_0 + \alpha C, \quad (3.150)$$

а коэффициент  $\alpha$  пропорциональности  $b$  концентрации спинов имеет значение

$$\alpha \approx 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.151)$$

В принципе в спад сигнала ЭСЭ свободных радикалов может вносить вклад как спектральная диффузия, так и мгновенная. Однако, имея в виду, что свободные радикалы в твердых матрицах характеризуются, как правило, сильно неоднородно-уширенными спектрами ЭПР, на основании проведенного выше обсуждения результатов исследования ЭСЭ в модельных системах можно предположить, что спад сигнала эха для свободных радикалов обусловлен в основном спектральной диффузией, вызванной случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия между радикалами. Если же исследуемый образец имеет сравнительно узкий спектр ЭПР, который может полностью возбуждаться СВЧ-импульсами, то на первый план может выдвинуться механизм мгновенной диффузии. Например, исследование ЭСЭ катион-радикалов полностью дейтерированного антрацена показало [10], что взаимодействие между радикалами вызывает спад сигнала первичного ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии. Путем экстраполяции скорости спада сигнала эха к нулевым значениям амплитуды возбуждающих СВЧ-импульсов был выделен вклад спектральной диффузии в фазовую релаксацию. Из приведенных в [10] результатов следует, что в интервале концентраций  $2,5 \cdot 10^{-4} \div 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  спектральная диффузия вызывает спад эха по экспоненте (3.138) со скоростью релаксации

$$b = 0,5 \cdot 10^{-13} C_n \text{ с}^{-1}. \quad (3.152)$$

---

\* Экспериментальные данные по ЭСЭ свободных радикалов, стабилизированных в облученных твердых матрицах, будут приведены в гл. 6.

Концентрационная зависимость спада сигнала первичного ЭСЭ в кремнии с добавками фосфора при гелиевых температурах была изучена в работе [66]. В области концентрации спинов  $6 \cdot 10^{16} \div 1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  спад сигнала эха описывается экспонентой (3.143), где

$$\begin{aligned} b &= 0,49 \cdot 10^{-13} \text{ C c}^{-1}; \\ m &= 3,08 \cdot 10^{-27} \text{ C}^2 \text{ c}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.153)$$

Линейное по концентрации спинов слагаемое в экспоненте, по-видимому, связано с мгновенной диффузией, а квадратичное слагаемое обусловлено спектральной диффузией, вызванной случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов флип-флоп переходами.

Экспериментальные данные по спаду сигнала ЭСЭ при более высоких концентрациях фосфора, когда  $1,3 \cdot 10^{17} \leq C \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , авторы работы [66] интерпретируют в рамках модели спектральной диффузии в образцах типа  $T_1$ . Такое объяснение, на наш взгляд, маловероятно, поскольку это означало бы, что с повышением концентрации спинов флип-флоп перевороты спинов становятся относительно менее эффективными, чем перевороты, вызванные спин-решеточным взаимодействием.

Фазовая релаксация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в решетках  $\text{Rb} \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  (II) была изучена в [53] с помощью методов первичного и стимулированного ЭСЭ. В (I) существенный вклад в спад сигнала ЭСЭ вносят протоны воды, поэтому диполь-дипольное взаимодействие между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  начинает проявляться в спаде сигналов ЭСЭ только при достаточно больших концентрациях, когда  $C > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В (II) взаимодействие между  $\text{Cr}^{3+}$  проявляется уже при концентрациях спинов  $C \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При гелиевых температурах закономерности спада сигналов эха не зависят от температуры. Автор [53] делает вывод, что фазовая релаксация вызвана спектральной диффузией, обусловленной случайной модуляцией электрон-ядерного и электрон-электронного спин-спинового взаимодействия процессом флип-флоп переходов спинов (спектральная диффузия в образцах типа  $T_2$ ). Для решетки (II) было также исследовано влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на спад сигналов ЭСЭ ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Добавка  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивает скорость спада сигналов эха. Эффект не зависит от температуры в интервале  $1,8 \div 4,2 \text{ K}$ . Это дает основание полагать, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  представляют собой пример образца типа  $T_2$ .

Исследование фазовой релаксации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в решетке  $\text{CaWO}_4$  было проведено Мимсом и др. [49, 50]. Детально был изучен спад сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ в системах, содержащих два типа ионов:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  (I) и  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  (II). Концентрации спинов в (I) были равны (в  $\text{см}^{-3}$ ):  $C_{\text{Ce}} = 2 \cdot 10^{18}$ ,  $C_{\text{Er}} = 2,5 \cdot 10^{18}$ , а в (II)  $C_{\text{Mn}} = 3,0 \cdot 10^{16}$ ,

$C_{Er} = 1,1 \cdot 10^{18}$ . Сигналы эха наблюдались от ионов  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , а ионы  $Er^{3+}$  выступали в качестве спинов В — не возбуждались СВЧ-импульсами.

В интервале температур  $1,6 \div 20K$  время спин-решеточной релаксации ионов  $Er^{3+}$  изменяется примерно на 7 порядков: от  $T_1 \sim 10^{-2}$  с при  $1,6K$  до  $T_1 \sim 10^{-9}$  с при  $20K$ . В этом случае, согласно результатам теории спектральной диффузии, вклад ионов  $Er^{3+}$  в спад сигналов эха  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  должен проходить через максимум. Когда  $T_1$  лежит в области  $10^{-2} \div 10^{-4}$  с спектральная диффузия, обусловленная случайной модуляцией спин-спинового взаимодействия ионов  $Er^{3+}$  с  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  переверотами спинов  $Er^{3+}$ , неэффективна в фазовой релаксации спинов  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Когда  $T_1 \ll 10^{-7}$  с, перевероты спинов  $Er^{3+}$  происходят настолько быстро, что проявляется эффект сужения диполь-дипольного контура линии ЭПР и спектральная диффузия также неэффективна в фазовой релаксации. При промежуточных значениях  $T_1$ , когда  $10^{-4} \geq T_1 \geq 10^{-7}$  с, ионы  $Er^{3+}$  должны вносить заметный вклад в фазовую релаксацию ионов  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Экспериментально показано, что действительно с повышением температуры эффективное время фазовой релаксации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  проходит через минимум.

Кинетика спада сигналов эха в исследованных Мимсом и др. системах зависит от температуры и в общем виде может быть представлена в следующей форме:

спад сигнала первичного ЭСЭ

$$v(2\tau) = v(0)\exp(- (2\tau/T_\phi)^x); \quad (3.154)$$

спад сигнала стимулированного эха

$$v(2\tau + T) \sim \exp(- c\tau^u T^v). \quad (3.155)$$

Например, для образца  $(Ca, Ce, Er)WO_4$ , когда магнитное поле  $H_0$  параллельно плоскости  $ab$ , при  $2,2K$  параметры, характеризующие спад сигналов ЭСЭ, принимают значения:  $x = 1,9$ ;  $T_\phi = 133$  мкс;  $u = 0,87$ ;  $v = 0,91$ ;  $c = 0,029$ .

Для образца  $(Ca, Mn, Er)WO_4$ , когда поле  $H_0$  направлено вдоль кристаллографической оси  $c$ , при  $7,65K$   $x = 0,7$ ;  $T_\phi = 42$  мкс. При  $7,65K$  перевероты спинов происходят достаточно быстро, так что вызванная ими спектральная диффузия не проявляется в спаде сигналов стимулированного ЭСЭ. Результаты этой работы по кинетике спада сигналов эха находятся в удовлетворительном согласии с теорией спектральной диффузии в образцах типа  $T_1$  (см. § 3.2). Анализ экспериментальных данных по фазовой релаксации в этих системах был проведен Мимсом [50] на основе предположения, что проекция  $m(t)$  спина парамагнитного иона эрбия изменяется по нормальному закону и характеризуется экспоненциальной функцией корреляции  $\langle m(0) m(t) \rangle \sim \exp(- t/\tau_c)$ . Варьируя время кор-

реляции  $\tau_c$ , Мимсу удалось показать, что экспериментальные данные по кинетике спада сигналов ЭСЭ ионов церия и марганца можно описать с помощью теоретических зависимостей (3.73). Данные Мимса были проанализированы также Хартманом и Хью в рамках теории спектральной диффузии, когда случайные перевороты спина ионов эрбия моделировались пуассоновским процессом [72]. Было показано, что такая модель спектральной диффузии позволяет описать экспериментальные данные по кинетике спада сигналов ЭСЭ при таких значениях скорости переориентации спинов эрбия, которые лучше, чем это имело место в интерпретации Мимса, согласуются с независимыми измерениями скорости спин-решеточной релаксации ионов эрбия в вольфрамате кальция.

Суммируя результаты, приведенные в этой главе, можно сказать, что закономерности электронной фазовой релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах могут быть интерпретированы в рамках физических представлений о механизме мгновенной и спектральной диффузии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., «Наука», 1972. 672 с.
2. *Абрагам А., Блши Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. I. М., «Мир», 1973. 651 с.
3. *Klauder J. R., Anderson P. W.* Spectral diffusion decay in spin resonance experiments.—«Phys. Rev.», 1962, v. 125, p. 912—930.
4. *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Жидомиров Г. М., Цветков Ю. Д.* Изучение замороженных растворов, содержащих парамагнитные ионы и атомы водорода, методом электронного спинового эха.—«Докл. АН СССР», 1968, т. 183, с. 389—392.
5. *Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д.* Определение времен спин-решеточной релаксации парамагнитных частиц методом электронного спинового эха.—ФТТ, 1969, т. 11, с. 1282—1286.
6. *Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.* Фазовая релаксация атомов водорода, стабилизированных в аморфных матрицах.—ФТТ, 1973, т. 15, с. 1187—1195.
7. *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Бычков С. Ф., Цветков Ю. Д.* Спиновая и спектральная диффузия при 4,2К за счет диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров.—ФТТ, 1975, т. 17, с. 484—490.
8. *Cowen J. A., Kaplan D. E.* Spin-echo measurements of the spinlattice and spin-spin relaxation in  $Ce^{3+}$  in lanthanum magnesium nitrate.—«Phys. Rev.», 1961, v. 124, p. 1098—1101.
9. *Каплан, Браун, Коуэн.* Импульсный ЭПР-спектрометр трехсантиметрового диапазона.—«Приборы для научных исследований», 1961, т. 32, с. 13—19.
10. *Brown J. M.* Concentration dependent relaxation times in organic radical solids.—«J. Chem. Phys.», 1973, v. 58, p. 4242—4250.
11. *Brändle R., Krüger G. J., Muller Warmuth W.* Impulsspektroskopische Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation in freien radikalen.—«Z. Naturforschung», 1970, Bd. 25a, S. 1—11.

12. Sanders R. L., Rowan L. G. Spin-lattice relaxation of  $V^{4+}$  paramagnetic Impurities in  $TiO_2$ .—«Phys. Rev. Lett.», 1968, v. 21, p. 140—143.
13. Bozanic D. A., Mergerian D., Minarik R. W. Electron spin-echo measurements of  $E_1'$  centers in crystalline quartz.—«Phys. Rev. Lett.», 1968, v. 21, p. 541—543.
14. Абдулсабиров Р. Ю., Зарипов М. М., Куркин И. Н., Цветков Е. А., Шленкин В. И. Парамагнитный резонанс и спин-решеточная релаксация ионов  $Cr^{3+}$  в монокристаллах  $CaWO_4$ .— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1152—1157.
15. Антупин А. А., Куркин И. Н., Шленкин В. И. Спин-решеточная релаксация ионов  $Sm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  в монокристаллах структуры шеелита.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 2641—2645.
16. Копиллем У. Х., Смольяков Б. П., Шарипов Р. З. Электронное спиновое эхо на  $Cr^{3+}$  в лазерном рубине.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 1444—1446.
17. Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д. Спин-решеточная релаксация атомов водорода и парамагнитных ионов в стеклообразных водных растворах серной кислоты при 77К.— ФТТ, 1972 т. 14, с. 2211—2215.
18. Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д. Спиновая диффузия и кинетика спин-решеточной релаксации атомов водорода в стеклообразных матрицах при 77К.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2259—2264.
19. Feldman D. W., Castle J. G., Murphy Jr. T. Spin relaxation of atomic hydrogen in  $CaF_2$ : Evidence for local modes.—«Phys. Rev.», 1965, v. 138A, p. 1208—1217.
20. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М., «Химия», 1972. 255 с.
21. Kiel A., Mims W. B. Paramagnetic relaxation measurements on Ce, Nd and Yb in  $CaWO_4$  by an electron spin-echo method.—«Phys. Rev.», 1967, v. 161, p. 386—398.
22. Gill J. G. Spin-lattice relaxation of chromium ions in ruby.— «Proc. Phys. Soc.», 1962, v. 79, p. 58—68.
23. Ацаркин В. А. Спин-решеточная релаксация хрома в вольфраматах.— В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. М., «Атомиздат», 1967, с. 343—349.
24. Ацаркин В. А., Родак М. И. Температура спин-спиновых взаимодействий в электронном парамагнитном резонансе.— УФН, 1972, т. 107, с. 3—27.
25. Ацаркин В. А. Экспериментальное исследование проявлений резервуара спин-спиновых взаимодействий в системе линий ЭПР, связанных кросс-релаксацией.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 769—777.
26. Thind K. S., Wan J. K. S. EPR of trapped H atoms in  $\gamma$ -irradiated acidic glasses: cross relaxation induced by Cu(II) organic complexes.— «Mol. Phys.», 1972, v. 24, p. 1249—1255.
27. Blombergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O. Cross-relaxation in spin systems.—«Phys. Rev.», 1959, v. 114, p. 445—459.
28. Хуцишвили Г. Р. Спиновая диффузия.— УФН, 1965, т. 87, с. 211.
29. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963, 551 с.
30. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., ИЛ, 1947. 168 с.
31. Förster Th. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie.—«Z. Naturforschung», 1949. Bd. 4a. S. 321—326.
32. Артамонова М. В., Брискина Ч. М., Бурштейн А. И., Зусман Л. Д., Слезнев А. Г. Изучение временного хода люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  и оценка миграции электронного возбуждения по этим ионам в стекле.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 863—871.
33. Skrebnev V. A. On the energy transmission of paramagnetic ions into the lattice through rapidly relaxing centers.—«Phys. Status Solidi», 1969, v. 36, p. 81—88.

34. *Blumberg W. E.* Nuclear spin-lattice relaxation caused by paramagnetic impurities.—«Phys. Rev.», 1960, v. 119, p. 79—84.
35. *Провоторов Б. Н.* К интерпретации результатов импульсных методов магнитного резонанса в твердых телах. Матер. IV Всесоюз. школы и симпозиума по магнитному резонансу. Батуми, 1973.
36. *Skrebnev V. A.* The role of reservoirs of dipole-dipole interactions in cross-relaxation.—«Phys. Status Solidi», 1973, v. 60, p. 51—57.
37. *Grant W. I.* General theory of cross relaxation. I. Fundamental considerations.—«Phys. Rev.», 1964, v. 134, p. 1554—1565.
38. *Kiel A.* Cross-relaxation in dilute paramagnetic systems.—«Phys. rev.», 1960, v. 120, p. 137—141.
39. *Копиллем У. Х.* К теории перекрестной релаксации в магнитно-разбавленных кристаллах.— ФТТ, 1960, т. 2, с. 1829—1834.
40. *Hirono M. I.* On the theory of cross-relaxation in maser materials.— «J. Phys. Soc.» (Japan), 1961, v. 16, p. 766—776.
41. *Полл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г.* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., ИЛ, 1962. 592 с.
42. *Steinberg I. Z, Katchalski E.* Theoretical analysis of the role of diffusion in chemical reactions, fluorescence quenching and nonradiative energy transfer.—«J. Chem. Phys.», 1968, v. 48, p. 2404—2410.
43. *Бурштейн А. И.* Прыжковый механизм передачи энергии.—ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 1695—1701.
44. *Murphy J.* Spin-lattice relaxation due to local vibrations with temperature-independent amplitudes.—«Phys. Rev.», 1966, v. 145, p. 241.
45. *Portis A. M.* Spectral diffusion.—«Phys. Rev.», 1956, v. 104, p. 584—589.
46. *Anderson P. W.* Absence of diffusion in certain random lattices.— «Phys. Rev.», 1958, v. 109, p. 1492—1510.
47. *Сотраан А.* Concentration-dependent photon-echo decay in ruby.— «Phys. Rev.», 1972, v. 5B, p. 4450—4466.
48. *Gordon J. P., Bowers K. D.* Microwave spin echoes from donor electrons in silicon.—«Phys. Rev. Letters», 1958, v. 1, p. 368—370.
49. *Mims W. B., Nassau K., McGee J. D.* Spectral diffusion in electron resonance lines.—«Phys. Rev.», 1961, v. 123, p. 2059—2069.
50. *Mims W. B.* Phase memory in electron spin echoes, lattice relaxation effects in  $\text{CaWO}_4$ : Er, Ce, Mn.—«Phys. Rev.», 1968, v. 168, p. 370—389.
51. *Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.* Влияние диполь-дипольного взаимодействия спинов на фазовую релаксацию в магнитно-разбавленных твердых телах.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 2329—2335.
52. *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Уманский Б. А., Цветков Ю. Д.* Мгновенная диффузия в электронном спиновом эхо парамагнитных центров, стабилизированных в твердых матрицах.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 756—766.
53. *Dyment J. C.* Spectral diffusion studies of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion using electron spin echoes.—«Can. J. Phys.», 1966, v. 44, p. 637—655.
54. *Brown J. M.* Electron spin echoes and spectral diffusion in organic radical solids.—«J. Chem. Phys.», 1971, v. 55, p. 2377—2384.
55. *Поморцев В. В., Сафронова У. И., Жидомиров Г. М.* Фазовая релаксация в двухспиновой системе, обусловленная спин-решеточным взаимодействием.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 16—21.
56. *Поморцев В. В., Жидомиров Г. М.* Влияние кросс-релаксационных переходов на форму спада сигнала электронного спинового эха.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1789—1797.
57. *Mims W. B.* Electron spin echoes.— In: Electron paramagnetic resonance. Ed. by S. Geschwind. N. Y., Plenum Press, 1972, p. 263—351.
58. *Лозг М.* Теория вероятностей. М., ИЛ, 1962. 720 с.
59. *Райцимринг А. М.* Канд. дис. Новосибирск, 1971. 138 с.
60. *Милов А. Д.* Канд. дис. Новосибирск, 1973. 100 с.
61. *Жидомиров Г. М., Салихов К. М.* К теории спектральной диффузии в магнитно-разбавленных твердых телах.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 1933—1939.

62. *Hu P., Hartmann S. R.* Theory of spectral diffusion decay using an uncorrelated — sudden — jump model.—«Phys. Rev.», 1974, v. 9B, p. 1—13.
  63. *Ohigashi H., Kurita Y.* Electron spin resonance of X-irradiated single crystals of zinc acetate dihydrate: Hindered rotation of methylene group in a free radical  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ .—«Bull. Chem. Soc. Japan», 1968, v. 41, p. 275—284.
  64. *Wolf E. L.* Diffusion effects in the inhomogeneously broadened case: high-temperature saturation of the F-center electron spin resonance.—«Phys. Rev.», 1966, v. 142, p. 555—565.
  65. *Bozanic D. A., Krikorian K. C., Mergerian D., Minarik R. W.* Electron spin-echo studies of relaxation processes in high-spin ferrimyoglobin.—«J. Chem. Phys.», 1969, v. 50, p. 3606—3611.
  66. *Chiba M., Hirai A.* Electron spin-echo decay behaviors of phosphorus doped silicon.—«J. Phys. Soc. Japan», 1972, v. 33, p. 730—739.
  67. *Муромцев В. И., Поморцев В. В., Сафронов С. Н., Голиков В. П., Клишпонт Э. Р., Милинчук, В. К., Жидомиров Г. М.* О роли электронно-ядерных взаимодействий в процессах ЭИР релаксации в твердой фазе.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 1062—1065.
  68. *Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пащенко В. И., Гилязитдинов Д. Г.* Электронное спиновое эхо свободных радикалов в облученных полимерах.—«Высокомолекулярные соединения», 1974, т. 16, с. 49—53.
  69. *Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д.* К вопросу о применении метода стационарного насыщения для изучения пространственного распределения парамагнитных частиц.—«Теор. и экспер. химия», 1971, т. 7, с. 848—850.
  70. *Ayscough P. B., Evans H. E., McGann A. P.* Effect of micro-crystal formation on the electron spin resonance spectra of  $\alpha\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl in various frozen solvents.—«Nature» (London), 1964, v. 203, p. 1378.
  71. *Юданов В. Ф.* Канд. дис. Красноярск, 1971. 110 с.
  72. *Hartmann S. R., Hu P.* Theory and support for an uncorrelated — sudden — jump model of spectral diffusion decay.—«J. Magn. Res.», 1974, v. 15, p. 226—233.
  73. *Dalton L. R., Kwiram A. L., Cowen J. A.* Electron spin-lattice and cross relaxation in irradiated malonic acid.—«Chem. Phys. Lett.», 1972, v. 14, p. 77—81.
  74. *Dalton, L. R., Kwiram, A. L., Cowen J. A.* Electron spin-lattice relaxation in molecular crystals:  $S = \frac{1}{2}$ .—«Chem. Phys. Lett.», 1972, v. 17, p. 495—499.
  75. *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Диканов С. А., Цветков Ю. Д.* Влияние взаимных флип-флоп переворотов спинов на механизм фазовой релаксации.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 3174—3182.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭСЭ  
ПРОЦЕССОВ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТИ

Органические свободные радикалы характеризуются сравнительно слабым спин-орбитальным взаимодействием. Основные механизмы парамагнитной релаксации радикалов обусловлены спин-спиновыми электрон-ядерными и электрон-электронными взаимодействиями, а также спин-вращательным взаимодействием [1—6]. Поэтому времена парамагнитной релаксации в жидких растворах органических свободных радикалов сравнительно длинные ( $T_1$ ,  $T_2 \sim 1$  мкс), т. е. лежат в области, доступной для исследования с помощью метода ЭСЭ [7—9]. Эксперименты по ЭСЭ существенным образом дополняют другие методы изучения релаксационных процессов в жидких растворах радикалов, такие как метод анализа ширины линий спектров стационарного поглощения ЭПР в условиях далеких от насыщения [1—6] и при насыщении спиновой системы [10], метод двойного электрон-электронного резонанса [11] и т. д. Например, измерение ширины отдельных компонент спектра ЭПР является экспериментально трудной задачей в системах с многокомпонентными плохо разрешенными спектрами ЭПР. При исследовании процессов релаксации в таких системах оказывается удобнее пользоваться методикой ЭСЭ, которая позволяет избавиться от эффектов неоднородного уширения и обнажить действие механизмов, вызывающих продольную и поперечную релаксацию.

В отличие от рассмотренных в предыдущей главе магнитно-разбавленных твердых тел, в которых парамагнитные центры фиксированы в решетке твердой матрицы, в жидких растворах электрон-ядерное и электрон-электронное спин-спиновое взаимодействия случайным образом изменяются в результате вращательной и поступательной диффузии радикалов или в результате их химических превращений. Поэтому процесс парамагнитной релаксации жидких растворов оказывается тесно связанным с подвижностью молекул, с микроскопической картиной внутри- и межмолекулярных перестроений в жидкости.

Большой интерес к изучению релаксации жидких растворов и объясняется прежде всего тем, что данные о скорости релаксации содержат ценную информацию о молекулярно-кинетических параметрах, характеризующих тепловое движение

радикалов в жидкостях, о химических процессах с участием радикалов и парамагнитных комплексов (например, перенос электрона, перенос протона, изомеризация радикалов, обмен лигандов в комплексах), о степени перекрывания орбиталей неспаренных электронов и величине обменного взаимодействия при столкновениях парамагнитных частиц в растворе [1—6].

В связи с проблемой химической реакционной способности радикалов особый интерес вызывает изучение механизмов парамагнитной релаксации, обусловленных спин-спиновым диполь-дипольным и обменным взаимодействием радикалов в растворе. Важнейшими факторами, от которых зависит скорость химических реакций с участием радикалов, являются величина коэффициента поступательной диффузии радикалов, частота двойных соударений радикалов в растворе, степень перекрывания орбиталей неспаренных электронов радикалов при их столкновении. Те же параметры влияют на процесс парамагнитной релаксации в растворах за счет диполь-дипольного и обменного взаимодействия радикалов. Действительно, именно поступательная диффузия радикалов случайным образом модулирует спин-спиновое взаимодействие между радикалами и тем самым определяет характер флуктуаций локальных магнитных полей. Масштаб обменного взаимодействия радикалов зависит от степени перекрывания электронных орбиталей при сближении радикалов в растворе. Более того, изменение спинового состояния партнеров по столкновению, индуцированное обменным взаимодействием, является одним из простейших бимолекулярных процессов с участием радикалов и может играть роль модельного процесса при изучении других более сложных химических превращений радикалов [12, 13].

Информацию о вкладе диполь-дипольного и обменного взаимодействий спинов в процесс релаксации обычно получают из анализа зависимости формы спектров стационарного поглощения ЭПР от концентрации парамагнитных частиц. Обсуждаемые механизмы релаксации приводят к концентрационному уширению линий спектров поглощения ЭПР. При достаточно высоких концентрациях спинов, когда обменное взаимодействие частиц обеспечивает быструю спектральную диффузию по компонентам спектра ЭПР, происходит весьма характерная трансформация спектра поглощения: все компоненты спектра сливаются в одну узкую линию — наступает явление обменного сужения спектра поглощения.

В этой главе мы обсудим проявление диполь-дипольного и обменного взаимодействия спинов в кинетике спада сигналов ЭСЭ свободных радикалов в жидкости. Предварительно дается изложение основных результатов теории парамагнитной релаксации за счет указанных взаимодействий. Обсуждение теории диполь-дипольной релаксации и процессов спинового обмена в растворах можно найти также в работах [14—18].

## § 1. РЕЛАКСАЦИЯ, ВЫЗВАННАЯ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Диполь-дипольное взаимодействие спинов в жидких растворах создает локальные магнитные поля, которые случайным образом изменяются со временем в результате теплового движения парамагнитных частиц. Сдвиг резонансной частоты спинов, вызванный локальным полем, флуктуирует, и этот механизм спектральной диффузии обеспечивает необратимую расфазировку спинов, осуществляет фазовую релаксацию спинов. Помимо адиабатического сдвига резонансных частот спинов флуктуирующие локальные магнитные поля вызывают также неадиабатические переходы между разными спиновыми состояниями, которые приводят к релаксации населенностей спиновых состояний или к передаче зеемановской энергии между спинами.

В жидкостях сравнительно быстрая диффузия спинов эффективно усредняет диполь-дипольное взаимодействие между ними. Учитывая это, вклад диполь-дипольного взаимодействия спинов в продольную и поперечную магнитную релаксацию можно рассчитать с помощью корреляционной теории [19, 20].

Вклады различных парамагнитных частиц в релаксацию продольной и поперечных компонент намагниченности аддитивно складываются. Поэтому рассмотрим вначале релаксацию пары спинов в растворе. Спин-гамильтониан пары спинов с учетом диполь-дипольного взаимодействия между ними равен

$$\hat{H} = \hbar \hat{H}_0 + \hbar \hat{H}_{\text{дд}}(t) = \hbar \omega_1 \hat{S}_{1z} + \hbar \omega_2 \hat{S}_{2z} + \hbar \hat{H}_{\text{дд}}(t) \quad (4.1)$$

где  $\omega_1, \omega_2$  — зеемановские частоты спинов;  $\hat{H}_{\text{дд}}(t)$  — спин-гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия.

Для дальнейших расчетов спин-гамильтониан взаимодействия удобно записать в виде [16]

$$\hat{H}_{\text{дд}}(t) = \sum_q F^q(t) \hat{A}^q,$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \hat{A}^0 &= \alpha \left\{ -\frac{2}{3} \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{6} (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}) \right\}; \\ \hat{A}^1 &= \alpha (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2z}); \quad \hat{A}^{-1} = \alpha (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2z}); \\ \hat{A}^2 &= \frac{1}{2} \alpha \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2+}; \quad \hat{A}^{(-2)} = \frac{1}{2} \alpha \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2-}; \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\alpha = -\frac{3}{2} \gamma_1 \gamma_2 \hbar;$$

$$F^0(t) = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3}; \quad F^{(\pm 1)}(t) = \frac{\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\mp i \varphi}}{r^3};$$

$$F^{(1,2)}(t) = \frac{\sin^2 \theta \cdot e^{\mp i 2 \varphi}}{r^3}.$$

В результате поступательной диффузии относительное положение спинов в пространстве изменяется, и поэтому величины  $F^{(q)}$  случайным образом изменяются со временем.

Решая уравнение движения для матрицы плотности  $\rho^{(2)}$  пары спинов

$$\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho^{(2)}, \hat{H}] \quad (4.3)$$

с точностью до квадратичных по взаимодействию  $\hat{H}_{\text{дд}}(t)$  членов и проводя усреднение по всем возможным траекториям относительного движения спинов, получаем следующие уравнения для элементов парной матрицы плотности [20]:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{(2)}}{dt} = i [\rho^{(2)}, \hat{H}_0]_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}^{(2)}, \quad (4.4)$$

где  $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$  — состояния пары рассматриваемых спинов, а кинетические коэффициенты  $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$  выражаются через  $\hat{H}_{\text{дд}}$  соотношениями

$$R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = \frac{1}{2} \left[ J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha' - \beta') + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha - \beta) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} \times \right. \\ \left. \times J_{\gamma\beta\gamma\alpha} (\gamma - \beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'} (\gamma - \beta') \right]; \quad (4.5)$$

$$J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\langle \alpha | \hat{H}_{\text{дд}}(t) | \alpha' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_{\text{дд}}(t + \tau) | \beta \rangle} e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (4.6)$$

Черта над подынтегральной функцией в правой части (4.6) означает усреднение по всем возможным траекториям движения пары спинов.

Таким образом, согласно (4.5), (4.6), кинетические параметры  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  выражаются через спектральные плотности  $J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)$  функций корреляции случайным образом изменяющегося гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия  $\hat{H}_{\text{дд}}(t)$ . Для стационарного процесса теплового движения функции корреляции  $\hat{H}_{\text{дд}}(t)$  не должны зависеть от выбора момента времени  $t$ , поэтому

$$\overline{\langle \alpha | \hat{H}_{\text{дд}}(t) | \alpha' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_{\text{дд}}(t + \tau) | \beta \rangle} = \\ = \overline{\langle \alpha | \hat{H}_{\text{дд}}(0) | \alpha' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_{\text{дд}}(\tau) | \beta \rangle} \quad (4.7)$$

Вероятность того, что относительное положение данной пары спинов в начальный момент времени задается радиус-вектором в интервале  $(\vec{r}_0, \vec{r}_0 + d\vec{r}_0)$ , равна  $\frac{1}{V} d^3r_0$  ( $V$  — объем раствора). Условную вероятность того, что за время  $\tau$  радиус-

вектор относительного положения спинов в результате диффузии попадает в элемент объема  $d^3\vec{r}$  с радиус-вектором  $\vec{r}$ , обозначим через  $p(\vec{r}_0|\vec{r}, t)$ . Процедуру усреднения по всем возможным траекториям можно записать с помощью  $p(\vec{r}_0|\vec{r}, t)$  следующим образом:

$$\overline{\langle \alpha | \hat{H}_{\text{дд}}(0) | \alpha' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_{\text{дд}}(\tau) | \beta \rangle} = \\ = \frac{1}{V} \int \int d^3\vec{r}_0 d^3\vec{r} p(\vec{r}_0|\vec{r}, \tau) \langle \alpha | \hat{H}_{\text{дд}}(\vec{r}_0) | \alpha' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_{\text{дд}}(\vec{r}) | \beta \rangle. \quad (4.8)$$

Из уравнений (4.4) можно найти вклад одного из спинов в растворе в изменение матрицы плотности некоторого выделенного спина. Одночастичная матрица плотности спина  $S_1$ ,  $\rho(1)$ , получается из парной матрицы  $\rho^2$  сверткой по переменным спина  $S_2$ :

$$\rho(1) = \text{Tr}_2 \rho^{(2)}(1, 2).$$

Аналогичным образом определяется и одночастичная матрица спина  $S_2$ :

$$\rho(2) = \text{Tr}_1 \rho^{(2)}(1, 2).$$

Для того чтобы найти уравнение движения для одночастичной матрицы плотности, надо свернуть (4.4) по спиновым переменным партнера по взаимодействию. С этой целью состояния пары спинов  $\alpha, \beta$  представим в виде прямого произведения собственных функций операторов  $\hat{S}_{1z}$  (функции  $|m_1\rangle$ ) и  $\hat{S}_{2z}$  (функции  $|m_2\rangle$ ):

$$|\alpha\rangle = |m_1 m_2\rangle; |\alpha'\rangle = |m'_1 m'_2\rangle; |\beta\rangle = |m''_1 m''_2\rangle; \\ |\beta'\rangle = |m'''_1 m'''_2\rangle.$$

Беря свертку по переменным спина  $S_2$ , из (4.4) получаем

$$\frac{d(\rho(1))_{m_1 m'_1}}{dt} = -i\omega_1(m_1 - m'_1)(\rho(1))_{m_1 m'_1} + \\ + \sum R_{m_1 m_2; m'_1 m'_2; m''_1 m''_2; m'''_1 m'''_2} \rho_{m''_1 m''_2; m'''_1 m'''_2}^{(2)}. \quad (4.9)$$

В правой части (4.9) парную матрицу плотности можно аппроксимировать прямым произведением одночастичных матриц плотности:

$$\rho^{(2)}(1, 2) \cong \rho(1) \times \rho(2) \quad (4.10)$$

В таком мультипликативном приближении (4.9) переходят в следующие нелинейные уравнения:

$$\frac{d(\rho(1))_{m_1 m'_1}}{dt} = -i\omega_1(m_1 - m'_1)(\rho(1))_{m_1 m'_1} + \quad (4.11)$$

$$+ \sum R_{m_1 m_2; m_1' m_2'; m_1'' m_2''; m_1''' m_2'''} (\rho(1))_{m_1' m_1''} (\rho(2))_{m_2'' m_2'''}$$

При расчете процессов релаксации в условиях, близких к равновесию, уравнения (4.11) можно линеаризовать, положив

$$\rho(1) = \rho_0(1) + \sigma(1); \quad \rho(2) = \rho_0(2) + \sigma(2), \quad (4.12)$$

где  $\rho_0$  — равновесная матрица плотности спинов. Матрицы  $\sigma(1)$  и  $\sigma(2)$  описывают малые отклонения состояния спинов от равновесия. Подставляя (4.12) в (4.11) и пренебрегая малыми величинами, пропорциональными  $\sigma(1) \times \sigma(2)$ , получаем линеаризованные кинетические уравнения для одночастичных матриц плотности

$$\begin{aligned} \frac{d(\sigma(1))_{m_1 m_1'}}{dt} = & -i\omega_1 (m_1 - m_1') (\sigma(1))_{m_1 m_1'} + \\ & + \sum R_{m_1 m_2; m_1' m_2'; m_1'' m_2''; m_1''' m_2'''} \{ (\rho_0(1))_{m_1' m_1''} \times \\ & \times (\sigma(2))_{m_2'' m_2'''} \delta_{m_1 m_1'} + (\sigma(1))_{m_1' m_1''} (\rho_0(2))_{m_2'' m_2'''} \delta_{m_2 m_2'''} \}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

В типичных условиях экспериментов по ЭПР применимо высокотемпературное разложение для равновесной матрицы плотности, так как  $\hbar\omega \ll kT$ , поэтому в (4.13) можно положить

$$(\rho_0(1))_{mm} \cong \frac{1}{2S_1 + 1}; \quad (\rho_0(2))_{mm} = \frac{1}{2S_2 + 1}.$$

В случае свободных радикалов с  $S_1 = 1/2$  и  $S_2 = 1/2$  линеаризованные уравнения (4.11) значительно упрощаются и дают следующую систему кинетических уравнений для элементов одночастичных матриц плотности  $\sigma(1)$  и  $\sigma(2)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1)}{dt} = & -i\omega_1 \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1) - \frac{1}{V} \left[ \frac{\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1)}{\tau_2(1)} + \frac{\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2)}{\tau_2'} \right]; \\ \frac{d\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2)}{dt} = & -i\omega_2 \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2) - \frac{1}{V} \left[ \frac{\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2)}{\tau_2(2)} + \frac{\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1)}{\tau_2'} \right]; \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\frac{dn(1)}{dt} = -\frac{1}{V} \left[ \frac{1}{\tau_1(1)} n(1) + \frac{1}{\tau_1} n(2) \right];$$

$$\frac{dn(2)}{dt} = -\frac{1}{V} \left[ \frac{1}{\tau_1(2)} n(2) + \frac{1}{\tau_1} n(1) \right],$$

где  $n = \sigma_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$  — разность населенностей состояний с  $m = \pm 1/2$ , а кинетические параметры равны

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau_2(1)} &= \frac{1}{72} \alpha^2 \{4J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 18J^{(1)}(\omega_1) + \\
&\quad + 36J^{(1)}(\omega_2) + 9J^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)\}; \\
\frac{1}{\tau_2(2)} &= \frac{1}{72} \alpha^2 \{4J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 18J^{(1)}(\omega_2) + \\
&\quad + 36J^{(1)}(\omega_1) + 9J^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)\}; \quad (4.15) \\
\frac{1}{\tau_2} &= \frac{1}{36} \alpha^2 \{J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 9J^{(1)}(\omega_1) + 9J^{(1)}(\omega_2)\}; \\
\frac{1}{\tau_1(1)} &= \frac{1}{36} \alpha^2 \{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 18J^{(1)}(\omega_1) + 9J^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)\}; \\
\frac{1}{\tau_1(2)} &= \frac{1}{36} \alpha^2 \{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 18J^{(1)}(\omega_2) + 9J^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)\}; \\
\frac{1}{\tau_1} &= \frac{1}{36} \alpha^2 \{-J^{(0)}(\omega_1 - \omega_2) + 9J^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)\},
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
J^{(q)}(\omega) &= V \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \overline{F^{(q)}(t) F^{*(q)}(t + \tau)} \equiv \\
&\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega\tau} \int \int d^3\vec{r}_0 d^3\vec{r} p(\vec{r}_0 | \vec{r}, \tau) F^{(q)}(\vec{r}_0) F^{*(q)}(\vec{r}). \quad (4.16)
\end{aligned}$$

При выводе (4.14) и (4.15) предполагается, что случайные изменения ориентаций вектора, соединяющего спины  $S_1$  и  $S_2$ , происходят изотропно, и поэтому для функций корреляции случайных величин  $F^{(q)}$  выполняется условие [16]:

$$\overline{F^{(q)}(t) F^{*(q')}(t + \tau)} = 0, \text{ если } q \neq q'.$$

Вклад всех спинов в растворе в релаксацию аддитивно складывается. Поэтому в растворе, содержащем  $N_1$ ,  $N_2$  спинов типа  $S_1$  и  $S_2$ ,

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1)}{dt} &= -i\omega_1 \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1) - \frac{N_2}{V} \frac{1}{\tau_2(1)} \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1) - \\
&\quad - \frac{N_2}{V} \frac{1}{\tau_2} \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2); \\
\frac{d\sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2)}{dt} &= -i\omega_2 \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2) - \frac{N_1}{V} \frac{1}{\tau_2(2)} \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(2) - \\
&\quad - \frac{N_1}{V} \frac{1}{\tau_2} \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(1); \\
\frac{dn(1)}{dt} &= -\frac{N_2}{V} \left[ \frac{1}{\tau_1(1)} n(1) + \frac{1}{\tau_1} n(2) \right]; \quad (4.17) \\
\frac{dn(2)}{dt} &= -\frac{N_1}{V} \left[ \frac{1}{\tau_1(2)} n(2) + \frac{1}{\tau_1} n(1) \right].
\end{aligned}$$

С помощью (4.17) можно найти кинетические уравнения для макроскопической намагниченности спинов  $S_1$  и  $S_2$ , которые равны

$$M_{1z} = \frac{N_1}{V} Tr \widehat{S}_{1z} \rho(1); \quad M_{1\pm} = \frac{N_1}{V} Tr \widehat{S}_{1\pm} \rho(1); \quad (4.18)$$

$$M_{2z} = \frac{N_2}{V} Tr \widehat{S}_{2z} \rho(2); \quad M_{2\pm} = \frac{N_2}{V} Tr \widehat{S}_{2\pm} \rho(2);$$

где  $Tr$  означает свертку по спиновым переменным. Умножая первое и третье уравнение в (4.17) на  $N_1/V$ , а второе и четвертое на  $N_2/V$ , переходя к пределу  $V \rightarrow \infty$  при постоянной концентрации спинов  $\frac{N_1}{V} = C_1$ ,  $\frac{N_2}{V} = C_2$  и проводя свертку по спиновым переменным (см. (4.18)), получаем

$$\begin{aligned} \frac{dM_{1-}}{dt} &= -i\omega_1 M_{1-} - \frac{C_2}{\tau_2(1)} M_{1-} - \frac{C_1}{\tau_2'} M_{2-}; \\ \frac{dM_{2-}}{dt} &= -i\omega_2 M_{2-} - \frac{C_2}{\tau_2'} M_{1-} - \frac{C_1}{\tau_2(2)} M_{2-}; \\ \frac{dM_{1z}}{dt} &= -\frac{C_2}{\tau_1(1)} M_{1z} - \frac{C_1}{\tau_1'} M_{2z}; \\ \frac{dM_{2z}}{dt} &= -\frac{C_2}{\tau_1'} M_{1z} - \frac{C_1}{\tau_1(2)} M_{2z}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Кинетические уравнения для намагниченностей (4.19) можно обобщить на случай растворов свободных радикалов, спектры ЭПР которых состоят из ряда сверхтонких компонент.

Для этого введем парциальную намагниченность  $\vec{M}^k$  электронных спинов, которые относятся к  $k$ -й компоненте СТС, и обозначим через  $g(k)$  статистический вес  $k$ -й компоненты,  $\sum_k g(k) = 1$ .

Из (4.19) получаем уравнение для изменения  $\vec{M}^h$ :

$$\begin{aligned} \frac{dM_-^h}{dt} &= -i\omega_k M_-^h - \\ &- M_-^h \left( \frac{g(k)}{T_2(k)} + \sum_{l \neq k} \frac{g(l)}{T_2(k,l)} \right) - \sum_{l \neq k} \frac{g(k)}{T_2'(k,l)} M_-^l; \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\frac{dM_z^h}{dt} = -M_z^h \left( \frac{g(k)}{T_1(k)} + \sum_{l \neq k} \frac{g(l)}{T_1(k,l)} \right) - \sum_{l \neq k} \frac{g(k)}{T_1'(k,l)} M_z^l.$$

В этих уравнениях слагаемые  $\sim \frac{1}{T_2(k)}$  и  $\frac{1}{T_1(k)}$  описывают релак-

сацию, обусловленную взаимодействием спинов, принадлежащих одной и той же  $k$ -й компоненте спектра, а слагаемые  $\sim \frac{1}{T_2(k,l)}, \frac{1}{T_2'(k,l)}, \frac{1}{T_1(k,l)}, \frac{1}{T_1'(k,l)}$  описывают эффект корреляции фазовой релаксации спинов, принадлежащих разным компонентам спектра ЭПР, и перенос зеемановской энергии между компонентами. Кинетические параметры в (4.20) равны:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(k)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{9}{2} J^{(0)}(0) + 45 J^{(1)}(\omega_k) + \frac{9}{2} J^{(2)}(2\omega_k) \right\}; \\ \frac{1}{T_2(k,l)} &= \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ J^{(0)}(0) + \frac{1}{4} J^{(0)}(\omega_k - \omega_l) + \frac{9}{2} J^{(1)}(\omega_l) + \right. \\ &\quad \left. + 9 J^{(1)}(\omega_k) + \frac{9}{4} J^{(2)}(\omega_k + \omega_l) \right\}; \quad (4.21) \\ \frac{1}{T_2'(k,l)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_k - \omega_l) + \right. \\ &\quad \left. + 9 J^{(1)}(\omega_k) + 9 J^{(1)}(\omega_l) \right\}; \\ \frac{1}{T_1(k)} &= \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ J^{(1)}(\omega_k) + J^{(2)}(2\omega_k) \right\}; \\ \frac{1}{T_1(k,l)} &= \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{1}{2} J^{(0)}(\omega_k - \omega_l) + 9 J^{(1)}(\omega_k) + \frac{9}{2} J^{(2)}(\omega_k + \omega_l) \right\}; \\ \frac{1}{T_1'(k,l)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ -J^{(0)}(\omega_k - \omega_l) + 9 J^{(2)}(\omega_k + \omega_l) \right\}. \end{aligned}$$

Обычно в теории диполь-дипольной релаксации в жидкостях [14—16] используется секулярное приближение: в общем уравнении (4.4) оставляют только такие слагаемые, для которых  $\alpha - \alpha' - \beta + \beta' = 0$ . В результате этого упрощения получаются кинетические уравнения (см. [16]), в которых отсутствуют слагаемые, описывающие корреляцию фазовой релаксации спинов из разных компонент спектра ЭПР. При анализе диполь-дипольной релаксации в жидкости надо иметь в виду, что эффект этой корреляции мал. только в том случае, если

$$T_2'(k,l)|\omega_k - \omega_l| \gg 1.$$

В противном случае диполь-дипольное взаимодействие, аналогично процессам спинового обмена, усредняет все компоненты спектра в единую однородно-уширенную линию поглощения. Анализ того, как проявляется диполь-дипольная релаксация (4.17), (4.20) в кинетике спада сигналов ЭСЭ, будет дан в следующем параграфе.

Для того чтобы в явной форме выразить кинетические коэффициенты (4.21) через молекулярно-кинетические параметры теплового движения радикалов в растворе, необходимо рас-

считать спектральные плотности  $J^{(q)}(\omega)$  функций корреляции случайных величин  $F^{(q)}(t)$  (4.16).

Спектральные плотности  $J^{(q)}(\omega)$  зависят от детального микроскопического механизма поступательной диффузии парамагнитных частиц. При этом возможны два предельных случая: диффузия может осуществляться мелкими и частыми скачками или сравнительно редкими, но крупными.

Если диффузия осуществляется мелкими и частыми скачками, то ее можно рассматривать в рамках модели непрерывной диффузии. Как показывает анализ, проведенный Торри [14], модель непрерывной диффузии дает хорошие результаты тогда, когда длина одного элементарного перемещения  $\lambda$  в процессе диффузии мала по сравнению с расстоянием  $d$  предельного сближения двух спинов в растворе. В этом случае условная вероятность  $p(\vec{r}_0|\vec{r}, t)$  того, что за время  $t$  радиус-вектор, соединяющий два спина, сменит значение  $\vec{r}_0$  на  $\vec{r}$ , находится из решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \Delta p$$

и равна

$$p(\vec{r}_0|\vec{r}, t) = \frac{1}{(8\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{8Dt}\right], \quad (4.22)$$

где  $D$  — коэффициент взаимной диффузии двух спинов. Подстановка (4.22) в (4.16) дает [16]:

$$J^{(q)}(\omega) = \alpha^{(q)} \frac{1}{dD} \operatorname{Re} \int_0^\infty [J_{3/2}(u)]^2 \frac{du}{u(u^2 - i\omega\tau_D)}, \quad (4.23)$$

где

$$\alpha^{(0)} = \frac{48}{15} \pi; \quad \alpha^{(1)} = \frac{8}{15} \pi; \quad \alpha^{(2)} = \frac{32}{15} \pi; \quad \tau_D = \frac{d^2}{2D};$$

$d$  — расстояние предельного сближения двух спинов в растворе;  $J_{3/2}$  — функция Бесселя. Значение интеграла в правой части (4.23) равно (см. [15]):

$$\int_0^\infty [J_{3/2}(u)]^2 \frac{du}{u(u^2 - i\omega\tau_D)} = \frac{i}{3\omega\tau_D} + \frac{\pi}{2\omega\tau_D} J_{3/2}(\sqrt{i\omega\tau_D}) \times \\ \times H_{3/2}^{(1)}(\sqrt{i\omega\tau_D}), \quad (4.24)$$

где  $H_{3/2}^{(1)}$  — функция Ганкеля первого рода.

При предельном сближении частиц расстояние  $d$  между спинами составляет величину порядка нескольких ангстрем. В жидкостях с коэффициентом диффузии  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>.с<sup>-1</sup> время диффузионного прохождения слоя толщиной  $d$  есть ве-

личина порядка  $\tau_D \sim 10^{-10}$  с. В магнитных полях  $\sim 3000$  Э разность зеемановских уровней электрона  $\sim 10^{10} \div 10^{11}$  с $^{-1}$ , и поэтому выполняется условие  $\omega \tau_D \gg 1$ . Расщепление между компонентами спектра ЭПР,  $\omega_k - \omega_l$ , обычно не превышает  $10^9$  с $^{-1}$ . Поэтому при расчете спектральных плотностей на частотах  $\sim (\omega_k - \omega_l)$  можно считать, что  $(\omega_k - \omega_l) \tau_D \ll 1$ , а на частотах  $\sim \omega_k$ ,  $\omega_l - \omega \tau_D > 1$ .

Учитывая эти оценки и подставляя (4.24) в (4.23), находим асимптотические выражения для спектральных плотностей в области низких и высоких частот:

$$J^{(q)}(\omega) \cong \alpha^{(q)} \frac{2\tau_D}{d^3} \left[ \frac{2}{15} - \frac{1}{9\sqrt{2}} \sqrt{\omega \tau_D} \right], \text{ когда } \omega \tau_D < 1; \quad (4.25)$$

$$J^{(q)}(\omega) \cong \alpha^{(q)} \frac{1}{\sqrt{2} d^3} \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{\omega \tau_D}} \left( 1 - \frac{1}{\omega \tau_D} \right), \text{ когда } \omega \tau_D > 1,$$

где  $\omega$  — средняя частота спинов.

Подставляя асимптотические выражения (4.25) для спектральных плотностей в (4.21), получаем следующие результаты для скоростей процессов парамагнитной релаксации:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(k)} &\cong \frac{6\pi}{25} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_2(k,l)} &\cong \frac{2\pi}{15} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T'_2(k,l)} &\cong \frac{8\pi}{75} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_1(k)} &\cong \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{1}{d^3} \frac{1}{\omega \sqrt{\omega \tau_D}}; \\ \frac{1}{T_1(k,l)} &\cong \frac{4\pi}{75} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T'_1(k,l)} &\cong - \frac{4\pi}{75} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

При переходе к другому предельному случаю, когда диффузия осуществляется сравнительно редкими, но достаточно большими скачками,  $\lambda \geq d$ , спектральные плотности  $J^{(q)}(\omega)$  в области малых значений  $\omega \tau_D$  практически совпадают с полученным выше результатом. Но спектральные плотности в области  $\omega \tau_D > 1$  обнаруживают качественно иную зависимость от  $\omega$  и молекулярно-кинетических параметров диффузии. Спектральная плотность  $J^{(q)}(\omega)$  на нулевой частоте отражает интегральную характеристику диффузионного движения спинов, она равна площади под кривой, изображающей функцию корреляции случайных величин  $F^{(q)}(t)$ . Поэтому спектральные плот-

ности в области сравнительно малых частот мало чувствительны к тонким деталям микроскопических перемещений частиц в растворе. Спектральные плотности в области высоких частот  $\omega$ , напротив, существенным образом зависят от характера молекулярных перемещений на малых временах  $\sim 10^{-10} \div 10^{-11}$  с.

Для того чтобы получить скорости процессов парамагнитной релаксации в предельной ситуации диффузии молекул сравнительно крупными скачками, найдем общее выражение для спектральных плотностей в рамках модели перескоков [21]. Пусть  $p_1(\vec{r})d^3\vec{r}$  означает вероятность того, что в результате перескока одной из двух парамагнитных частиц радиус-вектор, соединяющий два спина, изменится на величину  $\vec{r}$ . В результате  $n$  элементарных перескоков спинов радиус-вектор между ними станет равным

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \sum_{i=1}^n \vec{r}_i.$$

Вероятность того, что после  $n$  перескоков молекул выделенной пары радиус-вектор между ними оказывается равным  $\vec{r}$  в объеме  $d^3\vec{r}$ , равна

$$p_n(\vec{r}_0|\vec{r})d^3\vec{r} = d^3\vec{r} \int \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n \delta\left(\vec{r} - \vec{r}_0 - \sum_{i=1}^n \vec{r}_i\right) p_1(\vec{r}_1) \dots \dots p_1(\vec{r}_n) = d^3\vec{r} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{\rho} A^n(\vec{\rho}) \exp\left(-i\vec{\rho}(\vec{r} - \vec{r}_0)\right), \quad (4.27)$$

где  $A(\vec{\rho}) \equiv \int p_1(\vec{r}) \exp(i\vec{\rho}\vec{r}) d^3\vec{r}$ . Если  $\tau_d$  обозначает среднее время жизни молекулы между двумя перескоками в растворе, то радиус-вектор между двумя молекулами изменяется со средней частотой  $2/\tau_d$ . Вероятность того, что за время  $t$  молекулы некоторой выделенной пары совершат  $n$  перескоков, можно описать пуассоновским распределением

$$w_n(t) = \frac{1}{n!} \left(\frac{2t}{\tau_d}\right)^n \exp\left(-\frac{2t}{\tau_d}\right). \quad (4.28)$$

Необходимая для расчетов спектральных плотностей  $J^{(a)}(\omega)$  условная вероятность перехода  $p(\vec{r}_0|\vec{r}, t)$  (см. (4.16)) получается суммированием всевозможных реализаций случайного процесса изменения  $\vec{r}(t)$  и равна

$$p(\vec{r}_0|\vec{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(\vec{r}_0|\vec{r}) w_n(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{\rho} \exp \times \times \left[ -i\vec{\rho}(\vec{r} - \vec{r}_0) - \frac{2t}{\tau_d} \left(1 - A(\vec{\rho})\right) \right]. \quad (4.29)$$

Подставляя (4.29) в (4.16), получаем следующее выражение для спектральных плотностей  $J^{(q)}(\omega)$  [14]:

$$J^{(q)}(\omega) = \alpha^{(q)} \frac{\tau_D}{d^3} \int_0^\infty J_{3/2}^2(d\rho) \frac{1 - A(\rho)}{[1 - A(\rho)]^2 + \left(\frac{\omega\tau_D}{2}\right)^2} \frac{d\rho}{\rho}. \quad (4.30)$$

Для дальнейших расчетов необходима дополнительная детализация модели перескоков (см. [21]). Например, выберем модель гауссового распределения перемещений при одном элементарном скачке, когда

$$p_1(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\lambda^2/3)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3|\vec{r}|^2}{2\lambda^2}\right), \quad (4.31)$$

где  $\lambda^2$  означает средний квадрат перемещения в одном элементарном скачке молекулы в растворе. Для этой модели

$$A(\rho) = \exp\left(-\frac{1}{6}\rho^2\lambda^2\right). \quad (4.32)$$

Подставляя (4.32) и вводя новую переменную  $x = \rho d$ , из (4.30) находим

$$J^{(q)}(\omega) = \alpha^{(q)} \frac{\tau_D}{d^3} \int_0^\infty \frac{J_{3/2}^2(x) \left\{1 - \exp\left(-\frac{x^2\lambda^2}{6d^2}\right)\right\}}{\left[1 - \exp\left(-\frac{x^2\lambda^2}{6d^2}\right)\right]^2 + \left(\frac{\omega\tau_D}{2}\right)^2} \frac{dx}{x}. \quad (4.33)$$

Подынтегральная функция  $\frac{1}{x} J_{3/2}^2(x)$  убывает по модулю как  $1/x^2$ , когда  $x > 1$ . Поэтому при  $\lambda^2 < 6d^2 \exp(-x^2\lambda^2/(6d^2))$  можно разложить в ряд и оставить только первые члены разложения:

$$\exp\left(-\frac{x^2\lambda^2}{6d^2}\right) \approx 1 - x^2 \frac{\lambda^2}{6d^2}. \quad (4.34)$$

Подставляя (4.34) в (4.33) и учитывая, что  $\tau_D = \frac{\lambda^2}{6D}$ , получаем результат, который совпадает с соответствующим результатом модели непрерывной диффузии (4.23).

Когда молекулы совершают сравнительно крупные скачки и область наиболее эффективного взаимодействия с радиусом  $\sim d$  молекулы пересекают в результате одного скачка, т. е. при  $\lambda^2 > 6d^2$ , асимптотическое поведение спектральных плотностей  $J^{(q)}(\omega)$  можно найти следующим образом. При  $\lambda^2 > 6d^2 \exp\left(-\frac{x^2\lambda^2}{6d^2}\right)$  отлична от нуля только при очень малых значениях  $x$ , когда  $x < \frac{d}{\lambda}$ , которые не вносят существенного вклада

в интеграл (4.33). Полагая  $1 - \exp\left(-\frac{x^2 \lambda^2}{6d^2}\right) \approx 1$ , когда  $(\lambda^2/(6d^2)) > 1$ , из (4.33) получаем

$$J^{(q)}(\omega) \cong \alpha^{(q)} \frac{\tau_D}{3d^3} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega \tau_D}{2}\right)^2}. \quad (4.35)$$

Отсюда следует, что

$$J^{(q)}(\omega) \cong \alpha^{(q)} \frac{\tau_D}{3d^3}, \text{ когда } \omega \tau_D < 1; \quad (4.36)$$

$$J^{(q)}(\omega) \cong \alpha^{(q)} \frac{4}{3d^3} \cdot \frac{1}{\omega^2 \tau_D}, \text{ когда } \omega \tau_D > 1.$$

Как и следовало ожидать, спектральные плотности  $J^{(q)}(\omega)$  в области малых частот,  $\omega \tau_D < 1$ , пропорциональны  $\tau_D$  или  $D^{-1}$  независимо от выбранной модели диффузии (ср. (4.25) и (4.36)). В области же высоких частот,  $\omega \tau_D > 1$ , спектральные плотности существенным образом зависят от микроскопических характеристик элементарного акта диффузии:

$$J^{(q)}(\omega) \sim \frac{1}{\omega \sqrt{\omega \tau_D}} \text{ при } \lambda < d; \quad (4.37)$$

$$J^{(q)}(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2 \tau_D} \text{ при } \lambda > d.$$

Подставляя асимптотические выражения (4.36) в (4.21), получаем следующие результаты для скоростей процессов парамагнитной релаксации:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(k)} &\cong \frac{3}{10} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_2(k,l)} &\cong \frac{1}{6} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_2'(k,l)} &\cong \frac{2}{15} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_1(k)} &\cong \frac{8}{5} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{1}{d^3 \omega^2 \tau_D}; \\ \frac{1}{T_1(k,l)} &\cong \frac{1}{15} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}; \\ \frac{1}{T_1'(k,l)} &\cong -\frac{1}{15} \pi \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{d^3}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Из (4.26) и (4.38) видно, что наиболее чувствительна к микроскопической картине диффузии скорость спин-решеточной релаксации  $\frac{1}{T_1(k)}$ . Поэтому, чтобы получить детальные

сведения о диффузии парамагнитных молекул в растворе, необходимо наряду с измерением фазовой релаксации измерить также скорость спин-решеточной релаксации в достаточно широком диапазоне изменения вязкости раствора и напряженности внешнего постоянного магнитного поля.

## § 2. ПРОЯВЛЕНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИНОВ В СПАДЕ СИГНАЛОВ ЭСЭ

Для того чтобы найти вклад диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных частиц в жидкости в кинетику спада сигналов ЭСЭ, надо с помощью кинетических уравнений (4.20) рассмотреть движение вектора намагниченности в последовательные моменты времени в процессе формирования сигнала спинового эха (см. гл. 1). Кинетические уравнения (4.20) качественно отличаются от уравнений, рассмотренных нами в гл. 1, § 2 (модель  $T_1 - T_2$ , спектральная диффузия). Внешне (4.20) похожи на обобщенные уравнения Блоха при наличии процесса спектральной диффузии (ср. (4.20) с (1.59)). Но в (4.20) перекрестные члены, описывающие взаимный обмен намагниченности между спинами, принадлежащими разным компонентам спектра ЭПР, имеют знаки, противоположные знакам соответствующих слагаемых в обобщенном уравнении Блоха (1.59).

Проявление диполь-дипольной релаксации в кинетике спада сигналов ЭСЭ зависит от соотношения между расщеплением компонент в спектре ( $\Delta\omega_0^*$ ) и кинетическими параметрами  $\frac{1}{T_2'}$ , характеризующими степень корреляции в фазовой релаксации поперечных проекций намагниченности различных компонент.

Когда  $\frac{1}{T_2'} < \Delta\omega_0^*$ , фазовая релаксация парциальных намагниченностей разных компонент происходит практически независимо. В этом случае, согласно (4.20), вклад всех спинов в сигнал первичного ЭСЭ описывается суммой экспонент

$$v(2\tau) \cong \sum M_0 g(k) \exp(-2b_k \tau), \quad (4.39)$$

где

$$b_k = \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{5}{4} J^{(0)}(0) + \frac{27}{2} J^{(1)}(\omega_0) + \right. \\ \left. + \frac{9}{4} J^{(2)}(2\omega_0) + g(k) [J^{(0)}(0) + 9J^{(1)}(\omega_0)] \right\}.$$

В противоположном случае, когда  $\frac{1}{T_2'} > \Delta\omega_0^*$ , секулярное упрощение кинетических уравнений (4.20) недопустимо, так как эффект корреляции фазовой релаксации намагничен-

постей разных компонент становится существенным. В этом случае все компоненты спектра сливаются в одну линию, все спины поглощают на одной и той же резонансной частоте: все спины становятся эффективно резонансными, и диполь-дипольная релаксация описывается кинетическими уравнениями для одинаковых спинов, а спад сигнала первичного ЭСЭ описывается единственной экспонентой

$$v(2\tau) \cong \exp(-2b\tau), \quad (4.40)$$

$$\text{где } b = \frac{9}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{1}{2} J^{(0)}(0) + 5J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J^{(2)}(2\omega_0) \right\}.$$

Из (4.39) и (4.40) видно, что в обоих предельных случаях спад сигнала первичного ЭСЭ описывается экспоненциальными функциями, причем скорость релаксации для каждой экспоненты линейно растет с увеличением концентрации спинов,  $b = \alpha C$ . Однако коэффициент пропорциональности  $\alpha$  возрастает при переходе от случая  $\frac{1}{T_2} < \Delta\omega_0^*$ , (4.39), к  $\frac{1}{T_2} > \Delta\omega_0^*$  (4.40). Заметим, что увеличение коэффициента пропорциональности  $\alpha$  аналогично эффекту 3/2 в диполь-дипольном уширении одинаковых и разных спинов [16]. Действительно, когда  $\frac{1}{T_2} > \Delta\omega_0^*$ , происходит сужение неоднородного контура спектра, все спины поглощают на одной резонансной частоте.

В методе стимулированного ЭСЭ амплитуда сигнала эха дополнительно уменьшается за счет релаксации  $z$ -проекции намагниченности спинов, принадлежащих разным компонентам спектра ЭПР, в интервале времени  $(\tau, \tau + T)$  между вторым и третьим возбуждающими эхо импульсами (см. гл. 1). Согласно (4.20), диполь-дипольное взаимодействие спинов вызывает двоякого рода изменения  $z$ -проекции намагниченностей: происходит перекачка намагниченности компонент, которая ведет к установлению стационарного распределения намагниченностей по компонентам, и осуществляется спин-решеточная релаксация суммарной продольной намагниченности. Из (4.20) следует, что релаксация суммарной намагниченности  $M_z = \sum M_z^h$  описывается уравнением

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{1}{T_{1дд}} M_z; \\ \frac{1}{T_{1дд}} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 C (J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)). \quad (4.41)$$

В общем случае релаксация  $z$ -проекции парциальных намагниченностей компонент может быть получена из решения уравнений (4.20). Это система линейных уравнений с постоянными коэффициентами и ее решение имеет вид

$$M_z^k = \sum_n c_n(k) \exp(-\lambda_n(k)t). \quad (4.42)$$

Один из характеристических корней  $\lambda_n$  равняется скорости спин-решеточной релаксации  $\frac{1}{T_{1\text{дд}}}$  (4.41). Остальные корни  $\lambda_n$  характеризуют скорость перекачки z-проекций намагниченностей компонент.

Когда  $\frac{1}{T_2'} > \Delta\omega_0^*$ , все компоненты спектра сливаются в одну линию и спад сигнала стимулированного ЭСЭ с ростом  $T$  обусловлен только спин-решеточной релаксацией:

$$v(2\tau + T) = v(2\tau) \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{дд}}}\right). \quad (4.43)$$

Когда  $\frac{1}{T_2'} < \Delta\omega_0^*$ , спад сигнала стимулированного ЭСЭ с ростом  $T$  будет описываться суммой экспонент типа (4.42).

Отмеченные основные особенности проявления диполь-дипольного взаимодействия спинов в жидкости в кинетике спада сигналов ЭСЭ можно проиллюстрировать на модельном примере раствора свободных радикалов, спектр ЭПР которых состоит из двух компонент на частотах  $\omega_0 + \Delta\omega$  и  $\omega_0 - \Delta\omega$ . Кинетические уравнения (4.20) для намагниченности сводятся в этом случае к системе

$$\begin{aligned} \frac{dM_{1-}}{dt} &= -i(\omega_0 + \Delta\omega) M_{1-} - \frac{1}{T_2} M_{1-} - \frac{1}{T_2'} M_{2-}; \\ \frac{dM_{2-}}{dt} &= -i(\omega_0 - \Delta\omega) M_{2-} - \frac{1}{T_2'} M_{1-} - \frac{1}{T_2} M_{2-}; \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\frac{dM_{1z}}{dt} = -\frac{1}{T_1} M_{1z} - \frac{1}{T_1'} M_{2z};$$

$$\frac{dM_{2z}}{dt} = -\frac{1}{T_1'} M_{1z} - \frac{1}{T_1} M_{2z},$$

где обозначено

$$\frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{4} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{7}{8} J^{(0)}(0) + 9J^{(1)}(\omega_0) + \frac{9}{8} J^{(2)}(2\omega_0) \right\};$$

$$\frac{1}{T_2'} \cong \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \{ J^{(0)}(0) + 9J^{(1)}(\omega_0) \};$$

$$\frac{1}{T_1} \cong \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left\{ \frac{1}{4} J^{(0)}(0) + 9J^{(1)}(\omega_0) + \frac{27}{4} J^{(2)}(2\omega_0) \right\};$$

$$\frac{1}{T_1'} \cong \frac{1}{32} \gamma^4 \hbar^2 C \{ -J^{(0)}(0) + 9J^{(2)}(2\omega_0) \}.$$

Если в моменты времени  $0$ ,  $\tau$ ,  $\tau + T$  на систему воздействуют при  $90^\circ$ -ных СВЧ-импульсах, то, решая уравнения (4.44) в промежутках  $(0, \tau)$ ,  $(\tau, \tau + T)$  и  $(\tau + T, 2\tau + T)$ , находим следующие выражения для амплитуды первичного и стимулированного ЭСЭ:

$$v(2\tau) = e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \left\{ \left( \operatorname{ch} R\tau - \frac{1}{RT_2'} \operatorname{sh} R\tau \right)^2 + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \right\};$$

$$v(2\tau + T) = e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \left\{ \left( \operatorname{ch} R\tau - \frac{1}{RT_2'} \operatorname{sh} R\tau \right)^2 \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{дд}}}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \cdot \exp\left(-T\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right)\right) \right\}, \quad (4.45)$$

где

$$\frac{1}{T_{1\text{дд}}} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_1'}; \quad R^2 = \frac{1}{(T_2')^2} - \Delta\omega^2.$$

В случае слабой корреляции фазовой релаксации намагниченности компонент, когда  $\frac{1}{T_2'} < \Delta\omega$ , из (4.45) получаем следующие выражения для амплитуды сигналов ЭСЭ:

$$v(2\tau) \simeq \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right); \quad (4.46)$$

$$v(2\tau + T) \simeq v(2\tau) \left\{ \cos^2 \Delta\omega\tau \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{дд}}}\right) + \right.$$

$$\left. + \sin^2 \Delta\omega\tau \cdot \exp\left(-T\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right)\right) \right\}.$$

Первое слагаемое в скобках описывает уменьшение амплитуды сигнала эха за счет спин-решеточной релаксации, второе — за счет перекачки намагниченности компонент за время  $T$ . Действительно, из (4.44) следует, что величина  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}$  равна скорости выравнивания продольных намагниченностей компонент

$$\frac{d}{dt}(M_{1z} - M_{2z}) = -\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right)(M_{1z} - M_{2z}).$$

В другой предельной ситуации, когда  $\frac{1}{T_2'} > \Delta\omega$ , из (4.45) получаем

$$v(2\tau) \cong \exp(-2b\tau); \quad b = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'};$$

$$v(2\tau + T) \cong v(2\tau) \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{дд}}}\right). \quad (4.47)$$

Когда  $\frac{1}{T_2'} < \Delta\omega$ , возможно наблюдение сигналов ЭСЭ при частичном возбуждении спектра. При этом спад сигнала первичного ЭСЭ будет описываться выражением (4.39), в котором суммирование ведется только по компонентам спектра, возбуждаемым СВЧ-импульсами. Структура выражения для амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ также качественно не изменится и будет представлять собой сумму экспонент типа (4.42).

В качестве примера приведем выражение для амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ, когда спектр радикала состоит только из двух компонент, а СВЧ-импульсы возбуждают только одну из компонент спектра. Считая, что в моменты времени  $0$ ,  $\tau$  и  $\tau + T$  СВЧ-импульсы поворачивают парциальную намагниченность спинов одной из компонент и в промежутках времени  $(0, \tau)$ ,  $(\tau, \tau + T)$  и  $(\tau + T, 2\tau + T)$  решая кинетические уравнения (4.34), получаем следующее выражение для амплитуды стимулированного ЭСЭ;

$$\begin{aligned}
 v(2\tau + T) = & \left| \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2'}\right) \left\{ \operatorname{ch} R\tau - \frac{1}{RT_2'} \operatorname{sh} R\tau \right\}^2 \times \right. \\
 & \times \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{яд}}}\right) + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \cdot \exp\left(-T\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right)\right) - \\
 & \left. - i \left( \operatorname{ch} R\tau + \frac{1}{RT_2'} \operatorname{sh} R\tau \right) \frac{\Delta\omega}{R} \operatorname{sh} R\tau \cdot \exp\left(-T\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right)\right) \right|.
 \end{aligned}
 \tag{4.48}$$

Видно, что, как и при полном возбуждении всего спектра, спад сигнала эха обусловлен спин-решеточной релаксацией и перекачкой, в данном случае выравниванием  $z$ -проекции намагниченности обеих компонент спектра.

### § 3. СПИНОВЫЙ ОБМЕН В РАСТВОРАХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

При сближении двух радикалов в растворе орбитали неспаренных электронов перекрываются и между ними включается обменное взаимодействие. Спиновая зависимость энергии двух сталкивающихся частиц обычно описывается спин-гамильтонианом [22—24]

$$\hat{V} = \hbar J(\vec{r}) \hat{S}_1 \hat{S}_2,
 \tag{4.49}$$

где  $J$  — обменный интеграл;  $\hat{S}$  — операторы спиновых моментов;  $r$  — расстояние между радикалами.



Рис. 4.1. Схема бимолекулярного процесса спинового обмена.

Обменное взаимодействие (4.49) вызывает изменение спинового состояния сталкивающихся партнеров. Формальная схема процесса спинового обмена представлена

на рис. 4.1. Вертикальными стрелками на схеме условно отмечено состояние спинов (партнеров по столкновению) до и после встречи сталкивающихся частиц. Эффективность обмена определяется величиной обменного интеграла  $J$ . Обменный интеграл, как правило, экспоненциально быстро уменьшается с увеличением расстояния между радикалами. Такой близкодействующий характер обменного взаимодействия позволяет ввести некоторую эффективную сферу взаимодействия с радиусом  $R_e$ , за пределами которой взаимодействие пренебрежимо мало. Поэтому в достаточно разбавленных растворах, когда вероятность обнаружить в сфере взаимодействия парамагнитной частицы два или большее число партнеров пренебрежимо мала, кинетика процессов спинового обмена контролируется парными столкновениями. Приближение бинарных столкновений справедливо при таких концентрациях спинов  $C$ , когда выполняется условие  $\frac{4}{3} \pi R_e^3 C < 1$ , которое обычно реализуется в условиях эксперимента по ЭПР растворов свободных радикалов.

Взаимодействие типа (4.49) осуществляет обмен спинового состояния партнеров по столкновению. В результате столкновений спинов с эффективной частотой  $K_{обм}$  происходит обмен намагниченности между спинами. Уменьшение за счет спинового обмена намагниченности  $\vec{M}^k$  спинов  $k$ -й компоненты, характеризующихся резонансной частотой  $\omega_k$ , описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial M^k}{\partial t}\right)_1 = -K_{обм}(1-g(k))\vec{M}^k, \quad (4.50)$$

где  $g(k)$  — статистический вес спинов в  $k$ -й компоненте:  $K_{обм}$  — скорость обмена состояния между данным спином и всеми остальными спинами, в том числе со спинами из той же компоненты. Так как обмен между спинами, принадлежащими одной и той же компоненте, не изменяет парциальную намагниченность  $\vec{M}^k$ , то в (4.50) появляется множитель  $1 - g(k)$ . Фактор  $1 - g(k)$  соответствует вероятности того, что партнером по столкновению спина из  $k$ -й компоненты является спин из другой, не  $k$ -й, компоненты. Парциальная намагниченность выделенной компоненты увеличивается за счет потока намагниченности из других компонент в результате спинового обмена, что описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \vec{M}^k}{\partial t}\right)_2 = K_{\text{обм}} g(k) \sum_{n \neq k} \vec{M}^n. \quad (4.51)$$

Суммируя (4.50) и (4.51), кинетические уравнения для парциальных намагниченностей отдельных компонент можно представить в виде

$$\frac{dM^k}{dt} = -i\omega_k M^k - K_{\text{обм}} \left( M^k - g(k) \sum_{k'} M^{k'} \right); \quad (4.52)$$

$$\frac{dM_z^k}{dt} = -K_{\text{обм}} \left( M_z^k - g(k) \sum_{k'} M_z^{k'} \right).$$

Спиновый обмен представляет собой бимолекулярный процесс. Поэтому скорость спинового обмена можно представить как

$$K_{\text{обм}} = 4\pi D\sigma C, \quad (4.53)$$

где  $D$  — коэффициент взаимной диффузии двух радикалов;  $C$  — концентрация радикалов;  $\sigma$  — эффективный радиус процесса спинового обмена. Величина  $\sigma$  отражает особенности взаимодействия спинов, в частности характер спада обменного интеграла с увеличением расстояния между партнерами. Радиус спинового обмена зависит также от кинематики прохождения частицами области взаимодействия.

Возможны два предельных случая прохождения частицами области взаимодействия — прыжковый и диффузионный, в зависимости от соотношения между длиной  $\lambda$  элементарного скачка диффузии и радиусом эффективного взаимодействия частиц  $R_e$  [25] (рис. 4.2). Когда  $\lambda > R_e$ , очевидно, что необходимо применять модель прыжкового прохождения области взаимодействия, так как даже одного скачка частиц становится уже достаточно для того, чтобы попасть в область взаимодействия или выйти из нее. При анализе проявления диполь-дипольного взаимодействия спинов в процессе релаксации было показано (гл. 4 § 1), что, если  $\lambda < d$ , то результаты для прыжковой моде-

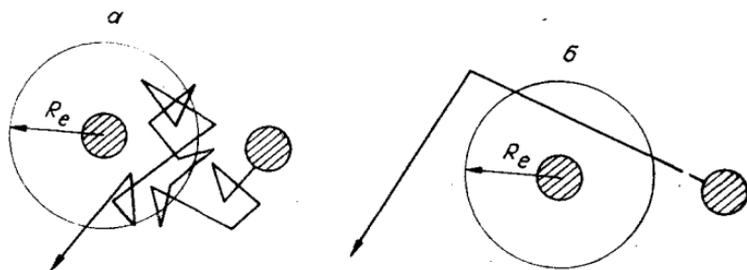


Рис. 4.2. Диффузионное (а) и прыжковое (б) пересечение частицами области обменного взаимодействия.

ли и модели непрерывной диффузии совпадают (здесь  $d$  — расстояние между спинами при их предельном сближении). В задаче об обменном взаимодействии появляется еще один характерный параметр  $\kappa^{-1}$  — расстояние, на котором потенциал обменного взаимодействия уменьшается в  $e$  раз. Если потенциал  $J(r)$  убывает достаточно плавно, т. е.  $\kappa^{-1} \gg d$ , то, как и в случае диполь-дипольного взаимодействия, можно ожидать, что модель непрерывной диффузии применима при  $\lambda < d$ . Если же потенциал  $J(r)$  резко спадает, т. е.  $\kappa^{-1} \ll d$ , то модель непрерывной диффузии, по-видимому, применима только при выполнении более жесткого условия  $\lambda < \kappa^{-1}$ .

При прыжковом прохождении спинами области обменного взаимодействия эффективную частоту спинового обмена  $K_{\text{обм}}$  можно рассчитать с помощью модели внезапных столкновений, предложенной Кивельсоном [26]. В этой модели принимается, что только в момент контакта, при предельном сближении частиц на расстояние  $d$ , между ними внезапно включается обменное взаимодействие с некоторым заданным значением обменного интеграла  $J$ . Взаимодействие также внезапно выключается через время  $\tau_c$ , когда спины покидают «клетку», в которой они находились в момент контакта, т. е. временное изменение  $J(t)$  задается в форме

$$\begin{aligned} J(r(t)) &= J, \text{ когда } t_0 \leq t \leq t_0 + \tau_c; \\ J(r(t)) &= 0, \text{ когда } t < t_0, t > t_0 + \tau_c. \end{aligned}$$

Здесь  $t_0$  — момент начала столкновения.

Выход парамагнитных частиц из «клетки» рассматривается как реакция мономолекулярного распада или как пуассоновский случайный процесс со средним временем  $\tau_c$  жизни частиц в «клетке». На основании этого предположения распределение по продолжительностям  $t_c$  жизни спинов в «клетке» принимает вид

$$\varphi(t_c) dt_c = dt_c \cdot \tau_c^{-1} \exp(-t_c/\tau_c).$$

Время  $\tau_c$  оценивается как время одного элементарного скачка на расстояние  $\lambda$  в процессе диффузионного движения:

$$\tau_c = \frac{\lambda^2}{6D}. \quad (4.54)$$

В прыжковой модели внезапных столкновений эффективный радиус спинового обмена между свободными радикалами равен [27, 28]

$$\sigma = \frac{1}{2} d \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2}. \quad (4.55)$$

Когда обменное взаимодействие достаточно сильное, т. е.  $J\tau_c > 1$ , и за время столкновения партнеры по взаимодействию

успевают несколько раз обменяться состояниями своих спинов, эффективный радиус  $\sigma$  достигает своего предельного значения  $\frac{1}{2}d$ :

$$\sigma = \frac{1}{2}d \quad \text{при } J\tau_c > 1. \quad (4.56)$$

Когда обменное взаимодействие сравнительно слабое, т. е.  $J\tau_c < 1$ , и за время столкновения происходит лишь частичный обмен состояниями между спинами,

$$\sigma = \frac{1}{2}dJ^2\tau_c^2 \ll d. \quad (4.57)$$

Для альтернативной модели диффузионного прохождения области взаимодействия эффективный радиус процесса спинового обмена был рассчитан [29] при предположении, что обменный интеграл экспоненциально быстро убывает с увеличением расстояния между радикалами (рис. 4.3):

$$J(r) = J(d)\exp(-\kappa(r-d)), \quad r \geq d. \quad (4.58)$$

В этом случае

$$\sigma = \text{Re} \left\{ \frac{1}{\kappa} \left( C_0 + \ln \frac{z}{2} + \frac{\kappa d}{2} \right) - \frac{1}{2} C_1 \right\}, \quad (4.59)$$

где  $C_0$  — постоянная Эйлера:

$$C_1 = \frac{\pi}{\kappa} \frac{N_1(z)z\kappa d - 2N_0(z)}{J_1(z)z\kappa d - 2J_0(z)}; \quad z = 2\sqrt{\frac{iJ(d)}{D\kappa^2}};$$

$J_m$  и  $N_m$  — функции Бесселя первого и второго рода.

Рассмотрим выражение для  $\sigma$  в некоторых предельных случаях. Когда спад обменного интеграла происходит резко, т. е.  $d > \frac{1}{\kappa}$ , то в ситуации сравнительно слабого взаимодействия частиц  $4J(d) < D\kappa^2$  спиновый обмен происходит в основном только при предельном сближении частиц и

$$\sigma = \frac{1}{2}d \frac{J^2(d)\bar{\tau}^2}{1 + J^2(d)\bar{\tau}^2}; \quad \bar{\tau} = \frac{d}{\kappa D}. \quad (4.60)$$

При этом зависимость  $\sigma$  от  $J(d)$  и коэффициента диффузии совпадает с результатом, полученным в модели внезапных включений (4.55). Отметим, однако, что характерное время взаимодействия спинов для этих моделей разное: в прыжковой мо-

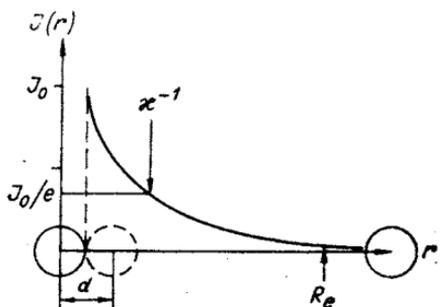


Рис. 4.3. Радиальная зависимость обменного интеграла.

дели внезапных включений это время «оседлой» жизни молекул  $\tau_c$ , а в диффузионной — время прохождения сферического слоя, заключенного между сферами с радиусами  $d$  и  $d + \frac{1}{\kappa}$ .

Согласно (4.60),  $\sigma$  стремится к  $d/2$ , когда  $J(d)\tau > 1$ . Дальнейшее увеличение масштаба взаимодействия спинов обеспечивает эффективный обмен спиновое состояние не только при предельном сближении частиц, но и на расстояниях  $r > d$ . Поэтому из (4.59) следует, что

$$\sigma \cong \frac{1}{2} \left( d + \frac{1}{\kappa} \ln \frac{J(d)}{D\kappa^2} \right), \quad \text{когда } \frac{J(d)}{D\kappa^2} > 1. \quad (4.61)$$

Для медленного спада обменного интеграла, когда  $d < \frac{1}{\kappa}$ , спиновый обмен представляет интегральный эффект взаимодействия при прохождении частицами сравнительно большой области с радиусом  $R_e \sim \frac{1}{\kappa}$ . В этом случае

$$\begin{aligned} \sigma &\simeq \frac{5}{8} \frac{J^2(d)}{D^2\kappa^5}, \quad \text{когда } J(d) < D\kappa^2; \\ \sigma &\simeq \frac{1}{2} \frac{1}{\kappa} \ln \frac{J(d)}{D\kappa^2}, \quad \text{когда } J(d) > D\kappa^2. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Проведенный анализ зависимости скорости спинового обмена от параметров взаимодействия и параметров теплового движения показывает, что исследование спинового обмена открывает возможности для определения таких характеристик теплового движения парамагнитных частиц, как коэффициент диффузии, микроскопическая картина прохождения частицами области их взаимодействия, продолжительность пребывания частиц в области их взаимодействия, а также получения информации о масштабе обменного взаимодействия сталкивающихся партнеров, а следовательно, и о степени перекрывания электронных орбиталей сталкивающихся в растворе молекул.

#### § 4. ПРОЯВЛЕНИЕ СПИНОВОГО ОБМЕНА В СПАДЕ СИГНАЛОВ ЭСЭ

Кинетические уравнения (4.52) показывают, что обменное взаимодействие парамагнитных частиц при столкновениях в растворе приводит к спектральной диффузии по компонентам спектра ЭПР. Как было показано в гл. 1, § 2.6, кинетические уравнения (4.52) соответствуют следующей картине процесса: со средней частотой  $K_{\text{обм}}$  происходят эффективные столкновения, полностью размещивающие спины по компонентам спектра ЭПР в соответствии со статистическим весом этих компонент.

Это означает, что спиновый обмен осуществляет спектральную диффузию, которая может быть описана разрывным марковским процессом без корреляции. Таким образом, процесс спинового обмена можно рассматривать как процесс частотного обмена, т. е. процесс случайных изменений ларжоровской частоты спинов. Это обстоятельство позволяет значительно упростить расчеты кинетики спада сигналов ЭСЭ, обусловленных процессом спинового обмена. С этой целью оказывается удобным кинетические уравнения (4.52) для поперечных компонент намагниченностей записать в эквивалентной форме:

$$\frac{dM_-}{dt} = -i\omega(t)M_-, \quad (4.63)$$

где  $\omega(t)$  — разрывный марковский процесс без корреляции с условной вероятностью принять значение  $\omega$  в момент времени  $t$ , если в предыдущий момент  $t_0 = 0$  частота была  $\omega_0$ , равной

$$p(\omega_0, t_0 | \omega, t) = \exp(-K_{\text{обм}}t) \delta(\omega - \omega_0) + g(\omega)(1 - e^{-K_{\text{обм}}t}). \quad (4.64)$$

Спектральная диффузия вызывает спад сигналов ЭСЭ, который описывается соотношением (см. гл. 1. § 2.7)

$$v(t) = \left\langle \exp \left( i \int_0^t s(t') \omega(t') dt' \right) \right\rangle_t, \quad (4.65)$$

где  $\langle \dots \rangle_t$  означает усреднение по всем реализациям случайного процесса  $\omega(t)$ . Для первичного эха  $s(t) = -1$  при  $0 < t < \tau$  и  $s(t) = +1$  при  $\tau < t < 2\tau$ . Для стимулированного эха  $s(t) = -1, 0, +1$  в интервалах времени  $(0, \tau)$ ,  $(\tau, \tau + T)$   $(T + \tau, T + 2\tau)$  соответственно. Для сигнала свободной индукции  $s = 1$ .

Из (4.64) и (4.65) получаем

$$\begin{aligned} v(2\tau + T) &= \iint d\omega d\omega' \left\langle \exp \left( -i \int_0^\tau \omega(t) dt \right) \right\rangle_\omega g(\omega) \times \\ &\times p(\omega, \tau | \omega', \tau + T) \cdot \left\langle \exp \left( i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \omega(t) dt \right) \right\rangle_{\omega'} = \\ &= (1 - e^{-K_{\text{обм}}T}) \iint d\omega d\omega' g(\omega) g(\omega') \times \\ &\times \left\langle \exp \left( -i \int_0^\tau \omega dt \right) \right\rangle_\omega \cdot \left\langle \exp \left( i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \omega dt \right) \right\rangle_{\omega'} + \\ &+ e^{-K_{\text{обм}}T} \int d\omega g(\omega) \left\langle \exp \left( -i \int_0^\tau \omega dt \right) \right\rangle_\omega \cdot \left\langle \exp \left( i \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \omega dt \right) \right\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle_{\omega}$  означает усреднение величины  $\exp\left(-i \int_{t_1}^{t_2} \omega(t) dt\right)$  только по подансамблю реализаций случайного процесса  $\omega(t)$ , для которых частота принимает фиксированное значение  $\omega$  в момент времени  $t_2$ , а  $\omega \langle \dots \rangle$  означает аналогичное усреднение величины  $\exp\left(i \int_{t_1}^{t_2} \omega(t) dt\right)$  по подансамблю реализаций с фиксированным значением частоты в начальный момент времени.

Способ усреднения величин  $\exp\left(i \int s(t) \omega(t) dt\right)$  был подробно обсужден в гл. 1. Для стационарного процесса  $\omega(t)$  величины  $\langle \dots \rangle_{\omega}$  и  $\omega \langle \dots \rangle$  зависят только от разности времен  $t_2 - t_1$  и равны соответственно

$$\left\langle \exp\left(-i \int_0^{t_2-t_1} \omega(t) dt\right) \right\rangle_{\omega}; \quad \omega \left\langle \exp\left(i \int_0^{t_2-t_1} \omega(t) dt\right) \right\rangle.$$

Учитывая это обстоятельство и используя определение сигналов свободной индукции, первичного и стимулированного эха, из (4.6б) получаем следующее общее соотношение между амплитудами сигналов стимулированного эха, первичного эха и сигнала свободной индукции  $v(t)$ :

$$v(2\tau + T) = \left(1 - e^{-K_{\text{обм}}T}\right) |v(\tau)|^2 + e^{-K_{\text{обм}}T} v(2\tau). \quad (4.67)$$

В рассматриваемой задаче фазовой релаксации за счет спинового обмена имеются две физически различные ситуации, отличающиеся соотношением между эффективной частотой обмена  $K_{\text{обм}}$  и расщеплением  $\Delta\omega_0^*$  между компонентами в спектре ЭПР.

В предельной ситуации медленной спектральной диффузии, когда  $K_{\text{обм}} < \Delta\omega_0^*$ , спектр ЭПР имеет разрешенную структуру, и спиновый обмен вызывает однородное уширение каждой компоненты спектра на величину

$$\Delta\omega_{\text{обм}}^h = K_{\text{обм}}(1 - g(\omega_h)). \quad (4.68)$$

В ситуации медленного обмена сигнал свободной индукции, равный

$$v(\tau) \simeq \left| \sum_k g(\omega_k) \cdot \exp(i\omega_k\tau) \cdot \exp(-\Delta\omega_{\text{обм}}^h \tau) \right|, \quad (4.69)$$

очень быстро, за время порядка  $T_2^* \sim \frac{1}{\Delta\omega_0^*}$ , спадает до нуля.

Сигнал первичного эха описывается выражением

$$v(2\tau) \simeq \sum_k g(\omega_k) \cdot \exp(-2\Delta\omega_{\text{обм}}^h \tau), \quad (4.70)$$

а сигнал стимулированного эха

$$v(2\tau + T) \simeq \exp(-K_{\text{обм}}T)v(2\tau). \quad (4.71)$$

Согласно (4.71), в области медленного обмена спиновый обмен между компонентами спектра, задаваемый некоррелированным марковским процессом (4.64), приводит к простой экспоненциальной кинетике спада сигнала стимулированного эха по  $T$ . Такой спад необходимо отличать от спада сигнала стимулированного эха, вызванного спин-решеточной релаксацией, который также описывается обычно простой экспоненциальной зависимостью  $v(2\tau + T) \sim \exp(-T/T_1)$ . Спад сигнала стимулированного ЭСЭ  $\sim \exp(-K_{\text{обм}}T)$  связан с процессом перекачки  $z$ -проекций намагниченностей разных компонент спектра в промежутке между вторым и третьим возбуждающими эхо СВЧ-импульсами.

В другой предельной ситуации,  $K_{\text{обм}} > \Delta\omega_0^*$ , происходит обменное сужение всего спектра ЭПР, спектр становится однородно-уширенным, кинетика спада сигналов свободной индукции и сигналов эха описывается соотношениями

$$v(\tau) \cong \exp(-b\tau); \quad v(2\tau) \sim v(2\tau + T) \sim \exp(-2b\tau);$$
$$b = \langle \Delta\omega_0^2 \rangle K_{\text{обм}}^{-1}. \quad (4.72)$$

Следовательно, при достаточно больших частотах спинового обмена спад сигнала стимулированного эха при увеличении  $T$  перестает зависеть от процесса спинового обмена и зависимость  $v(2\tau + T)$  от  $T$  будет обусловлена только процессом спин-решеточной релаксации.

В области сравнительно медленного спинового обмена, когда  $K_{\text{обм}} < \Delta\omega_0^*$ , можно наблюдать сигнал ЭСЭ при частичном возбуждении спектра. Тогда для нахождения амплитуды сигналов эха в конкретной экспериментальной ситуации надо решать кинетические уравнения (4.52) с учетом того, что СВЧ-импульсы возбуждают только часть компонент спектра. При частичном возбуждении спектра ЭПР спад сигнала стимулированного ЭСЭ с увеличением интервала времени  $T$  между вторым и третьим возбуждающими эхо импульсами обуславливается перекачкой  $z$ -компонент намагниченностей между изохроматическими группами, т. е. принципиально тем же самым механизмом, что и спад сигнала стимулированного эха при полном возбуждении спектра. Поэтому и при частичном возбуждении спектра характер полученных выше результатов качественно не изменяется.

Например, если спектр ЭПР радикала состоит из двух компонент с равной интенсивностью, то спад сигнала стимулированного эха за счет спинового обмена происходит при пол-

ном возбуждении спектра так же, как в случае обмена между двумя частотами (гл. 1, § 2.7):

$$v(2\tau + T) = \exp(-K_{обм}\tau) \left[ \left( \operatorname{ch} R\tau + \frac{K_{обм}}{2R} \operatorname{sh} R\tau \right)^2 + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \cdot \exp(-K_{обм}T) \right], \quad (4.73)$$

где

$$R^2 = \frac{1}{4} K_{обм}^2 - \Delta\omega^2.$$

При возбуждении только одной из компонент спектра, решая уравнения (4.52), получаем следующий результат для амплитуды стимулированного ЭСЭ:

$$v(2\tau + T) = \left| \exp(-K_{обм}\tau) \left( \frac{\Delta\omega}{R} \operatorname{sh} R\tau \left( \operatorname{ch} R\tau + \frac{K_{обм}}{2R} \operatorname{sh} R\tau \right) - \frac{\Delta\omega}{R} \times \right. \right. \\ \left. \times \operatorname{sh} R\tau \cdot \operatorname{ch} R\tau \cdot \exp(-K_{обм}T) - i \left[ \operatorname{ch} R\tau \left( \operatorname{ch} R\tau + \frac{K_{обм}}{2R} \operatorname{sh} R\tau \right) + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \operatorname{sh}^2 R\tau \cdot \exp(-K_{обм}T) \right] \right|. \quad (4.74)$$

Сравнение (4.73) и (4.74) показывает, что спад сигнала ЭСЭ при частичном возбуждении спектра ЭПР происходит с таким же характерным временем, как и в случае полного возбуждения всего спектра.

## § 5. ПРОЯВЛЕНИЕ В СПАДЕ СИГНАЛОВ ЭСЭ СУММАРНОГО ВКЛАДА ОБМЕННОГО И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Обменное и диполь-дипольное взаимодействия спинов вносят в магнитную релаксацию аддитивный вклад, поэтому эффект этих взаимодействий описывается кинетическими уравнениями, которые получаются в результате сложения (4.20) и (4.52):

$$\frac{dM_-^h}{dt} = -i\omega_k M_-^h - \left\{ K_{обм}(1 - g(k)) + \frac{g(k)}{T_2(k)} + \sum_{l \neq k} \frac{g(l)}{T_2(k, l)} \right\} M_-^h + \sum_{l \neq k} \left( K_{обм} - \frac{1}{T_2'(k, l)} \right) g(l) M_-^l; \quad (4.75)$$

$$\frac{dM_z^h}{dt} = - \left( \frac{g(k)}{T_1(k)} + \sum_{l \neq k} \frac{g(l)}{T_1(k, l)} + K_{обм}(1 - g(k)) \right) M_z^h + \sum_{l \neq k} \left( K_{обм} - \frac{1}{T_1'(k, l)} \right) g(l) M_z^l.$$

С помощью этих уравнений можно рассчитать амплитуду сигналов ЭСЭ для конкретных экспериментальных условий. На основании проведенного выше анализа релаксации, индуцированной диполь-дипольным и обменным взаимодействием, можно сделать некоторые общие заключения о проявлении суммарного эффекта этих механизмов релаксации в спаде сигналов ЭСЭ.

Когда  $\left| K_{\text{обм}} - \frac{1}{T'_2(k, l)} \right| < \Delta\omega^*$ , релаксация поперечных намагниченностей различных компонент происходит практически независимо. Поэтому амплитуда сигнала первичного ЭСЭ убывает по закону

$$v(2\tau) \simeq \sum_k g(k) \exp(-2b(k)\tau), \quad (4.76)$$

где

$$b(k) = K_{\text{обм}}(1 - g(k)) + \frac{g(k)}{T'_2(k)} + \sum_{l \neq k} \frac{g(l)}{T'_2(k, l)} \simeq K_{\text{обм}}(1 - g(k)) + \gamma^4 h^2 C \left\{ \frac{5}{32} J^{(0)}(0) + \frac{27}{16} J^{(1)}(\omega_0) + \frac{9}{32} J^{(2)}(2\omega_0) + g(k) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{1}{8} J^{(0)}(0) + \frac{9}{8} J^{(1)}(\omega_0) \right] \right\}. \quad (4.77)$$

Амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ будет зависеть от интервала времени  $T$  между вторым и третьим импульсами по двум причинам. За это время диполь-дипольное взаимодействие вызывает уменьшение продольной компоненты намагниченности всех спинов в результате спин-решеточной релаксации со скоростью  $T_{1\text{дд}}^{-1}$ .

Кроме того, диполь-дипольное и обменное взаимодействия перекачивают  $z$ -проекции намагниченностей отдельных компонент спектра. Это вызывает дополнительное уменьшение амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ. Например, в случае растворов радикалов, спектр ЭПР которых состоит из двух компонент с расщеплением  $2\Delta\omega$ , амплитуда сигнала эха дается выражением (ср. с (4.45) и (4.73))

$$v(2\tau + T) = \exp\left(-K_{\text{обм}}\tau - \frac{2\tau}{T_2}\right) \left\{ \left[ \text{ch } R\tau - \frac{1}{R} \left( \frac{1}{T'_2} - \frac{K_{\text{обм}}}{2} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \text{sh } R\tau \right]^2 \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{1\text{дд}}}\right) + \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \text{sh}^2 R\tau \cdot \exp \times \right. \\ \left. \times \left( -K_{\text{обм}}T - \frac{T}{T_{1\text{дд}}} \right) \right\}, \quad (4.78)$$

$$\text{где } R^2 = \left( \frac{1}{T'_2} - \frac{K_{\text{обм}}}{2} \right)^2 - \Delta\omega^2;$$

$$\frac{1}{T_{\text{дд}}} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T'_1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 C (J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0));$$

$$\frac{1}{T'_{\text{дд}}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T'_1} = \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C (J^{(0)}(0) + 18J^{(1)}(\omega_0) + 9J^{(2)}(2\omega_0)).$$

Второе слагаемое в скобках в (4.78) описывает спад сигнала эха за счет выравнивания продольных намагниченностей компонент, а первое — влияние процесса спин-решеточной релаксации на амплитуду сигнала ЭСЭ. С ростом концентрации спинов, когда

$$\left| K_{\text{обм}} - \frac{2}{T'_2} \right| > 2\Delta\omega$$

и сверхтонкая структура усредняется к центру тяжести спектра, кинетика спада сигналов спинового эха описывается соотношениями

$$v(2\tau) = \exp(-2b\tau), \quad v(2\tau + T) \sim \exp\left(-\frac{T}{T_{\text{дд}}}\right),$$

$$b = \frac{1}{T_{2\text{дд}}} + \frac{\Delta\omega^2}{\left| K_{\text{обм}} - \frac{1}{T'_2} \right|}, \quad (4.79)$$

$$\frac{1}{T_{2\text{дд}}} = \frac{9}{32} \gamma^4 \hbar^2 C \{ J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \}$$

Критическая область значений коэффициентов диффузии  $D$ , при которых следует ожидать соизмеримые вклады этих механизмов релаксации в скорость спада сигнала первичного ЭСЭ в (4.76), определяется из условия  $K_{\text{обм}} \sim 1/T_{2\text{дд}}$ . Согласно этому условию, когда коэффициент диффузии свободных радикалов в растворе имеет значения  $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , необходимо одновременно учитывать оба механизма релаксации.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что, измеряя кинетику спада сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ при разных концентрациях спинов — от области концентрационного уширения до ситуации усреднения сверхтонкой структуры, можно выделить вклад диполь-дипольного взаимодействия и процессов спинового обмена в поперечную и продольную релаксацию намагниченности. Вклады этих двух механизмов релаксации в принципе можно разделить и в том случае, когда в эксперименте удастся провести измерения кинетики спада сигналов ЭСЭ только в ситуации концентрационного уширения линий. Необходимые сведения можно получить, сопоставляя скорости спада сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ и анализируя зависимость скорости спада сигналов эха от вязкости растворителя. Для процесса спинового обмена спад сигнала первичного ЭСЭ и уменьшение амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ с ростом  $T$  должны происходить с одинаковой скоростью (см. (4.70) и

(4.71)). Для процессов релаксации, индуцированных диполь-дипольным взаимодействием спинов, скорости поперечной релаксации пропорциональны вязкости, т. е.

$$\frac{1}{T_2}, \frac{1}{T_2'} \sim \eta / T^\circ,$$

где  $T^\circ$  — температура раствора, а скорость спин-решеточной релаксации зависит от характера диффузионного движения:

$\frac{1}{T_{1\text{дд}}} \sim T^\circ / \eta$ , когда спины совершают диффузию крупными скачками,

и  $\frac{1}{T_{1\text{дд}}} \sim \sqrt{\frac{T^\circ}{\eta}}$ , когда применима модель непрерывной диффузии.

Что касается скорости процессов спинового обмена, то оценки обменного интеграла при предельном сближении спинов показывают [12], что  $J(d) \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  для свободных радикалов. В этом случае зависимость эффективного радиуса обмена от вязкости должна быть очень слабой (см. (4.56)) и поэтому  $K_{\text{обм}} \sim T^\circ / \eta$ . Отсюда видно, что спиновый обмен и диполь-дипольное взаимодействие спинов вносят в фазовую релаксацию в ситуации

$\left| K_{\text{обм}} - \frac{1}{T_2^1} \right| < \Delta\omega_0^*$  вклады, которые противоположным образом зависят от вязкости растворителя и в принципе их можно разделить экспериментально.

## § 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ЭСЭ РАСТВОРОВ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Первое сообщение о наблюдении сигнала ЭСЭ в жидкости содержится в работе [30], посвященной разработке одного из вариантов ЭПР-релаксометра. В [30] измерены времена  $T_1$  и  $T_2$  для сольватированного электрона в жидком аммиаке при комнатной температуре. При концентрации спинов  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  оказалось, что времена спин-решеточной и фазовой релаксации совпадают и составляют  $3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ .

Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ для ряда растворов свободных радикалов была изучена в работе [7]. Было показано, что скорость спада сигнала эха линейно растет с увеличением концентрации радикалов. Авторы обрабатывали экспериментальные данные исходя из предположения о том, что основным механизмом, определяющим спад сигнала эха, является диполь-дипольное взаимодействие. Из анализа температурных зависимостей скорости спада сигнала первичного ЭСЭ и скорости спин-решеточной релаксации, которая была измерена по зависимости амплитуды сигнала свободной индукции от интервала времени между двумя, 180 и 90°-ным, СВЧ-импульсами, были определены параметры, характеризующие

поступательную диффузию радикалов в растворе: энергию активации диффузии и параметр  $\Phi$ , характеризующий масштаб перемещения  $\lambda$  радикалов в одном элементарном акте диффузии:

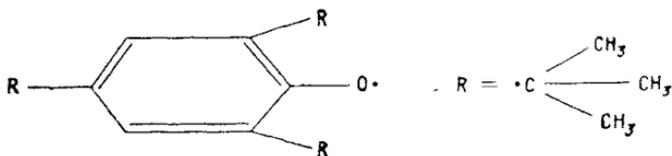
$$\Phi = \langle \lambda^2 \rangle / (12d^2).$$

Например, для растворов радикала бис-дифениленфенилаллила в толуоле и бензоле оказалось, что  $\Phi = 1/12$ , т. е. в одном элементарном акте диффузии радикалы перемещаются на расстояние  $\sim d$  ( $d$  — расстояние между радикалами при их предельном сближении в растворе), а для растворов того же радикала в эфирах  $\Phi = 0$ , т. е. в этих растворителях тепловое движение радикалов можно рассматривать в рамках модели непрерывной диффузии.

К сожалению, в работе [7] не обсуждается вклад процессов спинового обмена в спад сигналов первичного ЭСЭ, в то время как обычно для растворов свободных радикалов спиновый обмен играет существенную роль в фазовой релаксации.

Это подтверждают результаты исследования ЭСЭ растворов 2, 4, 6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала (ТБФ), для которого детально изучена зависимость скорости спада сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ от концентрации радикалов, температуры и природы растворителя [8, 9].

Структурная формула ТБФ имеет вид



Спектр ЭПР радикала ТБФ представлен на рис. 4.4. Сверхтонкая структура спектра ЭПР этого радикала связана с взаимодействием неспаренного электрона с двумя протонами в мета-

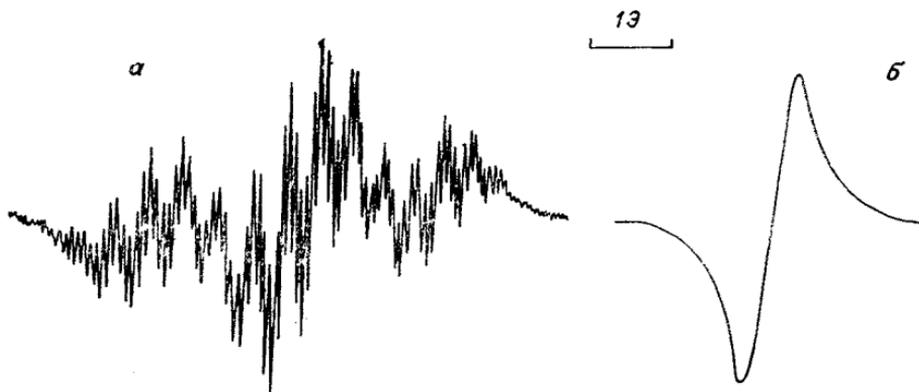


Рис. 4.4. Спектр ЭПР радикала ТБФ в бензоле.  
а — область обменного уширения; б — область обменного сужения.

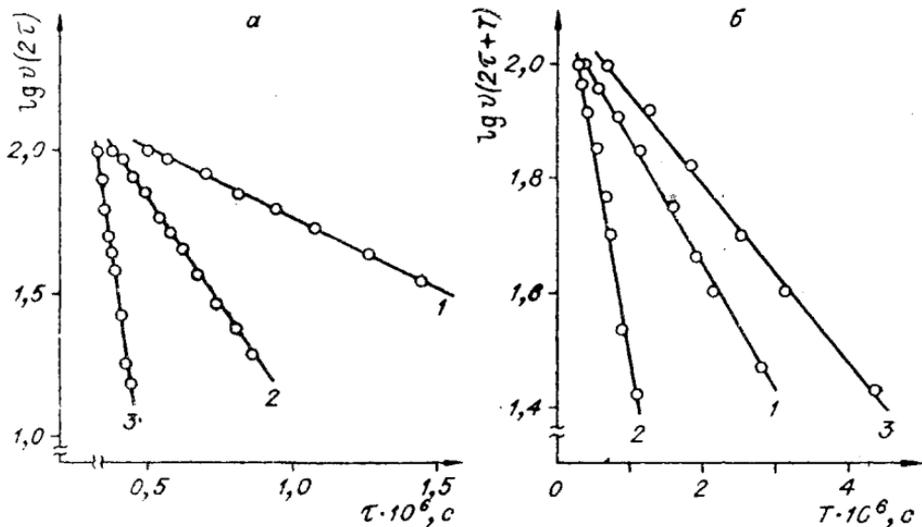


Рис. 4.5. Кинетика спада сигнала первичного (а) и стимулированного (б) спинового эха радикалов ТБФ в бензоле.

Концентрация ТБФ (в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $8 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $4,6 \cdot 10^{17}$ ; 3 —  $8 \cdot 10^{16}$ .

положении (константа СТВ  $\approx 1,8\Theta$ ) и протонами *трет*-бутильных заместителей в *пара*- и *орто*-положениях (константы СТВ  $\approx 0,36$  и  $0,072\Theta$ ). Таким образом, ширина всего спектра составляет  $4 \div 5\Theta$ , что позволяет достаточно легко осуществить условия полного возбуждения спектра.

В работе [8] исследовались растворы ТБФ в бензоле при комнатной температуре. Кинетика спада сигналов ЭСЭ была измерена в диапазонах концентраций ТБФ  $10^{17} \div 5 \cdot 10^{18}$  и  $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В промежуточной области концентраций, соответствующей разрушению сверхтонкой структуры спектра ЭПР, время фазовой релаксации становится настолько коротким, что чувствительность и временная разрешающая способность релаксометра становятся недостаточными для наблюдения сигнала эха. Во всем исследованном диапазоне концентраций спад сигналов ЭСЭ описывается простыми экспонентами (рис. 4.5)

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-2b\tau);$$

$$v(2\tau + T) = v_0 \exp(-2b\tau - \nu T). \quad (4.80)$$

В области концентраций ТБФ от  $10^{17}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , когда наблюдается концентрационное уширение линий спектра ЭПР, скорости спада сигналов первичного (b) и стимулированного (v) ЭСЭ линейно растут с увеличением концентрации спинов и в пределах точности эксперимента совпадают между собой (рис. 4.6):

$$b = v = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}. \quad (4.81)$$

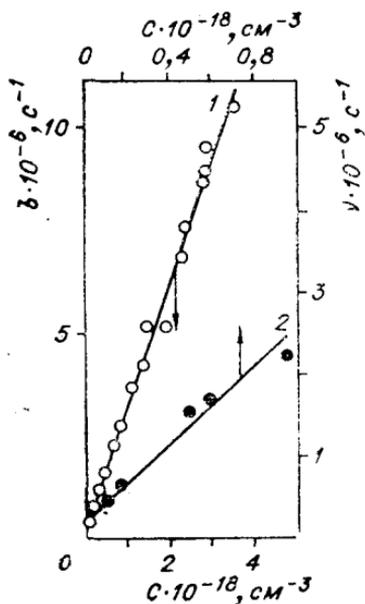


Рис. 4.6. Зависимость скоростей спада сигналов ЭСЭ  $b$  (1) и  $\nu$  (2) от концентрации радикала ТБФ в бензоле в области обменного уширения.

вине частоты двойных соударений молекулы в растворе:

$$\begin{aligned} K_{\text{соуд}} &= 4\pi DdC; \\ K_{\text{обм}} &= 2\pi DdC. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Дополнительное подтверждение того, что для ТБФ в бензоле в области концентрационного уширения основным механизмом фазовой релаксации является спиновый обмен, дают экспериментальные данные по ЭСЭ, полученные при более высоких концентрациях спинов (рис. 4.7). В области концентраций спинов  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  спектр ЭПР радикала ТБФ представляет собой узкую синглетную линию. В этой ситуации сужения спад сигналов ЭСЭ должен определяться в основном только диполь-дипольным взаимодействием спинов. Из данных, представленных на рис. 4.7, получаем, что диполь-дипольное взаимодействие вызывает фазовую и спин-решеточную релаксацию со скоростями

$$\begin{aligned} b &\cong \frac{1}{T_{2\text{дд}}} = \alpha C \cong 10^{-13} C \text{ с}^{-1}; \\ \nu &= \frac{1}{T_{1\text{дд}}} = \beta C \cong 2,4 \cdot 10^{-15} C \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Наблюдаемая на опыте кинетика спада сигналов ЭСЭ и особенно совпадение  $b$  и  $\nu$  показывают, что основной вклад в фазовую релаксацию спинов вносит обменное взаимодействие. Приравнивая скорость релаксации  $b$  или  $\nu$  эффективной частоте спинового обмена, из данных, представленных на рис. 4.6, получаем для ТБФ в бензоле

$$K_{\text{обм}} = \alpha C = 2,7 \cdot 10^{-12} C \text{ с}^{-1}. \quad (4.82)$$

Согласно теоретическим оценкам [12], для радикалов обычно реализуется ситуация сравнительно сильного обменного взаимодействия. Тогда, например, для прыжковой модели внезапных включений взаимодействия эффективный радиус обмена равен  $\sigma = 1/2 d$  и частота спинового обмена должна равняться поло-

Сравнение коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  (4.84) с приведенными выше значениями (4.81)  $\alpha = \beta = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , полученными из кинетики спада сигналов ЭСЭ в области концентрационного уширения линий спектра ЭПР, показывает, что для ТБФ в бензоле в области концентрационного уширения линий определяющий вклад в фазовую релаксацию дает процесс спинового обмена, а не диполь-дипольное взаимодействие.

Согласно результатам теоретического анализа в области обменного сужения спектра ЭПР, отношение скоростей поперечной и продольной релаксации равно

$$\frac{b}{v} = \frac{T_{1\text{дд}}}{T_{2\text{дд}}} = \frac{1}{4} \frac{J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)}{J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)}. \quad (4.85)$$

Подставляя сюда асимптотические разложения спектральных плотностей  $J^{(q)}(\omega)$  (см. гл. 4, § 1), для отношения времен продольной и поперечной релаксации получаем

$$\frac{T_{1\text{дд}}}{T_{2\text{дд}}} \simeq 0,2 (\omega_0 \tau_D)^{3/2}, \quad (4.86)$$

когда диффузия осуществляется мелкими скачками, и

$$\frac{T_{1\text{дд}}}{T_{2\text{дд}}} \simeq 0,2 (\omega_0 \tau_D)^2, \quad (4.87)$$

когда диффузия осуществляется сравнительно крупными скачками. Найденное на опыте отношение  $T_{1\text{дд}}/T_{2\text{дд}}$  равно 40. Сравнивая эту величину с результатами теории (4.86) и (4.87), находим характерное время диффузии радикалов. Для модели непрерывной диффузии  $\tau_D = 7 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ , а для прыжковой модели  $\tau_D = 3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ . Для окончательного выбора между этими двумя альтернативными моделями диффузии надо было бы провести измерения при разных значениях напряженности магнитного поля или при разных значениях вязкости.

Исследования зависимости спинового обмена от вязкости были осуществлены для растворов ТБФ в толуоле и изопропанолем. Изучение ЭСЭ растворов ТБФ в толуоле и изопропанолем

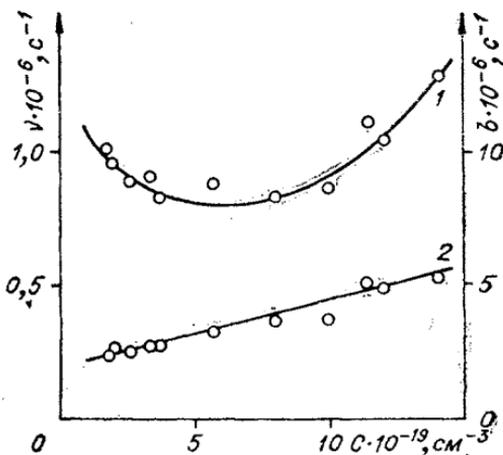


Рис. 4.7. Зависимость скоростей релаксации  $b$  (1) и  $v$  (2) от концентрации радикала ТБФ в бензоле в области обменного сужения.

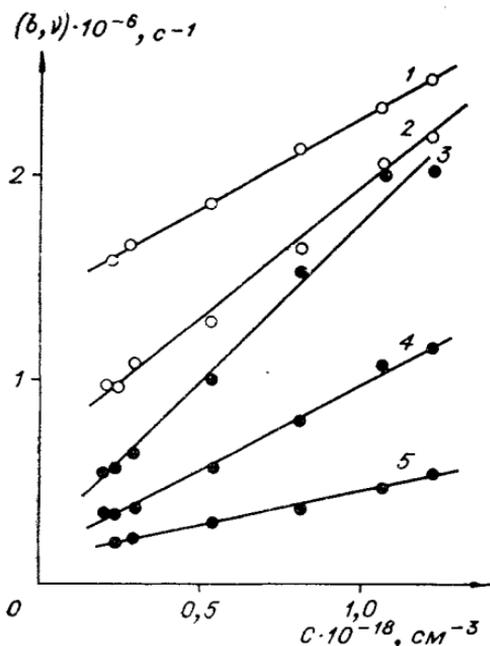


Рис. 4.8. Зависимости  $b$  (1, 2) и  $\nu$  (3–5) от концентрации радикала ТБФ в изопропанолe.

Температура (в К): 1 — 235; 2 — 260; 3 — 280; 4 — 260; 5 — 235.

$\sim \exp(-2\alpha C\tau)$  и  $\nu(2\tau+T) \sim \exp(-\beta C T)$  обусловлен обменным и диполь-дипольным взаимодействиями радикалов между собой. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от вязкости  $\eta$  растворителя. Эксперименты были проведены в диапазоне температур 220 ÷ ÷ 290К для ТБФ в изопропанолe, а для растворов ТБФ в толуолe в диапазоне 185 ÷ 225К, где вязкость изопропанолa и толуолa изменяется примерно на 2 порядка. На рис. 4.9 представлена зависимость параметров  $\alpha$  и  $\beta$  от  $T^\circ/\eta$  для изученных систем.

Во всех опытах условия эксперимента соответствовали концентрационному уширению линий спектра ЭПР. Из того что  $\alpha$  и  $\beta$  пропорциональны величине  $T^\circ/\eta$ , следует, что для растворов ТБФ в изопропанолe так же, как и в бензолe, основным механизмом, обеспечивающим спад сигналов ЭСЭ, когда вязкость раствора сравнительно мала, является спиновый обмен. Именно такую зависимость скорости спада сигналов ЭСЭ от вязкости следует ожидать для процесса релаксации за счет спектральной диффузии, вызванной спиновым обменом между свободными радикалами (4.83).

При увеличении вязкости растворителя относительный вклад диполь-дипольного взаимодействия в фазовую релаксацию увеличивается. Когда  $T^\circ\eta^{-1} \cdot 10^{-3} \sim 5\text{К} \cdot \text{П}^{-1}$ , вкла-

показало [9], что кинетика спада сигналов первичного и стимулированного эха и концентрационная зависимость скорости спада сигналов эха  $b$  и  $\nu$  (4.80) качественно совпадают с результатами, полученными для растворов ТБФ в бензолe. В качестве примера на рис. 4.8 представлены зависимости  $b$  и  $\nu$  от концентрации ТБФ в изопропанолe для нескольких различных температур. В пределах погрешности эксперимента данные по скорости спада сигналов ЭСЭ описываются выражениями

$$b = b_0 + \alpha C; \quad \nu = \nu_0 + \beta C. \quad (4.88)$$

Зависящий от концентрации радикалов спад сигналов эха  $\nu(2\tau) \sim$

ды обменного и диполь-дипольного взаимодействия становятся соизмеримы и зависимость  $\alpha$  от  $T^\circ/\eta$  отклоняется от линейной (см. рис. 4.9). Когда вязкость раствора сравнительно мала, величины  $\alpha$  и  $\beta$  хорошо согласуются со значениями, ожидаемыми для сравнительно сильного обменного взаимодействия (см. (4.83)). Найденный из опыта с помощью соотношения  $\alpha = \beta = 4\pi\sigma D$  эффективный радиус обмена  $\sigma$  составляет примерно половину расстояния предельного сближения спинов  $d$ , отношение  $\sigma/d$  меняется от 0,88 при малых  $T^\circ/\eta$  до 0,63 при больших  $T^\circ/\eta$ . Таким образом, так же, как и в бензоле, для раствора ТБФ в изопропанолe скорость спинового обмена соответствует сравнительно сильному обменному взаимодействию.

Результаты экспериментов по ЭСЭ раствора ТБФ в толуоле качественно совпадают с данными, полученными для растворов ТБФ в изопропанолe. Спад стимулированного ЭСЭ обусловлен спиновым обменом, а спад сигнала первичного ЭСЭ при  $\frac{T^\circ}{\eta} \cdot 10^{-3} > 5 \text{ К} \cdot \text{П}^{-1}$  обязан процессам спинового обмена. При больших значениях вязкости обнаруживается вклад диполь-дипольного взаимодействия. Однако количественно скорость спинового обмена ТБФ для этих двух растворителей отличается почти на порядок, хотя вязкости растворов лежат в одном диапазоне значений и поэтому частоты соударений радикалов  $4\pi DdC$  должны быть примерно одинаковыми для обоих растворителей.

Для объяснения наблюдаемого на опыте уменьшения эффективного радиуса спинового обмена при переходе от изопропанола к толуолу, казалось бы, достаточно предположить, что при переходе к толуолу уменьшается обменный интеграл и в толуоле реализуется ситуация сравнительно слабого обменного взаимодействия, когда  $J\tau_c < 1$ . Однако такое предположение приводит к выводу, который противоречит результату эксперимента. Согласно данным опыта (см. рис. 4.9), в толуоле  $K_{\text{обм}} \sim \frac{T^\circ}{\eta}$ ,

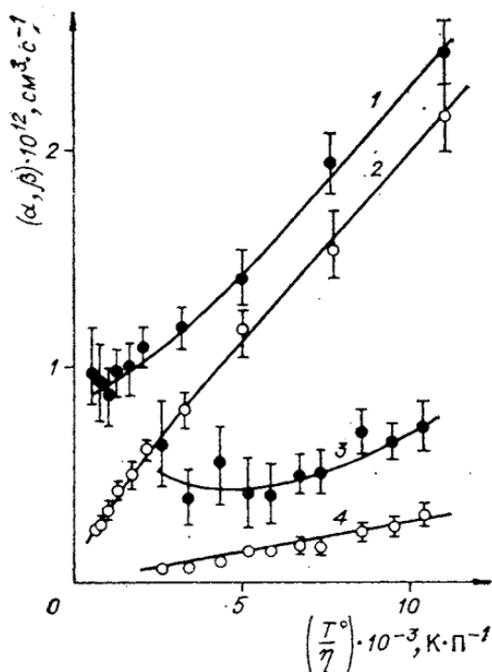


Рис. 4.9. Зависимость параметров  $\alpha$  (1, 3) и  $\beta$  (2, 4) для растворов ТБФ в изопропанолe (1, 2) и толуолe (3, 4) от вязкости. Здесь и на рис. 4.10 масштаб  $\beta$  и  $v_0$  для 4 уменьшен вдвое.

в то время как для слабого обменного взаимодействия следовало бы ожидать противоположной зависимости  $K_{\text{обм}}$  от вязкости, так как при  $J\tau_c < 1$  зависимость от вязкости для эффективного радиуса обмена и скорости спинового обмена должна быть

$$\sigma = \frac{1}{2} d J^2 \tau_c^2 \sim \left( \frac{\eta}{T^0} \right)^2; \quad (4.89)$$

$$K_{\text{обм}} = 4\pi D \sigma C \sim \frac{\eta}{T^0}.$$

Поэтому приходится отказаться от такого предположения и считать, что в толуоле имеет место сравнительно сильное обменное взаимодействие.

Найденное на опыте уменьшение эффективного радиуса спинового обмена при переходе от изопропанола к толуолу можно объяснить следующим образом. Орбиталь неспаренного электрона не является сферически симметричной. Поэтому перекрывание орбиталей неспаренных электронов при столкновении двух радикалов может зависеть от их взаимной ориентации. Если за время контакта в растворе радикалы не успевают повернуться и взаимная ориентация партнеров по столкновению сохраняется, то спиновый обмен будет осуществляться только при столкновениях с благоприятной взаимной ориентацией радикалов [31, 32]. В этом случае эффективный радиус спинового обмена, грубо говоря, равен

$$\sigma = \frac{1}{2} F d \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2}, \quad (4.90)$$

где в отличие от ранее приведенного выражения (4.55) введен стерический фактор  $F$  ( $F \leq 1$ ), который равняется доле столкновений с благоприятной взаимной ориентацией радикалов. Отсюда следует, что  $\sigma$  может быть существенно меньше  $d$ , т. е. возможно  $\sigma \ll d$  даже при сильном спиновом обмене в благоприятной ориентации радикалов с  $J\tau_c > 1$ . Если же за время контакта в растворе радикалы успевают перевернуться, то спиновый обмен будет происходить при всех столкновениях. В этом случае анизотропия обменного интеграла не существенна, быстрое вращение радикалов эффективно усредняет анизотропный обменный интеграл. Поэтому при быстром вращении радикалов стерический фактор становится равным 1.

Уменьшение эффективности спинового обмена при переходе от растворов ТБФ в бензоле и изопропанолу к растворам в толуоле свидетельствует, по-видимому, о том, что обменный интеграл для двух радикалов ТБФ имеет анизотропный характер и что в толуоле радикалы ТБФ вращаются существенно медленнее, чем в первых двух растворителях. В результате спиновый обмен в толуоле характеризуется сравнительно малым стерическим фактором. Указанием на то, что радикалы

ТБФ вращаются в толуоле медленнее, чем в изопропаноле, могут служить также результаты анализа зависимости величины  $b_0$  (4.88) от вязкости. Наблюдаемую на опыте зависимость  $b_0$  от вязкости можно в пределах погрешности опыта представить в виде

$$b_0 = B + A \frac{\eta}{T^\circ}. \quad (4.91)$$

Из рис. 4.10 видно, что величина  $B$ , определяемая отрезком, отсекаемым на оси ординат, одинакова для ТБФ в толуоле и изопропаноле и равна  $0,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Величина  $A$ , определяемая тангенсом угла наклона экспериментально полученной прямой, при переходе от толуола к изопропанолу уменьшается от  $7,1 \cdot 10^9$  до  $1,1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{П}^{-1} \cdot \text{град}$ .

Для выделения вклада магнитных ядер растворителя в  $b_0$  были проведены измерения скорости фазовой релаксации растворов ТБФ в полностью дейтерированном изопропиловом спирте. Оказалось, что в пределах погрешности эксперимента значения  $b_0$  для растворов в полностью дейтерированном и водородсодержащем спиртах совпадают. Этот результат показывает, что взаимодействие ТБФ с магнитными ядрами растворителя дает пренебрежимо малый вклад в электронную фазовую релаксацию.

Скорость фазовой релаксации  $A \frac{\eta}{T^\circ}$  (4.91) можно интерпретировать как результат случайной модуляции диполь-дипольного взаимодействия неспаренного электрона с протонами радикала или модуляции анизотропного  $g$ -фактора радикала его вращательной диффузией. Действительно, в исследованном диапазоне вязкостей вращение ТБФ должно происходить достаточно быстро, чтобы эффективно усреднять анизотропное СТВ в радикале и анизотропию  $g$ -фактора. При этом вклад этих механизмов в фазовую релаксацию должен быть пропорционален времени вращательной релаксации радикала  $\tau_{вр} \sim \sim \eta/T^\circ$ , т. е. [16]

$$b'_0 = \langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_{вр},$$

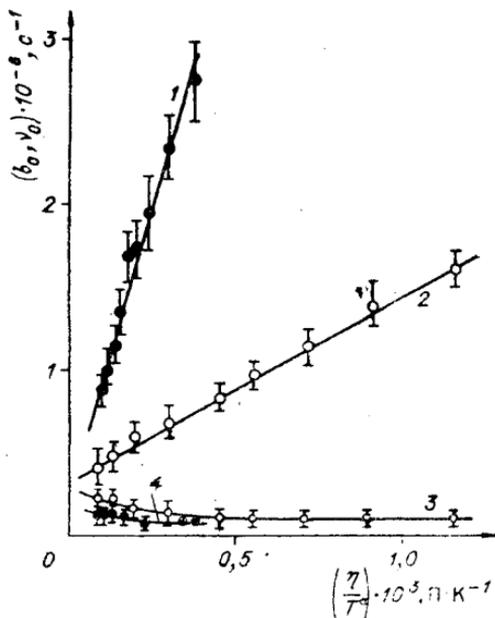


Рис. 4.10. Зависимость  $b_0$  (1, 2) и  $\nu_0$  (3, 4) для толуола (1, 4) и изопропанола (2, 3) от вязкости.

где  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  — второй момент анизотропно-уширенной линии ЭПР радикала, который не должен изменяться при переходе от одного растворителя к другому. На основании этого можно считать, что наблюдаемое на опыте увеличение  $b_0$  при переходе от раствора ТБФ в изопропанол к толуолу (см. рис. 4.10) обусловлено соответствующим увеличением времени вращательной релаксации радикала.

Анализ возможностей методики ЭСЭ при исследовании процессов парамагнитной релаксации растворов свободных радикалов и обсуждение существующих в настоящее время данных по ЭСЭ этих растворов показывают, что методика ЭСЭ может найти достаточно широкое применение в физико-химических исследованиях растворов свободных радикалов, например, для установления микроскопической картины движения радикалов в растворе, изучения закономерностей перекрывания орбиталей неспаренных электронов при столкновении радикалов в растворах, определения скоростей бимолекулярного процесса спинового обмена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Альшиллер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс. М., Физматгиз, 1961, 368 с.
2. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970. 348 с.
3. *Инграм Д.* Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. М., ИЛ, 1959. 446 с.
4. *Krüger G. J.* Electron spin relaxation in solutions of organic free radicals.—*Adv. Mol. Relax. Processes*, 1972, v. 3, p. 235—251.
5. *Бажин Н. М., Салихов К. М.* ЭПР. Релаксация свободных радикалов в жидкостях. Новосибирск, изд. НГУ, 1974, 128 с.
6. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. Л.* Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М., «Химия», 1973. 408 с.
7. *Brändle R., Krüger G. J., Müller-Warmuth W.* Impulsspektroskopische Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation in freien Radikalen.—*Z. Naturforschung*, 1970, Bd. 25a, S. 1—11.
8. *Milov A. D., Salikhov K. M., Tsvetkov Yu. D.* Electron spin echo studies of magnetic relaxation in liquids: solutions of 2, 4, 6-tri-*t*-butylphenoxyl.—*Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 523—526.
9. *Милов А. Д., Мельник А. Б., Цветков Ю. Д.* Влияние вязкости на парамагнитную релаксацию 2, 4, 6-три-*т*-бутилфеноксила.—*Теор. и экспер. химия*, 1975, т. 11, с. 790—797.
10. *Huisjen M., Hyde J. S.* Saturation recovery measurements of electron spin-lattice relaxation times of free radicals in solution.—*J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 1682—1683.
11. *Nechtschein M., Hyde J. S.* Pulsed electron-electron double resonance in an  $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$  system.—*Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 24, p. 672—674.
12. *Молин Ю. П.* Докт. дис. Новосибирск, 1970. 274 с.
13. *Замараев К. И.* Докт. дис. М., 1972, 300 с.
14. *Torrey H. C.* Nuclear spin relaxation by translational diffusion.—*Phys. Rev.*, 1953, 92, p. 962—969.

15. *Pfeifer H.* Der Translationsanteil der Protonenrelaxation in wässrigen Lösungen paramagnetischer Ionen.—«Ann. Physik», 1961, Bd. 8, S. 1—8.
  16. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М., ИЛ., 1963. 551 с.
  17. *Salikhov K. M., Doctorov A. B., Molin Yu. N., Zamaraev K. I.* Exchange broadening of ESR lines for solutions of free radicals and transition metal complexes.—«J. Magn. Res.», 1971, v. 5, p. 189—205.
  18. *Салихов К. М.* Докт. дис. Казань, 1974. 215 с.
  19. *Redfield A. G.* The theory of relaxation processes.— In: *Advances in Magnetic Resonance*. Ed. by Waugh J. S. V. 1. N. Y.—L., Academic Press, 1965, p. 1—33.
  20. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М., «Мир», 1967. 324 с.
  21. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., ИЛ, 1947. 168 с.
  22. *Anderson P. W.* New approach to the theory of superexchange interactions.—«Phys. Rev.», 1959, v. 115, p. 2—13.
  23. *Dacre P. D., McWeeny R.* The interaction of two electronic systems at short and medium range.—«Proc. Royal Society», 1970, v. 317, p. 435—454.
  24. *Вонсовский С. В., Карпенко Б. В.* Применение метода Боголюбова—Тябликова к проблемам обменного взаимодействия в неметаллических магнитоупорядоченных кристаллах.— В кн.: *Проблемы теоретической физики*. М., «Наука», 1969, с. 294—311.
  25. *Артамонова М. В., Брискина Ч. М., Буриштейн А. И., Зусман Л. Д., Склезнев А. Г.* Изучение временного хода люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  и оценка миграции электронного возбуждения по этим ионам в стекле.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 863—871.
  26. *Kivelson D.* Theory of ESR linewidths of free radicals.—«J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, p. 1034—1103.
  27. *Currin J. D.* Theory of exchange relaxation of hyperfine structure of electron spin resonance.—«Phys. Rev.», 1962, v. 126, p. 1995—2002.
  28. *Johnson C. S.* Theory of line widths and shifts in electron spin resonance arising from spin exchange interactions.—«Mol. Phys.», 1967, v. 12, p. 25—33.
  29. *Салихов К. М.* Диффузионная теория обменного уширения линий спектров ЭПР разбавленных растворов парамагнитных частиц.—«Теор. и экспер. химия», 1974, т. 10, с. 310—317.
  30. *Blume R. J.* Electron spin relaxation times in sodium-ammonia solutions.—«Phys. Rev.», 1958, v. 109, p. 1867—1873.
  31. *Беркович М. Л., Салихов К. М.* Влияние вращательной диффузии на обменное уширение спектров ЭПР.—«Теор. и экспер. химия», 1973, т. 9, с. 586—591.
  32. *Скубневская Г. И.* Канд. дис. Новосибирск, 1972, 114 с.
-

## МОДУЛЯЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭСЭ

Возможности метода ЭСЭ не ограничиваются изучением релаксационных процессов. Различные взаимодействия в спиновой системе могут приводить не только к необратимому затуханию сигнала спинового эха, но и к периодическому изменению амплитуды сигнала, к так называемым модуляционным эффектам. Частота и амплитуда наблюдаемых биений сигнала ЭСЭ (см. рис. 1.1) связаны с магнитными взаимодействиями в спиновой системе и параметры, характеризующие эти взаимодействия, могут быть получены из анализа модуляционных явлений. Это значительно расширяет область возможных применений метода спинового эха.

За модуляционные эффекты, вообще говоря, ответственны самые различные взаимодействия в спиновой системе. Можно, однако, указать некоторые наиболее распространенные причины этого явления. В большинстве исследованных систем модуляция спада сигналов ЭСЭ обусловлена анизотропным сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами [1—4]. Другой причиной появления модуляционных эффектов в ЭСЭ является взаимодействие неспаренных электронов в группах, содержащих несколько парамагнитных частиц (пары свободных радикалов, бирадикалы и т. д. [2—4]).

Мы уже неоднократно отмечали характерную особенность экспериментов по ЭСЭ: СВЧ-импульс, как правило, возбуждает лишь часть спектра ЭПР. Степень возбуждения спектра существенным образом влияет на эффект модуляции огибающей сигналов ЭСЭ. В связи с этим уместно отметить, что аналогичная ситуация частичного возбуждения спектра встречается и в экспериментах по фотонному эхо и что результаты исследования модуляционных эффектов в ЭСЭ и, в частности, установленное в ЭСЭ влияние частичного возбуждения на модуляционные эффекты способствовали развитию теории модуляционных эффектов в кинетике спада сигнала фотонного эха [5].

Взаимодействие между спинами можно, конечно, изучать многими методами, такими, как стационарная спектроскопия ЭПР, метод дискретного насыщения [6] и т. д. Эти методы не исключают, а дополняют друг друга. Анализ модуляционных эффектов в ЭСЭ дает информацию о весьма слабых взаимодей-

ствиях спинов. Наблюдать такие малые расщепления в спектрах ЭПР с помощью других методов трудно или невозможно вследствие эффектов неоднородного уширения линий ЭПР в твердых телах.

Информацию о слабых СТВ неспаренных электронов с магнитными ядрами можно извлекать и из экспериментов по двойному электрон-ядерному резонансу (ДЭЯР), которые аналогично модуляционным явлениям в ЭСЭ позволяют измерять ларморовские частоты ядерных спинов в локальном поле [7]. Анализ модуляционных явлений в ЭСЭ позволяет исследовать также слабые диполь-дипольные и обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.

Масштаб слабых спиновых взаимодействий, который можно исследовать с помощью анализа модуляции спада сигнала ЭСЭ, можно в принципе оценивать следующим образом. Период биений амплитуды сигнала ЭСЭ при модуляции должен быть меньше времени затухания сигнала эха. В противном случае за время релаксационного спада сигнала эха эти биения не успевают себя обнаружить. Таким образом, нижний предел масштаба спиновых взаимодействий, которые доступны для исследования с помощью эффекта модуляции ЭСЭ, зависит от скорости процессов парамагнитной релаксации. Заметим также, что по сравнению со стационарными радиоспектроскопическими методами метод спинового эха не ограничен в разрешающей способности однородностью внешнего магнитного поля  $H_0$ .

В этой главе приводятся результаты теоретического и экспериментального исследования модуляционных явлений в ЭСЭ.

## § 1. МОДУЛЯЦИЯ СПАДА СИГНАЛА ЭСЭ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ АНИЗОТРОПНЫМ СТВ

Модуляционные эффекты в ЭСЭ за счет анизотропного СТВ теоретически впервые были рассмотрены в работе Роуэна, Хана и Мимса [8]. В этой работе получено выражение, описывающее форму кривой спада сигнала ЭСЭ при возбуждении СВЧ-импульсами всех сверхтонких компонент спектра ЭПР. Поскольку полная ширина спектров ЭПР в большинстве случаев значительно превышает технически доступные в настоящее время величины напряженности поля  $H_1$  в СВЧ-импульсах, то практически наибольший интерес представляет ситуация частичного возбуждения спектра. Расчет модуляции огибающей сигналов ЭСЭ для случая частичного возбуждения дискретного спектра ЭПР был осуществлен в работе [9].

Экспериментально модуляция огибающей спада сигнала ЭСЭ изучалась в целом ряде работ. Коуэн и Каплан [10] исследовали ЭСЭ ионов трехвалентного церия в смешанном нитрате

лантана и магния и наблюдали модуляцию огибающей спада сигналов эха, которую авторы приписали взаимодействию  $\text{Ce}^{3+}$  с магнитными ядрами азота.

В работе [8] наблюдалась модуляция спада сигнала первичного ЭСЭ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в вольфрамите кальция, вызванная анизотропным СТВ с магнитными ядрами  $W^{183}$  ближайшего окружения  $\text{Ce}^{3+}$  (содержание изотопа  $W^{183}$  составляло 14%). Теоретически рассчитанная модуляция спада сигнала ЭСЭ ионов церия довольно сильно отличалась от экспериментальной модуляционной картины. Это расхождение теории с экспериментом может быть связано с несколькими причинами. Оно может быть следствием того, что авторы [8] проводили расчеты в рамках предположения о полном возбуждении всего спектра ЭПР СВЧ-импульсами. Кроме этого, необходимо было учитывать вклад в сигнал ЭСЭ ионов церия с различными возможными окружениями из магнитных ядер.

Исследования модуляции огибающей спада сигнала спинового эха в системах со свободными радикалами были начаты в работах [11, 12]. В этих же работах впервые была обнаружена модуляция спада сигналов ЭСЭ в полиориентированных системах. В дальнейшем в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР были осуществлены детальные исследования модуляционных эффектов в ЭСЭ органических свободных радикалов [2—4].

Бётчер, Бруннер и Виндш [13] наблюдали модуляцию в спаде сигнала первичного ЭСЭ ионов  $\text{Tl}^{2+}$  в сульфиде кадмия. Была измерена угловая зависимость частоты модуляции, которая достаточно хорошо совпала с результатами расчета при использовании известных из литературы параметров спин-гамильтониана ионов  $\text{Tl}^{2+}$  в сульфиде кадмия.

Гришковский и Хартман изучили модуляционные эффекты в ЭСЭ ионов трехвалентного хрома в рубине [5]. Ими было экспериментально показано, что модуляция огибающей спада сигнала ЭСЭ зависит от продолжительности СВЧ-импульсов: чем короче СВЧ-импульс, тем более высокие частоты модуляции ЭСЭ проявляются в эксперименте.

Параметры сверхтонкого взаимодействия ионов  $V^{4+}$  в решетке  $\text{TiO}_2$  были определены из анализа модуляционной картины ЭСЭ Ньюэном и Роуэном [14]. Ими были измерены и рассчитаны модуляционные эффекты ЭСЭ для нескольких ориентаций монокристалла рутила относительно внешнего магнитного поля.

Большой интерес вызывают работы, начатые по изучению методом ЭСЭ структуры ловушки захваченных электронов в  $\gamma$ -облученных стеклообразных водных растворах  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOD}$  [15, 16]. Некоторые сведения о протонном окружении захваченных электронов можно получить из анализа спутанных линий, связанных с одновременным переворотом электрон-

ного спина и спина ядра соседней молекулы. Результаты исследования модуляционных эффектов ЭСЭ дают дополнительную информацию о детальной картине протонного окружения захваченных электронов в облученных «стеклах» (см. гл. 6 § 7).

### 1.1. Модуляция спада сигнала первичного ЭСЭ

Для того чтобы проиллюстрировать метод расчета модуляции огибающей спада сигнала ЭСЭ, изложенный в гл. 1 § 3, проведем достаточно полный анализ модуляционных эффектов в ЭСЭ для простейшей системы, состоящей из одного неспаренного электрона, который взаимодействует с одним магнитным ядром со спином  $I = 1/2$ . Такая система представляет также большой практический интерес, так как весьма часто, например, в свободных радикалах, сверхтонкая структура спектра ЭПР связана с наличием ядер со спином, равным  $1/2$ .

Спин-гамильтониан рассматриваемой системы спинов во внешнем магнитном поле  $H_0$  можно записать в виде

$$\hat{H} = \hbar(\omega_0 \hat{S}_z - \omega_I \hat{I}_z + \sum T_{ik} \hat{S}_i \hat{I}_k). \quad (5.1)$$

Здесь  $\omega_0$  и  $\omega_I$  — электронная и ядерная ларморовские частоты;  $T_{ik}$  — тензор СТВ.

Имея в виду применения к органическим свободным радикалам, которые характеризуются сравнительно малой анизотропией  $g$ -фактора, в (5.1)  $g$ -фактор считается изотропным. В типичных условиях экспериментов по ЭПР  $H_0 \sim 3000$  Э, и в достаточно хорошем приближении можно считать, что спин электрона квантуется на направление внешнего магнитного поля. Поэтому в (5.1) несекулярными членами, пропорциональными  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ , можно пренебречь, и спин-гамильтониан принимает вид\*

$$\hat{H} = \hbar(\omega_0 \hat{S}_z - \omega_I \hat{I}_z + T_{zx} \hat{S}_z \hat{I}_x + T_{zy} \hat{S}_z \hat{I}_y + T_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z). \quad (5.2)$$

Расчет амплитуды сигнала ЭСЭ удобнее проводить в системе координат, вращающейся вокруг оси  $z || \vec{H}_0$  с частотой  $\omega$ , равной несущей частоте возбуждающих эхо СВЧ-импульсов. Во вращающейся системе координат спин-гамильтониан равен

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = \hbar\{(\omega_0 - \omega) \hat{S}_z - \omega_I \hat{I}_z + T_{zx} \hat{S}_z \hat{I}_x + \\ + T_{zy} \hat{S}_z \hat{I}_y + T_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z\}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

В спин-гамильтониане во вращающейся системе координат в момент действия СВЧ-импульсов прибавляется

---

\* Учет этих членов приводит к пренебрежимо малым эффектам  $\sim \frac{T_{ik}^2}{(\omega_0 - \omega_I)^2}$  на модуляционной кривой ЭСЭ.

дополнительное слабое, учитывающее взаимодействие спинов с СВЧ-полем (см. (1.141)),

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\omega \hat{S}_x. \quad (5.4)$$

Для расчета амплитуды сигналов ЭСЭ далее необходимо найти собственные значения спин-гамильтониана (5.3) и соответствующие им собственные состояния. Спин электрона квантуется в направлении  $\vec{H}_0$ , а спин ядра — в направлении вектора локального магнитного поля  $\vec{h}$  в месте расположения ядра. Локальное поле  $\vec{h}$  зависит от ориентации спина электрона и имеет компоненты

$$h_x = -\frac{T_{zx}}{\gamma_n} m_S; \quad h_y = -\frac{T_{zy}}{\gamma_n} m_S; \quad h_z = H_0 - \frac{T_{zz}}{\gamma_n} m_S, \quad (5.5)$$

где  $m_S = \pm 1/2$  — проекция  $\vec{S}$  на ось  $z$ ;  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение для ядра.

Спин-гамильтониан (5.3) можно записать отдельно для состояния электронного спина с  $m_S = +1/2$  и для состояния с  $m_S = -1/2$  [17]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(\pm) &= \pm \frac{1}{2} \hbar(\omega_0 - \omega) - \hbar\gamma_n \vec{h}(\pm) \hat{I}_h = \\ &= \pm \frac{1}{2} \hbar(\omega_0 - \omega) - 2\hbar R_{\mp} \hat{I}_{h(\pm)}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

где  $I_{h(\pm)} = \pm 1/2$ , поскольку ось квантования ядерного спина совпадает с  $\vec{h}(\pm)$ , а

$$R_{\mp}^2 = \frac{1}{16} \{T_{zx}^2 + T_{zy}^2 + (T_{zz} \mp 2\omega_1)^2\}. \quad (5.7)$$

Полагая в (5.6)  $I_h = \pm 1/2$ , получаем следующие уровни энергии

$$\begin{aligned} 1) \quad m_S = \frac{1}{2}, \quad I_{h(+)} = -\frac{1}{2}, \quad E_1 &= \frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega) + \hbar R_-; \\ 2) \quad m_S = \frac{1}{2}, \quad I_{h(+)} = \frac{1}{2}, \quad E_2 &= \frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega) - \hbar R_-; \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$3) \quad m_S = -\frac{1}{2}, \quad I_{h(-)} = -\frac{1}{2}, \quad E_3 = -\frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega) + \hbar R_+.$$

$$4) \quad m_S = -\frac{1}{2}, \quad I_{h(-)} = \frac{1}{2}, \quad E_4 = -\frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega) - \hbar R_+.$$

Соответствующие этим уровням энергии волновые функции представляют собой линейную комбинацию векторов  $|m_S, m_I\rangle = |m_S\rangle \times |m_I\rangle$ , которые являются произведением собственных векторов операторов  $\hat{S}_z$  и  $\hat{I}_z$ :

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= c_1 e^{i\varphi} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + c_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle; \\
 \Psi_2 &= -c_2 e^{i\varphi} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + c_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle; \\
 \Psi_3 &= d_1 e^{i\varphi} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + d_2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle; \\
 \Psi_4 &= -d_2 e^{i\varphi} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + d_1 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle;
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

где

$$\begin{aligned}
 e^{i\varphi} &= \frac{T_{zx} + iT_{zy}}{|T_{zx} + iT_{zy}|}; \\
 c_1 &= \left\{ \frac{4R_- - 2\omega_l + T_{zz}}{8R_-} \right\}^{1/2}; \quad c_2 = \left\{ \frac{4R_- + 2\omega_l - T_{zz}}{8R_-} \right\}^{1/2}; \\
 d_1 &= \left\{ \frac{4R_+ - 2\omega_l - T_{zz}}{8R_+} \right\}^{1/2}; \quad d_2 = \left\{ \frac{4R_+ + 2\omega_l + T_{zz}}{8R_+} \right\}^{1/2}.
 \end{aligned}$$

Для последующего обсуждения модуляционных эффектов ЭСЭ целесообразно привести схему энергетических уровней и резонансных ЭПР-переходов (рис. 5.1). Частоты указанных на рис. 5.1 ЭПР-переходов равны

$$\begin{aligned}
 \delta_{13} &= \omega_0 + R_- - R_+; \quad \delta_{24} = \omega_0 - R_- + R_+; \\
 \delta_{14} &= \omega_0 + R_- + R_+; \quad \delta_{23} = \omega_0 - R_- - R_+.
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Отметим, что  $2R_+$  и  $2R_-$  являются частотами переходов с перевертанием ядерного спина в локальном поле с  $m_s = -1/2$  и  $m_s = +1/2$  соответственно.

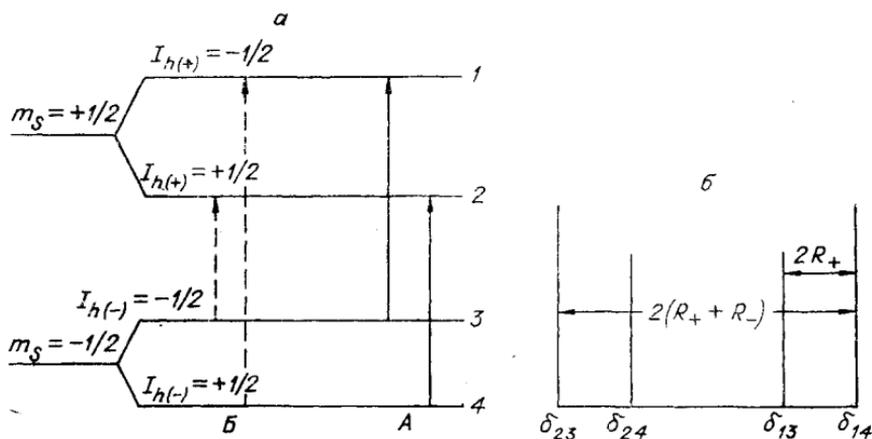


Рис. 5.1. Схема энергетических уровней и резонансных переходов при взаимодействии неспаренного электрона с ядром со спином  $I = 1/2$  (а), вид спектра ЭПР (б).

Теперь рассчитаем амплитуду сигнала первичного ЭСЭ. Общее выражение для амплитуды сигнала первичного эха дается уравнениями (1.146) и (1.147):

$$v(2\tau) = \text{Tr} \{ \widehat{S}_y R_0 R_{ii} R_0 R_{ii} \rho_0 R_{ii}^{-1} R_0^{-1} R_{ii}^{-1} R_0^{-1} \}, \quad (5.11)$$

где

$$R_0 = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 \tau \right); \quad (5.12)$$

$$R_{ii} = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} (\widehat{H}_0 + \hbar \omega_1 \widehat{S}_x) t_{ii} \right),$$

а  $t_{ii}$  — продолжительность импульса. При полном возбуждении спектра ЭПР, когда амплитуда СВЧ-поля достаточно велика по сравнению с общей шириной спектра ЭПР и  $\omega_1 t_{ii} \sim 1$ , действие импульса сводится к вращению спина вокруг оси  $x$  на угол  $\omega_1 t_{ii}$ , т. е.

$$R_{ii} \simeq \exp(-i \omega_1 t_{ii} \widehat{S}_x) = \cos \frac{\omega_1 t_{ii}}{2} - i 2 \widehat{S}_x \sin \frac{\omega_1 t_{ii}}{2}. \quad (5.13)$$

Для  $180^\circ$ -ного импульса

$$R_{ii} = -i 2 \widehat{S}_x. \quad (5.14)$$

Подставляя в (5.11) выражение для равновесной матрицы плотности в высокотемпературном приближении

$$\rho_0 = 1 - \frac{\hbar \omega_0}{kT} \widehat{S}_z$$

и операторы эволюции системы (5.12) — (5.14), получаем следующее выражение для амплитуды сигнала эха после действия  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -ного импульсов:

$$v(2\tau) \sim \sum_{m,n,k,l} (S_y)_{mn} (S_x)_{nk} (S_y)_{kl} (S_x)_{lm} \cdot \exp \left( -\frac{i\tau}{\hbar} (E_n + E_k + E_l + E_m) \right), \quad (5.15)$$

где индексы  $m, n, k, l$  нумеруют собственные состояния системы (5.9), а  $E_m, E_n, E_k, E_l$  — собственные значения  $\widehat{H}_0$  (5.8).

В результате получаем следующее выражение для амплитуды первичного ЭСЭ при полном возбуждении всего спектра ЭПР [8,9]:

$$v(2\tau) = v_0 \{ 1 - A [ 2 - 2 \cos 2R_- \tau - 2 \cos 2R_+ \tau + \cos 2(R_+ + R_-) \tau + \cos 2(R_+ - R_-) \tau ] \}. \quad (5.16)$$

$$A = \frac{\omega_I^2}{64 R_+^2 R_-^2} (T_{zx}^2 + T_{zy}^2).$$

Как уже отмечалось, обычно в эксперименте возбуждаются не все компоненты спектра. В качестве примера рассмотрим возбуждение двух компонент спектра ЭПР, соответствующих переходам между уровнями  $1 \leftrightarrow 3$  и  $1 \leftrightarrow 4$  (см. рис. 5.1). Оператор поворота (5.13) в этом случае имеет вид (см. также (4.151))

$$\begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & 0 & -i2(S_x)_{13} \sin \frac{\theta}{2} & -i2(S_x)_{14} \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} & 0 & 0 \\ -i2(S_x)_{31} \sin \frac{\theta}{2} & 0 & \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ -i2(S_x)_{41} \sin \frac{\theta}{2} & 0 & 0 & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

$(S_x)_{mn}$  — матричные элементы  $\hat{S}_x$  в представлении, где  $\hat{H}_0$  диагонален, а  $\theta = \omega_1 t$ . Подставляя (5.17) в (5.15), получим [9]

$$v(2\tau) = v_0(1 - 2A + 2A \cos 2R_+\tau). \quad (5.18)$$

Огибающая спада сигнала ЭСЭ модулирована с частотой, равной разности  $\delta_{14} - \delta_{13} = 2R_+$ . Как видно из рис. 5.1,  $2R_+$  представляет собой ларморовскую частоту ядерного спина в локальном магнитном поле, соответствующем проекции электронного спина  $m_S = -1/2$ .

Аналогичным образом могут быть рассмотрены и другие варианты возбуждения спектра ЭПР. Отметим, что модуляция не появляется при возбуждении одной компоненты спектра ЭПР и при возбуждении двух компонент, если возбуждаемые переходы не содержат общего энергетического уровня. Например, возбуждение компонент  $\delta_{13}$  и  $\delta_{24}$  не дает модуляции.

Таким образом, различные гармоники  $v(2\tau)$  (5.16) являются разностями частот спектра ЭПР (5.10). Если импульс возбуждает весь спектр и приемное устройство выделяет сигнал от одной сверхтонкой компоненты, частоты наблюдаемых гармоник являются разностями между частотой выделенной компоненты спектра и всеми остальными. В случае частичного возбуждения спектра ЭПР для появления модуляционных эффектов в ЭСЭ существенно, чтобы возбуждаемые компоненты СТС имели общий энергетический уровень. С каждым таким общим уровнем связан набор гармоник модуляции для  $v(2\tau)$ . Эти гармоники являются разностями частот возбуждаемых радиочастотным импульсом переходов с данного общего уровня.

Разности частот резонансных ЭПР переходов  $2R_+$ ,  $2R_-$ ,  $2R_+ \pm 2R_-$  (см. рис. 5.1) в свою очередь являются частотами ядерного магнитного резонансного поглощения и их линейной суперпозицией.

Частоты модуляции ЭСЭ, которые в принципе могут наблюдаться в эксперименте, полностью определяются энергетическим спектром изучаемой спиновой системы, расщеплением спиновых уровней сверхтонким взаимодействием. Наряду с частотой модуляции информацию о спиновых взаимодействиях можно извлекать из глубины модуляции огибающей сигналов ЭСЭ. Однако появление той или иной гармоники модуляции или амплитуды различных гармоник модуляции в реальном эксперименте зависит, вообще говоря, также и от амплитуды и длительности возбуждающих эхо СВЧ-импульсов. Поэтому при частичном возбуждении спектра ЭПР для извлечения количественной информации о спиновых взаимодействиях из измерений амплитуды (глубины) модуляции следа сигналов ЭСЭ надо тщательно анализировать характер возбуждения спектра СВЧ-импульсами.

В гл. 1 были сформулированы условия полного возбуждения спектра СВЧ-импульсами. Полное возбуждение реализуется, когда: а)  $\omega_{\text{эфф}} t_n < 1$ ; б)  $\omega_1 > \Delta\omega_0^*$ ;  $\omega_1 t_n \approx 1$ . В обоих случаях модуляционная картина ЭСЭ должна совпадать. Между этими двумя ситуациями имеется и отличие: для случая а) поворот спинов СВЧ-импульсами осуществляется на малый угол. Соответственно этому начальная амплитуда сигнала эха оказывается малой величиной  $\sim \omega_1^3 t_n^3$ .

Обычно в экспериментах по ЭСЭ  $\omega_1 < \Delta\omega_0^*$ . Если регистрировать сигнал эха на первом максимуме, когда  $\omega_1 t_n = (2/3)\pi$  для первичного ЭСЭ или  $\omega_1 t_n = \pi/2$  для стимулированного ЭСЭ, то СВЧ-импульсы возбуждают только часть спектра ЭПР с шириной  $\sim \omega_1$ . Степень возбуждения остальной части спектра ЭПР убывает. В результате этого должна убывать по такому же закону и глубина соответствующих гармоник модуляции ЭСЭ, т. е. пропорционально  $\frac{\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2}$ .

Выше были довольно подробно рассмотрены модуляционные эффекты в ЭСЭ для простейшей двухспиновой системы  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$ . Аналогичным образом может быть проанализирована модуляция амплитуды сигнала ЭСЭ в других более сложных системах. Например, для системы из одного электрона и одного ядра с  $I = 1$  получаются следующие результаты. Для  $I = 1$  спектр ЭПР содержит 9 компонент СТС. Для наблюдаемых гармоник модуляции верны все правила, указанные при рассмотрении спина  $I = 1/2$  как для полного, так и для частичного возбуждения спектра ЭПР. При полном возбуждении спектра форма модуляции спинового эха дается выражением

$$v(2\tau) \sim 1 - \frac{8}{3} A |2 - 2 \cos 2R_+ \tau - 2 \cos 2R_- \tau + \\ + \cos 2(R_+ + R_-) \tau + \cos 2(R_+ - R_-) \tau| + 2A^2 \{6 -$$

$$\begin{aligned}
& -8(\cos 2R_+\tau + \cos 2R_-\tau) + \frac{1}{3}\{16 \cos 2(R_+ + R_-\tau) + \\
& + 16 \cos 2(R_+ - R_-\tau) - 4 \cos 2(R_+ + 2R_-\tau) - \\
& - 4 \cos 2(R_+ - 2R_-\tau) - 4 \cos 2(R_- + 2R_+\tau) - \\
& - 4 \cos 2(R_- - 2R_+\tau) + 6 \cos 4R_+\tau + 6 \cos 4R_-\tau + \\
& + \cos 4(R_+ + R_-\tau) + \cos 4(R_+ - R_-\tau)\}. \quad (5.19)
\end{aligned}$$

Частоты модуляции равны ларморовским частотам ядер в локальных магнитных полях,  $2R_+$  и  $2R_-$  и их линейным комбинациям.

В реальных системах неспаренный электрон достаточно часто взаимодействует с несколькими магнитными ядрами. Модуляционная картина ЭСЭ в этом случае может быть получена перемножением модуляционных кривых от отдельных ядер [18]:

$$v(2\tau) \sim \prod_k v_k(2\tau), \quad (5.20)$$

где  $v_k(2\tau)$  описывает эффект модуляции ЭСЭ от  $k$ -го магнитного ядра, и для  $I = 1/2$ ,  $v_k(2\tau)$  дается соотношениями (5.16) и (5.19) соответственно.

Из приведенного анализа следует, что существует довольно простая связь между модуляционными эффектами в ЭСЭ и параметрами, характеризующими сверхтонкую структуру спектра ЭПР: частоты модуляции являются разностями частот резонансных переходов в спектрах ЭПР.

### 1.2 Определение тензора СТВ из угловой зависимости частот модуляции ЭСЭ

Амплитуда (глубина) модуляции огибающей спада сигнала эха при полном возбуждении определяется величиной анизотропного СТВ\* и равна нулю при  $T_{zx} = T_{zy} = 0$ . Отсюда следует, что модуляция ЭСЭ должна исчезать при такой ориентации парамагнитного центра, когда одна из главных осей тензора сверхтонкого взаимодействия  $T_{ih}$  (5.4) совпадает с направлением внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ . Таким способом, изменяя ориентацию кристаллического образца, можно установить направление главных осей тензора СТВ.

Из детального анализа ориентационной зависимости частоты модуляции в ЭСЭ можно найти не только направление осей, но и сами главные значения тензора. Процедура

\* В принципе модуляцию сигнала ЭСЭ вызывает и изотропное СТВ. Но амплитуда модуляции за счет изотропного СТВ с константой  $a$ , пропорциональная  $a^2/\omega_0^2$ , пренебрежимо мала.

определения компонент тензора СТВ аналогична применяемой в стационарной ЭПР-спектроскопии.

Обозначим через 1, 2, 3 ортогональные друг другу главные оси тензора СТВ. Ориентируем образец так, чтобы магнитное поле было перпендикулярно к оси с индексом 1 и будем вращать образец вокруг этой оси. В лабораторной системе координат, ось  $z$  которой совпадает с направлением  $\vec{H}_0$ , а ось  $x$  — с осью 1, компоненты тензора СТВ выразятся через главные значения  $T_{11}$ ,  $T_{22}$  и  $T_{33}$  следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{xx} &= T_{11}; \quad T_{xy} = T_{xz} = 0; \\ T_{zz} &= T_{33} - \sin^2\theta(T_{33} - T_{22}); \\ T_{zy} &= (T_{33} - T_{22}) \sin\theta \cos\theta; \\ T_{yy} &= T_{22} + \sin^2\theta(T_{33} - T_{22}), \end{aligned} \quad (5.21)$$

где  $\theta$  — угол между осью 3 и направлением поля  $\vec{H}_0$ . Подставляя (5.21) в (5.16), получаем выражение для зависимости амплитуды модуляции и частот модуляции от угла поворота  $\theta$  и главных значений тензора СТВ  $T_{22}$  и  $T_{33}$ . Например, частоты модуляции  $2R_+$  и  $2R_-$  зависят от угла поворота образца следующим образом:

$$2R_{\pm} = \Omega_{\pm} = \frac{1}{4} \sqrt{a_{\pm} + b_{\pm} \sin^2\theta},$$

где

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (T_{33} \pm 2\omega_I)^2; \\ b_{\pm} &= (T_{33} - T_{22})^2 - 2(T_{33} - T_{22})(T_{33} \pm 2\omega_I). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Анализируя модуляционную картину ЭСЭ при вращении кристаллического образца вокруг выделенной оси 1, с помощью соотношений (5.22) можно найти значения  $T_{22}$  и  $T_{33}$ . Аналогичным образом, вращая образец вокруг одной из двух других осей, можно найти  $T_{11}$ .

Для анализа угловой зависимости частот модуляции и для нахождения тензора СТВ удобно ввести тензоры [2, 19]

$$C^{\pm} = (T \pm 2\omega_I E)^2, \quad (5.23)$$

где  $E$  — единичный тензор. Компоненты тензоров  $C^{\pm}$  достаточно просто связаны с частотами модуляции и могут быть легко определены по экспериментальным данным. Действительно, из (5.7) и (5.23) видно, что квадраты частот модуляции равны

$$(2R_{\pm})^2 = \frac{1}{4} C_{zz}^{\pm}, \quad (5.24)$$

где в качестве оси  $z$  выбрано направление  $\vec{H}_0$ . Это соотношение можно также записать в виде

$$(2R_{\pm})^2 = \frac{1}{4} \vec{n} C^{\pm} \vec{n}, \quad (5.25)$$

где  $\vec{n} = \vec{H}_0/H_0$ . Если измерить частоту модуляции  $2R_+$  или  $2R_-$  при различных ориентациях кристалла, то можно с помощью (5.25) найти компоненты тензора  $C$  в произвольно выбранной лабораторной системе координат. Когда  $\vec{H}_0$  направлена по одной из осей  $x, y, z$  лабораторной системы координат,  $(2R_{\pm})^2$  равно соответственно  $1/4C_{xx}^{\pm}$ ,  $1/4C_{yy}^{\pm}$ ,  $1/4C_{zz}^{\pm}$ . Когда  $\vec{H}_0$  в лабораторной системе ориентировано, например, вдоль биссектрисы угла между осями  $x$  и  $y$  и направляющие косинусы  $\vec{H}_0$  равны  $\vec{n} \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)$ , квадрат частоты модуляции равен

$$(2R^{\pm})^2 = \frac{1}{8} (C_{xx}^{\pm} + C_{yy}^{\pm} + C_{xy}^{\pm} + C_{yx}^{\pm}).$$

Таким образом, для нахождения тензора СТВ можно поступить следующим образом. Измеряя частоты модуляции при различных ориентациях кристалла, определяем компоненты тензора  $C^+$  или  $C^-$  в произвольном образом выбранной лабораторной системе координат. После этого, диагонализировав тензор  $C$ , находим его главные значения  $C_{11}, C_{22}, C_{33}$ . Нетрудно убедиться, что тензоры  $T$  и  $C$  (см. (5.23)) диагонализуются в одной и той же системе координат. Учитывая это, для главных значений тензора СТВ в результате получаем

$$T_{ii} = -2\omega_I \pm \sqrt{C_{ii}^{\pm}} = 2\omega_I \pm \sqrt{C_{ii}^{\mp}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.26)$$

Соотношения (5.26) неоднозначно определяют главные значения тензора СТВ вследствие того, что экспериментальные данные по модуляции ЭСЭ не позволяют определить знак константы СТВ. Для того, чтобы сделать выбор знака в (5.26), можно проанализировать угловую зависимость модуляции ЭСЭ, полагая перед корнями в (5.26) знак положительным или отрицательным и останавливая выбор на том знаке, при котором теоретически рассчитанная картина модуляции ЭСЭ наилучшим образом совпадает с экспериментальными данными.

Для выбора знаков в (5.26) можно использовать также дополнительные данные о соотношении интенсивностей линий в спектре ЭПР. Анализ спектра ЭПР показывает [17], что в спектре ЭПР (см. рис. 5.1) внутренний дублет более интенсивен, если  $T_{zz}^2 + T_{zx}^2 + T_{zy}^2 < 4\omega_I^2$ . Поэтому, например, если при ориентации  $\vec{H}_0$ , близкой к главной оси 1, крайние линии в спектре ЭПР более интенсивны, то отсюда следует  $|T_{11}| > 2\omega_I$ , т. е. в (5.26) перед корнем надо оставить знак плюс, если измерялась частота модуляции  $2R_-$ , или минус, если измерялась частота модуляции  $2R_+$ .

Таким образом, детальное исследование модуляционных эффектов в спектре сигналов ЭСЭ позволяет определить компоненты и ориентации главных осей тензора СТВ.

Для экспериментальной проверки теории модуляционных эффектов в ЭСЭ целесообразно исследовать это явление на примере достаточно простых, хорошо изученных систем. Одним из наиболее удобных объектов в этом отношении являются радикалы типа  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$  в  $\gamma$ -облученной малоновой кислоте. Исследования этого типа радикалов с помощью стационарной методики в свое время послужили началом развития теории анизотропии СТВ в свободных радикалах [20, 21].

На рис. 5.2 показана ориентация связей радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$ , стабилизированного в облученном монокристалле малоновой кислоты, относительно главных осей  $x, y, z$  тензора СТВ для фрагмента  $\text{>}\dot{\text{C}}\text{H}_\alpha$ . Направление внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$  в системе координат  $x, y, z$  будем задавать углами  $\theta$  и  $\varphi$ , где  $\theta$  — угол между  $\vec{H}_0$  и плоскостью  $xy$ ,  $\varphi$  — угол между осью  $x$  и проекцией вектора  $\vec{H}_0$  на плоскость  $xy$ .

Наблюдаемый спектр ЭПР состоит из двух интенсивных и двух слабых линий, симметрично расположенных относительно центра. В работе [12] была исследована ориентационная зависимость спектра ЭПР и модуляции огибающей спада ЭСЭ радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$ . На рис. 5.3 расщепление интенсивного дублета  $\Delta H$  и период модуляции  $T_m$  представлены как функции углов  $\theta$  и  $\varphi$ . В плоскости  $yz$  ( $\varphi = 90^\circ$ ) модуляция спада сигнала

эха наблюдалась в интервале углов  $\theta = 75 \div 105^\circ$  (рис. 5.3а). В плоскости  $xz$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) — в интервале  $\theta = 60 \div 120^\circ$  (рис. 5.3, б) В обоих случаях максимальный период модуляции наблюдается при  $\vec{H}_0 \parallel z$ . В плоскости  $yz$  максимальный период модуляции равен 0,6 мкс, а в плоскости  $xz$  — 0,4 мкс. Это различие связано, по-видимому, с неэквивалентностью ориентаций, возникающей вследствие неточности установки монокристалла при переходе от одной оси вращения к другой. В плоскости  $xy$  ( $\theta = 0^\circ$ ) модуляция спада сигнала первичного ЭСЭ обнаружена не была. Типичные кривые, показывающие последовательное изменение кривой спада сигнала эха при изменении угла  $\theta$ , приведены на рис. 5.4.

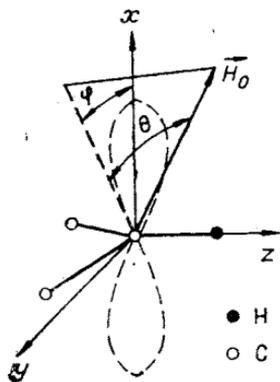


Рис. 5.2. Ориентация связей радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$ , стабилизированного в монокристалле малоновой кислоты.

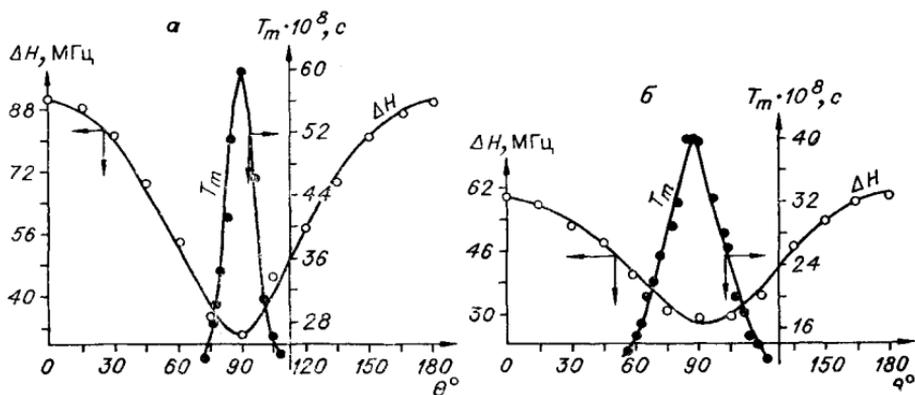


Рис. 5.3. Расщепление  $\Delta H$  в спектре ЭПР радикала  $\dot{C}H(COON)_2$  и период модуляции  $T_m$  как функции угла  $\theta$  в плоскостях  $yz$ ,  $\varphi = 90^\circ$  (а) и  $xz$ ,  $\varphi = 0^\circ$  (б).

Угловая зависимость спектра ЭПР радикала  $\dot{C}H(COON)_2$  была детально исследована в работе Мак-Коннела и др. [21]. Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с одним  $\alpha$ -протоном описывается спиновым гамильтонианом (5.2), которому соответствуют четыре собственных значения (5.8). Спектр ЭПР радикала  $\dot{C}H(COON)_2$  представляет собой симметричный квадруплет, состоящий из внешнего дублета с расщеплением  $2(R_+ + R_-)$  и внутреннего с расщеплением  $2(R_+ - R_-)$ . В трехсантиметровом диапазоне большую интенсивность имеют линии внешнего дублета. Теоретически рассчитанный спектр представлен на рис. 5.1, б. Измерение расщеплений в спектрах ЭПР показывает, что расщепления  $2(R_+ + R_-)$ ,  $2(R_+ - R_-)$  и  $2R_+$  во всех ориентациях имеют величину не менее 29 МГц, а  $2R_-$  изменяется от 0 до 29 МГц. Поскольку амплитуда возбуждающих импульсов в эксперименте составляет 10—15 МГц, то следует ожидать появления лишь одной частоты модуляции, равной  $2R_-$ . Экспериментальная кривая спада сигнала первичного эха описывается формулой типа (5.18) для случая частичного возбуждения спектра ЭПР.

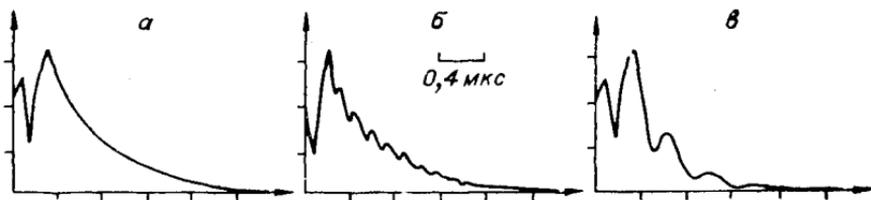


Рис. 5.4. Осциллограммы спада сигнала первичного спинового эха радикала  $\dot{C}H(COON)_2$  при различных ориентациях монокристалла малоновой кислоты:

а —  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\theta = 30^\circ$ ; б —  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\theta = 75^\circ$ ; в —  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

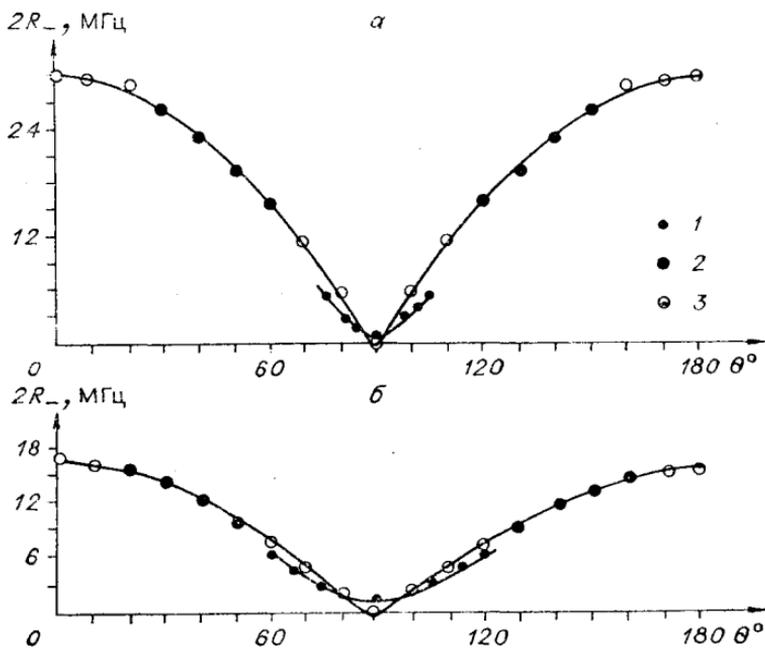


Рис. 5.5. Расщепление  $2R_-$  и частота модуляции спада сигнала ЭСЭ как функции угла  $\theta$  в плоскостях  $yz$ ,  $\varphi = 90^\circ$  (а) и  $xz$ ,  $\varphi = 0^\circ$  (б).

1 — значения частоты модуляции в экспериментах по спиновому эхо; 2 — значения, полученные из спектров ЭПР [21]; 3 — вычисленные значения  $2R_-$  [15].

Пользуясь результатами, полученными в [21], можно сопоставить величину расщепления  $2R_-$  в спектре ЭПР с наблюдаемой частотой модуляции. На рис. 5.5 величина  $2R_-$ , определенная в работе [21], представлена как функция угла  $\theta$  в плоскостях  $yx$  и  $xz$ . Здесь же представлена угловая зависимость частоты модуляции. Как видно из их сопоставления, наблюдается качественное и количественное согласие вычисленных и измеренных значений. Некоторое несовпадение кривых находится в пределах точности определения констант СТВ из спектров ЭПР. Точность этих экспериментов в данном случае составляет  $\sim 1,5 - 2$  МГц. При исследовании модуляционных эффектов расщепление можно измерять с гораздо более высокой точностью. Точность измерения частоты в экспериментах по ЭСЭ составляет  $0,1 - 0,2$  МГц.

Приведенные результаты показывают, что модуляционные эффекты наблюдаются в небольшом интервале углов вблизи направления оси  $z$ . Пользуясь значениями элементов тензора СТВ в системе координат  $x, y, z$ , полученными в работе [21], и рассчитывая глубину модуляции (5.16), можно убедиться, что именно при направлениях  $\vec{H}_0$ , близких к оси  $z$  и лежащих в

плоскостях  $xz$ ,  $yz$ , глубина модуляции должна принимать наибольшие значения, что облегчает детектирование модуляционных эффектов.

Следует отметить, что ввиду большой ширины линий измерить непосредственно в спектре ЭПР расщепление  $2R_-$  можно только в весьма ограниченном интервале углов. В тех случаях когда расщепление  $2R_-$  мало по сравнению с шириной линий, метод ЭСЭ позволяет избавиться от маскирующего влияния неоднородного уширения линий ЭПР и измерение частоты модуляции дает возможность дополнить данные, которые получаются из анализа спектра ЭПР.

Таким образом, применение метода спинового эха в данном случае позволяет разрешить тонкие детали спектра, недоступные обычной стационарной методике ЭПР.

#### 1.4. Модуляция в стимулированном ЭСЭ

Исследование стимулированного эха, возникающего после воздействия трех СВЧ-импульсов, показывает, что частоты модуляции в этом случае совпадают с частотами модуляции спинового эха в двухимпульсной методике. Однако в ряде случаев наблюдение стимулированного эха оказывается более удобным, так как время затухания его за счет релаксационных процессов обычно заметно превышает время затухания сигнала первичного спинового эха. Это позволяет с гораздо большей точностью измерять частоты модуляции, чем в случае двухимпульсного ЭСЭ. Кроме того, в экспериментах по спиновому эхо часто наблюдается сложная модуляционная картина, являющаяся суперпозицией двух или нескольких частот. Наблюдение двухимпульсного спинового эха позволяет изучить лишь небольшой участок этой кривой, что, естественно, затрудняет расшифровку сложных модуляционных эффектов. В силу этих обстоятельств представляет интерес детальное исследование модуляционных эффектов в стимулированном ЭСЭ.

Расчеты, проведенные для спинового гамильтониана (5.2), показывают, что формулу кривой спада сигнала стимулированного ЭСЭ для случая возбуждения всего спектра в двухспиновой системе  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$ , можно представить в виде [2]

$$\begin{aligned}
 v(2\tau + T) \sim 1 - A \left[ 2 - \frac{1}{2} (2 \cos 2R_+\tau + 2 \cos 2R_-\tau + \right. \\
 + 2 \cos 2R_+(T + \tau) + 2 \cos 2R_-(T + \tau) - \cos (2(R_+ + R_-)\tau + \\
 + 2R_+T) - \cos (2(R_+ + R_-)\tau + 2R_-T) - \cos (2(R_+ - R_-)\tau + \\
 \left. + 2R_+T) - \cos (2(R_+ - R_-)\tau + 2R_-T) \right]. \quad (5.27)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\tau$  — интервал времени между первым и вторым импульсами;  $T$  — между вторым и третьим; остальные обозначения те же, что и в (5.16). При наблюдении стимулированного эха ин-

тервал  $\tau$  сохраняется постоянным, а переменной является величина  $T$ . Как видно из этого выражения, кривая спада сигнала стимулированного эха (как функция  $T$ ) содержит лишь частоты  $2R_+$  и  $2R_-$  в отличие от формулы (5.16), которая содержит также частоты  $2(R_+ + R_-)$  и  $2(R_+ - R_-)$ . Это обстоятельство может оказаться весьма полезным для анализа ситуаций, когда СВЧ-импульсами возбуждается весь спектр ЭПР и кривая спада сигнала ЭСЭ в двухимпульсной методике имеет довольно сложный вид.

Используя метод расчета модуляционной кривой для частичного возбуждения спектра аналогично тому, как это было сделано для двухимпульсной методики ЭСЭ, можно рассмотреть различные варианты возбуждения переходов между энергетическими уровнями. Например, при возбуждении двух крайних компонент спектра ЭПР, соответствующих переходам  $2 \leftrightarrow 3$  и  $2 \leftrightarrow 4$ , выражение для кривой спада сигнала стимулированного эха принимает вид

$$v(2\tau + T) \sim 1 - 2A \left[ 1 - \frac{1}{2} (\cos 2R_- \tau + \cos 2R_-(T + \tau)) \right]. \quad (5.28)$$

Согласно этой формуле, глубина модуляции стимулированного эха должна зависеть от значения  $\tau$ , при котором наблюдается спад сигнала стимулированного эха как функция  $T$ . Обозначим через  $A_{\max}$  максимальное, а через  $A_{\min}$  — минимальное значение амплитуды сигнала (рис. 5.6, а). Тогда параметр

$$\chi = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{A_{\max}}$$

будет характеризовать эффективную глубину модуляции кривой спада. Максимальное значение этот параметр принимает при  $\cos 2R_- \tau = -1$ , т. е. когда интервал  $\tau$  содержит нечетное число полупериодов модуляции

$$\chi_{\max} = \frac{2A}{1 - 2A}.$$

При  $\cos 2R_- \tau = 1$  эффективная глубина модуляции минимальна:

$$\chi_{\min} = 2A.$$

Этот эффект иллюстрируется рис. 5.6, где приведены кривые спада сигнала стимулированного эха радикалов  $\text{CH}_2\text{COOH}$  в  $\gamma$ -облученном монокристалле ацетата цинка и радикала  $(\text{COOH})$   $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  в  $\gamma$ -облученном монокристалле глутаровой кислоты [2, 3]. При записи сигнала стимулированного эха непрерывно изменялся интервал  $T$ , в то время как величина интервала  $\tau$

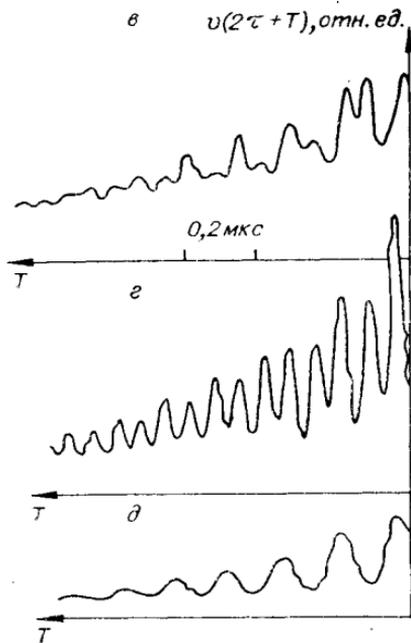
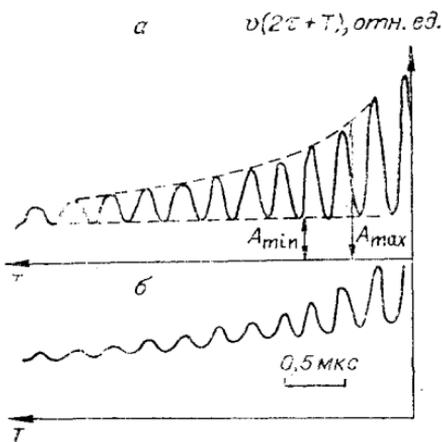


Рис. 5.6. Модуляция спада стимулированного ЭСЭ.

$\alpha, \beta$  — спад сигнала стимулированного эха радикала  $\text{CH}_2\text{COOH}$  в  $\gamma$ -облученном монокристалле ацетата цинка при разных значениях  $\tau$ ;  $\beta, \delta$  — спад сигнала стимулированного эха радикала  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)\text{CH}_2$  в  $\gamma$ -облученном монокристалле глутаровой кислоты при разных значениях  $\tau$ .

оставалась постоянной. Как видно, эффект зависимости глубины модуляции от величины  $\tau$ , предсказываемой формулой (5.28), подтверждается экспериментально. Таким образом, можно сделать важный для анализа модуляционной картины вывод, что глубину модуляции спада сигнала стимулированного эха можно изменить, варьируя интервал  $\tau$  между первым и вторым СВЧ-импульсами.

### 1.5. Модуляционные эффекты за счет СТВ с $\beta$ -протонами

Анализ модуляционных эффектов в ЭСЭ как метод определения тензора СТВ имеет то преимущество перед стационарным методом ЭПР-спектроскопии, что с помощью ЭСЭ можно измерять весьма малые расщепления спиновых уровней, которые в стационарных спектрах ЭПР не разрешаются из-за эффектов неоднородного уширения. Поэтому метод ЭСЭ оказывается особенно полезным при исследовании сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов со сравнительно далекими магнитными ядрами. Одним из таких примеров является взаимодействие неспаренного электрона свободных радикалов с  $\beta$ -протонами.

Главные значения тензора анизотропного СТВ для  $\beta$ -протонов имеют обычно значения не более  $8 \div 10$  МГц, и определение компонент этого тензора из обычных спектров ЭПР является трудной экспериментальной задачей. С помощью метода

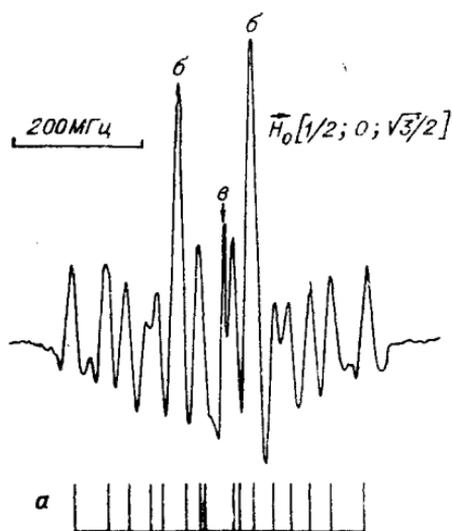


Рис. 5.7 Спектр ЭПР (вторая производная) парамагнитных частиц, стабилизированных в монокристалле глутаровой кислоты.

*a* — линии радикала  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ; *b* — линии анион-радикала глутаровой кислоты; *c* — линии  $\text{CO}_2^-$ .

ЭСЭ с гораздо большей точностью можно определить тензор анизотропного СТВ с  $\beta$ -протонами. В качестве примера применения модуляционных эффектов ЭСЭ для определения тензора анизотропного СТВ с  $\beta$ -протоном приведем результаты исследования ЭСЭ радикалов  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  в монокристаллах глутаровой кислоты,  $\gamma$ -облученных при 77К [19].

Была исследована ориентационная зависимость частоты модуляции спада сигнала стимулированного эха радикалов  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  при вращении монокристалла вокруг трех взаимно ортогональных базисных осей *a*, *b*, *c*\*.

СВЧ-импульсами возбуждались крайние компоненты спектра ЭПР (рис. 5.7), относящиеся к радикалам  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  и не перекрывающиеся со спектрами радикалов других типов. В плоскости *bc*\* изучаемые радикалы в общем случае магнитно-неэквивалентны, так что спад сигнала ЭСЭ от различных магнитно-неэквивалентных радикалов модулируется со своей частотой.

В случае, когда линии, принадлежащие магнитно-неэквивалентным радикалам, расположены близко и одновременно возбуждаются СВЧ-импульсами, огибающая спада ЭСЭ имеет сложный вид вследствие наложения двух близких частот. Для выделения этих частот был использован эффект зависимости глубины модуляции стимулированного эха от величины интервала  $\tau$  между первым и вторым импульсами. При одновременном возбуждении компонент спектра ЭПР, дающих разные частоты модуляции, можно выделить ту или иную частоту, меняя интервал  $\tau$ . На рис. 5.6, *e* — *d* приведены кривые спада сигнала стимулированного эха, записанные при различных  $\tau$ . Как видно, при произвольном  $\tau$  (рис. 5.6, *e*) кривая спада сигнала стимулированного эха может иметь сложный вид, обусловленный сложением двух частот модуляции. Варьируя  $\tau$ , можно, однако, уменьшить глубину модуляции для одной из частот. При этом вид кривой значительно упрощается. Испол-

зую этот экспериментальный прием, можно выделить ту или иную частоту модуляции (рис. 5.6, з, д).

В случае, когда вектор  $\vec{H}_0$  направлен по оси  $b$  или лежит в плоскости  $ac^*$ , положения радикалов магнитно-эквивалентны. Огибающая спада ЭСЭ в таких ориентациях модулирована одной частотой (рис. 5.8, а). Если направление вектора  $\vec{H}_0$  составляет небольшой угол с осью  $b$  или плоскостью  $ac^*$ , то разность частот модуляции мала. В этих ориентациях наблюдаются характерные биения (рис. 5.8, б). Добиваясь исчезновения биений путем небольшого изменения ориентации монокристалла, можно весьма точно определить направления осей  $a, b, c^*$ . Результаты измерения частот модуляции при различных ориентациях монокристалла приведены на рис. 5.8, в.

Обратимся теперь к анализу полученных результатов. Информация о структуре радикала и его положении в кристаллической решетке, получаемая методом ЭСЭ, так же как и в случае метода ЭПР, содержится в тензоре СТВ. Поэтому основной задачей структурного исследования ориентированных свободных радикалов является определение элементов тензора СТВ. Используя формулу (5.25), определим тензор  $C^-$  в системе координат  $a, b, c^*$  по угловой зависимости частоты модуляции  $2R_-$ , приведенной на рис. 5.8, в)

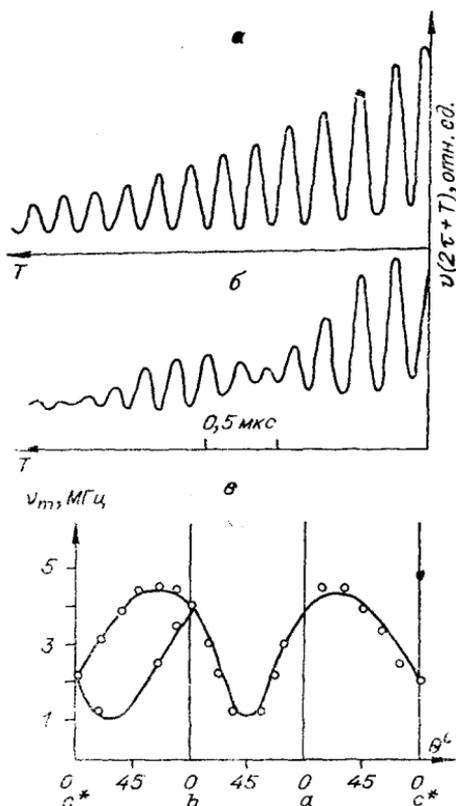


Рис. 5.8. Спад сигнала стимулированного эха радикала  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  при разных ориентациях монокристалла глутаровой кислоты.

$a - \vec{H}_0 \parallel b$ ;  $b -$  угол между  $\vec{H}_0$  и осью  $b$  составляет  $3^\circ$ ;  $\theta -$  угловая зависимость частоты модуляции.

$$C^- = 4 \begin{vmatrix} 16 & \pm 14,6 & 6,3 \\ \pm 14,6 & 16 & \pm 7,8 \\ \pm 6,3 & \pm 7,8 & 4,4 \end{vmatrix} (\text{МГц})^2 \quad (5.29)$$

Относительные знаки недиагональных компонент тензора были определены из анализа частот модуляции в ориентации  $\vec{H}_0 \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$ . Частоты модуляции, относящиеся к двум типам магнитно-неэквивалентных радикалов, в этой ориентации оказались равными 5,6 и 1,8 МГц. Тензор  $C$ -(5.29) позволяет получить эти значения и, следовательно, значения частот в любой произвольной ориентации, если знаки недиагональных элементов выбрать так, как сделано в (5.29). Диагонализируя тензор (5.29), получаем главные значения тензора  $C$ - и направляющие косинусы главных осей 1, 2, 3 (табл. 5.1).

Для главных значений тензора  $T$  имеем, согласно (5.26),

$$\begin{aligned} T_{11} &= 28 \pm 3,4 \\ T_{22} &= 28 \pm 11,6 \quad (\text{МГц}) \\ T_{33} &= 28 \pm 1 \end{aligned} \quad (5.30)$$

В спектрах ЭПР радикала  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  компоненты, принадлежащие внутреннему и внешнему дублетам, не разрешаются, так как расщепление между ними, равное частоте модуляции, не превышает 4 МГц (см. рис. 5.8, в), в то время как ширина линий ЭПР составляет 10—15 МГц. Кроме того, задача усложняется вследствие перекрывания спектров ЭПР магнитно-неэквивалентных радикалов. В результате обосновать выбор знаков в (5.30) из анализа интенсивностей компонент спектра ЭПР в этом конкретном случае не представляется возможным. Можно, однако, уменьшить число возможных вариантов выбора знаков путем сравнения главных значений тензора диполь-дипольного взаимодействия с теоретическими, полученными Жидомировым и Счастливым для СТВ с  $\beta$ -протоном [22]. В работе [22] было показано, что наибольшее главное значение тензора диполь-дипольного взаимодействия с  $\beta$ -

протоном положительно, а два других — отрицательны. С другой стороны, константа изотропного СТВ с  $\beta$ -протоном положительна [22]. Учитывая это, можно отбросить ряд вариантов комбинаций знаков в (5.30) (четыре из восьми возможных). Оставшиеся варианты (I—IV) дают, как видно из табл. 5.2, довольно близкие значения константы

Таблица 5.1

Главные значения тензора  $C$ - и направляющие косинусы главных осей для радикала



Главные значения тензора, МГц <sup>2</sup>	Направляющие косинусы осей 1, 2, 3, относительно $a, b, c^*$
$C_{11}^- = 9,4$	$(-0,68; \pm 0,37; +0,62)$
$C_{22}^- = 135,2$	$(-0,67; +0,69; +0,31)$
$C_{33}^- = 1$	$(-0,74; \pm 0,43; +0,51)$

Возможные варианты значений компонент тензора СТВ с  $\beta$ -про-  
тоном в радикале  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$

№ ва- рианта	Главные значения тензора СТВ, МГц	Изотроп- ная часть тензора, МГц	Анизот- рольные элементы, МГц
I	$T_{11}=28+3,1=31,1$ $T_{22}=28+11,6=39,6$ $T_{33}=28+1=29$	33,2	-2,15 +6,40 -4,25
II	$T_{11}=28+3,1=31,1$ $T_{22}=28+11,6=39,6$ $T_{33}=28-1=27$	32,6	-1,65 +7,30 -5,65
III	$T_{11}=28-3,1=24,9$ $T_{22}=28+11,6=39,6$ $T_{33}=28+1=29$	31,2	-6,20 +8,40 -2,20
IV	$T_{11}=28-3,1=24,9$ $T_{22}=28+11,6=39,6$ $T_{33}=28-1=27$	30,5	-5,60 +9,10 -3,50

изотропного СТВ. Наибольшее главное значение тензора диполь-дипольного взаимодействия во всех вариантах относится к оси 2. Несмотря на эту неоднозначность в выборе главных значений тензора СТВ, полученной информации оказывается достаточно для определения ориентации радикала в кристаллической решетке, так как для этого достаточно знать направление главных осей тензора СТВ.

Вследствие малой анизотропии сверхтонкого расщепления на  $\beta$ -протонах компоненты тензора по спектрам ЭПР обычно определяются с невысокой точностью ( $\sim 25-30\%$ ). Определение тензора СТВ из данных по ориентационной зависимости частоты модуляции приводит к значительно более точным результатам. Оценки показывают, что точность экспериментов по ЭСЭ составляет  $\sim 5\%$ .

### 1.6. Модуляция ЭСЭ, обусловленная магнитными ядрами матрицы

Изучение сверхтонких взаимодействий парамагнитных частиц с магнитными ядрами окружающих молекул в твердой матрице позволяет получать информацию о взаимодействиях такой частицы с соседними молекулами и о геометрии окруже-

ния и поэтому представляет интерес для структурной химии. В силу малости таких СТВ их обнаружение и количественное исследование сталкивается с рядом трудностей. В спектрах ЭПР они могут проявляться двояким образом. Если изотропные СТВ с магнитными ядрами соседних молекул сравнительно велики по отношению к анизотропным (в противном случае будет наблюдаться только анизотропно-уширенный контур линии ЭПР) и эффективно взаимодействующие магнитные ядра «эквивалентны» с точки зрения СТВ или же таких ядер мало, то в этих случаях можно надеяться обнаружить сверхтонкую структуру линий ЭПР. Сверхтонкая структура такого типа наблюдалась, например, в спектрах ЭПР атомарного водорода, стабилизированного в монокристалле  $\text{CaF}_2$  [23] и в ксеноновой матрице [24] при температуре жидкого гелия.

Другая возможность изучения СТВ с ядрами матрицы заключается в наблюдении запрещенных переходов, связанных с одновременной переориентацией электронного и ядерного спинов. При условии, что СТВ мало по сравнению с энергией взаимодействия ядерного магнитного момента с внешним полем  $H_0$ , каждая компонента основного спектра ЭПР имеет, например, в случае спина ядер  $I = 1/2$  две сателлитные линии, отстоящие от нее приблизительно на величину, соответствующую частоте ядерного магнитного резонанса в поле  $H_0$ . Преимуществом такого метода наблюдения является то, что сателлитные линии от различным образом расположенных ядер находятся (с небольшим разбросом порядка разницы в величинах СТВ) в одной области спектра и, следовательно, не требуются эквивалентности магнитных ядер или малого их числа. Недостаток же связан с относительно малой интенсивностью таких переходов. Последнее отчасти компенсируется тем обстоятельством, что интенсивности сателлитных переходов от различных ядер складываются. Такие сателлитные линии от СТВ с протонами соседних молекул наблюдались в спектрах ЭПР атомов Н, стабилизированных: при 77К в матрице  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  [25], и в спектрах ЭПР некоторых  $\gamma$ -облученных монокристаллов [26,27].

Наблюдение сателлитных линий представляет большой интерес, однако возможности обычной методики ЭПР в этом отношении сильно ограничены. Как правило, в случае свободных радикалов в твердых матрицах анизотропное уширение «главных» компонент спектра ЭПР, обусловленное анизотропным СТВ с ядрами радикалов, либо вообще перекрывает область сателлитных линий, либо сильно увеличивает ширину последних, уменьшая соответственно их эффективную интенсивность и снижая чувствительность метода. Такая ситуация типична для поликристаллических и стеклообразных матриц и даже для ряда монокристаллов. Сателлитные линии в спектре ЭПР атомов Н в стеклообразной при 77К системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются лишь в силу того, что атомы Н представля-

ют уникальный случай очень малой анизотропии СТВ со «своим» ядром.

От указанной выше трудности в принципе свободен метод ЭСЭ. Анизотропные СТВ парамагнитной частицы с магнитными ядрами матрицы могут приводить к модуляции спада сигнала ЭСЭ. Частота и амплитуда такой модуляции связаны определенным образом с взаимодействиями спина ядра с неспаренным электроном и внешним магнитным полем  $H_0$ . В рассматриваемом случае малого СТВ, когда  $|T_{ik}| \ll \omega_I$ , в соответствии с (5.16) частоты модуляции для системы с одним ядром  $I = 1/2$  равны

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 2R_+ \approx \omega_I + \frac{1}{2} T_{zz}; \\ \omega'_1 &= 2R_- \approx \omega_I - \frac{1}{2} T_{zz}; \\ \omega_2 &= 2R_+ + 2R_- \approx 2\omega_I; \\ \omega_3 &= 2R_+ - 2R_- \approx T_{zz}.\end{aligned}\tag{5.31}$$

Разлагая по малому параметру  $T_{ik}/\omega_I$  выражение (5.16) для амплитуды первичного эха, получаем следующий результат, описывающий модуляцию спада сигнала спинового эха:

$$\begin{aligned}v(2\tau) \simeq 1 - \frac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{2\omega_I^2} \left( 1 - 2 \cos \frac{T_{zz}}{2} \tau \cdot \cos \omega_I \tau + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \cos 2\omega_I \tau + \frac{1}{2} \cos T_{zz} \tau \right).\end{aligned}\tag{5.32}$$

Обычно появление спутных линий в спектрах ЭПР обусловлено СТВ с рядом магнитных ядер ближайшего окружения. Учитывая это, следует просуммировать вклады различных ядер в модуляцию ЭСЭ. В результате, используя (5.20) и (5.32), имеем

$$\begin{aligned}v(2\tau) \simeq 1 - \frac{1}{2} \sum_k \frac{T_{kzx}^2 + T_{kzy}^2}{\omega_{kI}^2} \left( 1 - 2 \cos \frac{T_{kzz}}{2} \tau \times \right. \\ \left. \times \cos \omega_{kI} \tau + \frac{1}{2} \cos 2\omega_{kI} \tau + \frac{1}{2} \cos T_{kzz} \tau \right).\end{aligned}\tag{5.33}$$

В поликристаллических и аморфных образцах из-за эффектов усреднения по всевозможным ориентациям парамагнитной частицы величины  $\sum \cos T_{kzz} \tau$  и  $\sum \cos \frac{T_{kzz}}{2} \tau$  будут уменьшаться с ростом интервала  $\tau$  между возбуждающими СВЧ-импульсами. Характерное время  $\tau_m$  уменьшения среднего значения  $\cos T_{zz} \tau$  в  $e$  раз определяется разбросом частот  $T_{zz}$ . Его можно оценить так:

$$\tau_m \sim \{ \langle T_{zz}^2 \rangle - (\langle T_{zz} \rangle)^2 \}^{-1/2},\tag{5.34}$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение СТВ по всевозможным ориентациям парамагнитного центра.

Если рассматривать анизотропное СТВ в приближении точечных диполей, то из (5.34) получаем ( $r$  — расстояние между диполями)

$$\tau_m \sim \frac{\hbar r^3}{2g_e g_n \beta_e \beta_n},$$

что в случае взаимодействия с ядрами атомов водорода дает следующую оценку:  $\tau_m \sim 10^{-6}$  с при  $r \approx 10 \text{ \AA}$ .

В результате усреднения величин  $\cos \frac{T_{zz}}{2} \tau$  глубина гармоники модуляции с частотой  $\omega_I$ , равная

$$A = \frac{2}{\omega_I^2} \left\langle (T_{zx}^2 + T_{zy}^2) \cos \frac{T_{zz}}{2} \tau \right\rangle, \quad (5.35)$$

с ростом интервала времени  $\tau$  будет уменьшаться. Следует ожидать, что при малых временах  $\tau < \tau_m$  в эксперименте будет проявляться модуляция с частотой  $\omega_I$ , а модуляция на частоте  $2\omega_I$ , амплитуда которой в 4 раза меньше, не будет себя обнаруживать. Но с увеличением  $\tau$ , когда  $\tau > \tau_m$ , амплитуда гармоники с частотой  $\omega_I$  убывает, и поэтому должна наблюдаться гармоника с частотой  $2\omega_I$ , амплитуда которой сохраняется с ростом  $\tau$ .

Таким образом, в случае малого СТВ при сравнительно малых временах  $\tau < \tau_m$  и больших временах  $\tau > \tau_m$  следует ожидать весьма простой модуляции в условиях полного возбуждения спектра ЭПР. Суммируя эти результаты, получаем

$$v(2\tau) \sim 1 + \sum_k \frac{T_{kzx}^2 + T_{kzy}^2}{\omega_I^2} \cos \omega_I \tau \quad \text{при } \tau < \tau_m; \quad (5.36)$$

$$v(2\tau) \sim 1 - \sum_k \frac{T_{kzx}^2 + T_{kzy}^2}{4\omega_I^2} \cos 2\omega_I \tau \quad \text{при } \tau > \tau_m.$$

Обсуждаемый эффект затухания модуляции кривой спада сигнала ЭСЭ наблюдался в ряде экспериментов [2, 3]. Этот эффект можно наблюдать, например, в случае семихинонного радикала



в замороженном щелочном растворе в NaOD (рис. 5.9, а). Особенно заметно проявляется затухание модуляции при изучении стимулированного ЭСЭ, когда время релаксационного спа-

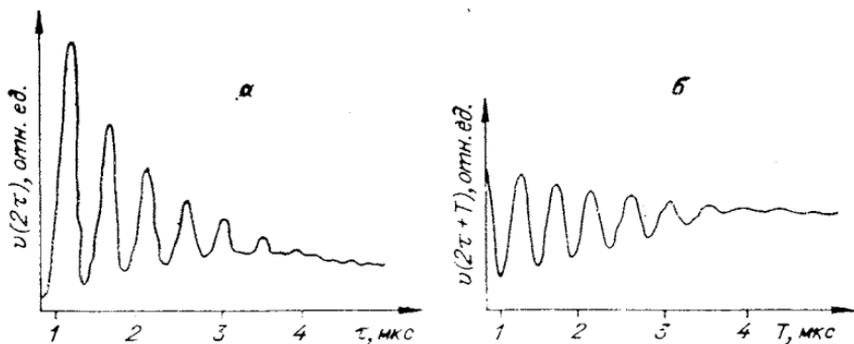


Рис. 5.9. Спад сигнала ЭСЭ семихионных радикалов.  
 а — первичное ЭСЭ; б — стимулированное ЭСЭ.

да сигнала эха значительно больше, чем в случае сигнала первичного эха (рис. 5.9, б). Как видно из рис. 5.9, а, глубина модуляции уменьшается с увеличением интервала времени  $\tau$ , и при  $\tau \cong 3,7$  мкс эта модуляция практически исчезает. Остается лишь модуляция весьма малой амплитуды с удвоенной ларморовской частотой ядер дейтерия ( $\sim 4$  МГц).

Аппроксимируя СТВ парамагнитной частицы и магнитного ядра взаимодействием двух точечных диполей и проводя усреднение (5.36) по углам, получим следующее выражение для амплитуды сигнала ЭСЭ в поликристаллах и стеклах:

$$v(2\tau) \sim 1 + \frac{6}{5} \frac{g_e^2 \beta_e^2}{H_0^2} \left\langle \sum \frac{1}{r_k^6} \right\rangle \cos \omega_I \tau \quad \text{при } \tau < \tau_M; \quad (5.37)$$

$$v(2\tau) \sim 1 - \frac{3}{10} \frac{g_e^2 \beta_e^2}{H_0^2} \left\langle \sum \frac{1}{r_k^6} \right\rangle \cos 2\omega_I \tau \quad \text{при } \tau > \tau_M.$$

Полученные выше результаты по модуляции ЭСЭ можно обобщить на случай взаимодействия парамагнитных центров с магнитными ядрами матрицы с  $I > 1/2$ .

Расчет модуляции ЭСЭ для произвольного спина магнитного ядра матрицы и полном возбуждении всего спектра ЭПР дает результат [4]

$$v(2\tau) \sim 1 - \frac{1}{3} I(I+1) \frac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{\omega_I^2} \left( 2 - 4 \cos \frac{T_{zz}}{2} \tau \times \right. \\ \left. \times \cos \omega_I \tau + \cos 2\omega_I \tau + \cos T_{zz} \tau \right). \quad (5.38)$$

Отсюда для поликристаллических и стеклообразных образцов получаем следующее выражение для модуляции спада сигнала первичного ЭСЭ, обусловленного СТВ с магнитными ядрами

матрицы со спином  $I$ , при полном возбуждении спектра ЭПР импульсами:

$$v(2\tau) \sim 1 + \frac{8}{5} \frac{I(I+1) g_e^2 \beta_e^2}{H_0^2} \left\langle \sum_k \frac{1}{r_k^6} \right\rangle \cos \omega_I \tau \quad \text{при } \tau < \tau_M; \quad (5.39)$$

$$v(2\tau) \sim 1 - \frac{2}{5} \frac{I(I+1) g_e^2 \beta_e^2}{H_0^2} \left\langle \sum_k \frac{1}{r_k^6} \right\rangle \cos 2\omega_I \tau \quad \text{при } \tau > \tau_M.$$

Измеренная в эксперименте глубина модуляции ЭСЭ позволяет определить среднее эффективное расстояние от парамагнитного центра до магнитных ядер матрицы

$$r_{\text{эфф}} = \left[ \left\langle \sum_{k=1}^n \frac{1}{r_k^6} \right\rangle \right]^{-1/6}. \quad (5.40)$$

Данные об эффективном расстоянии  $r_{\text{эфф}}$  были получены для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в замороженных водных растворах серной кислоты [28] и для ряда свободных радикалов в облученных полимерах [29]. Отметим, что при определении  $r_{\text{эфф}}$  из данных по глубине модуляции ЭСЭ необходимо убедиться в том, что анизотропное СТВ достаточно мало и действительно реализуется случай, когда  $|T_{ik}| \ll \omega_I$  или  $\frac{g_e \beta_e}{r^3} \ll H_0$ . В экспериментах по ЭСЭ, которые проводятся в настоящее время в полях  $\sim 3000$  Э (в трехсантиметровом диапазоне СВЧ), к сожалению, чаще выполняется более слабое условие,  $\frac{g_e \beta_e}{r^3} < H_0$ . Поэтому частота модуляции может не совпадать точно с ларморовской частотой ядер, а величины  $r_{\text{эфф}}$ , определенные из данных по глубине модуляции ЭСЭ (5.39), могут быть завышены.

Величина  $r_{\text{эфф}}$  является некоторой интегральной характеристикой структуры места стабилизации парамагнитного центра в твердой матрице. Она определяется как числом магнитных ядер, так и расстоянием до них. Поэтому для извлечения достаточно полной, детальной информации о структуре ближайшего окружения парамагнитного центра необходим тщательный анализ всей кривой спада сигнала ЭСЭ с привлечением данных из стационарной ЭПР-спектроскопии. Ценные сведения о структуре ближайшего окружения парамагнитного центра можно получить также, если изучить изменения модуляционной картины ЭСЭ при варьировании изотопного состава ядер в матрице. Подробнее этот вопрос будет обсужден в гл. 6 § 7.

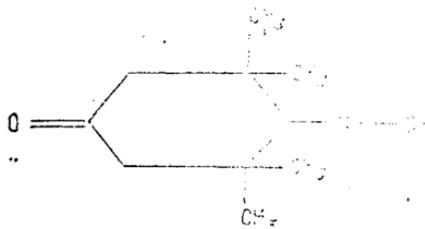
Для оценок эффективного радиуса  $r_{\text{эфф}}$  на основании измерений глубины модуляции ЭСЭ желательно добиваться полного возбуждения импульсами всего спектра ЭПР. При частич-

ном возбуждении спектра зависимость глубины модуляции отдельных гармоник от амплитуды СВЧ-импульсов осложняет анализ экспериментальных данных. Условие полного возбуждения спектра в рассматриваемом сателлитном случае можно сформулировать так. Обычно в экспериментах по ЭСЭ продолжительность СВЧ-импульсов  $t_n \approx 4 \cdot 10^{-8}$  с. Для магнитных ядер матрицы с ларморовской частотой  $\omega_I \leq 1/t_n \approx 2,5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup> при всех значениях амплитуды СВЧ-импульсов осуществляется полное возбуждение всего спектра ЭПР, и глубина модуляции ЭСЭ описывается соотношениями (5.35) — (5.39). Если же  $\omega_I > 2,5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>, то при сравнительно малых значениях амплитуды СВЧ-поля, когда  $\omega_1 < \omega_I$ , происходит частичное возбуждение спектра, и глубина модуляции должна уменьшаться пропорционально  $\omega_1^2/\omega_I^2$ .

Модуляционные эффекты, связанные с возбуждением сателлитных линий, были исследованы в самых различных системах: в  $\gamma$ -облученных аморфных и поликристаллических веществах, в замороженных растворах стабильных радикалов [2, 3]. Приведем несколько примеров исследования методом ЭСЭ весьма слабых СТВ радикалов с магнитными ядрами молекул матрицы.

В предыдущих параграфах (1.3 и 1.5) были приведены данные по модуляции ЭСЭ радикалов, стабилизированных в монокристаллах малоновой и глутаровой кислот. В этих системах наблюдалась модуляция ЭСЭ, обусловленная СТВ с  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонами. Вследствие сильной ориентационной зависимости такого типа модуляционные эффекты не наблюдаются при переходе к поликристаллическим и аморфным облученным образцам малоновой и глутаровой кислот. Однако при этом обнаруживается модуляционная картина с частотой модуляции, равной ларморовской частоте протонов окружающих молекул 14 МГц в поле  $H_0 = 3300$  Э.

В качестве другого примера можно привести результаты экспериментов с замороженными растворами стабильных радикалов иминоксильного типа, имеющих структуру



Исследовали растворы такого радикала в метиловом и дейтерометиловом спиртах. Неспаренный электрон этого радикала взаимодействует с ядром азота  $N^{14}$ , в результате чего спектр

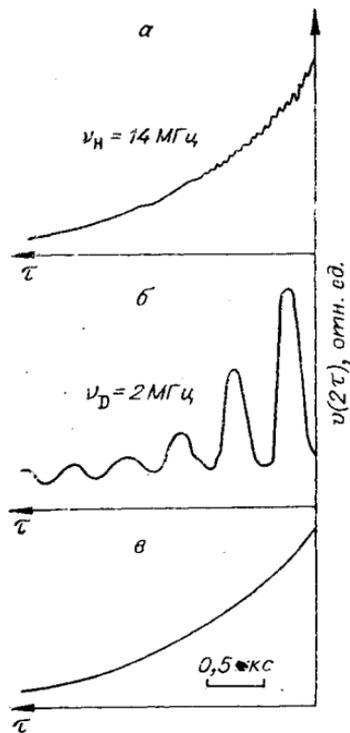


Рис. 5.10. Спад сигнала ЭСЭ трифенилметильных радикалов.

*a* — раствор в толуоле,  $T = 77\text{K}$ ; *b* — раствор в дейтерированном толуоле,  $T = 77\text{K}$ , *в* — жидкий раствор,  $T = 300\text{K}$ .

ЭПР радикала представляет собой триплет с расщеплением между компонентами, равным 42 МГц. В спиновом эхе радикала наблюдается, однако, модуляция с частотой 14 МГц в случае раствора в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\sim 2\text{МГц}$  в растворе  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ларморовская частота дейтериев в поле  $H_0 = 3300\text{ Э}$  равна  $\sim 2\text{ МГц}$ .

Аналогичные результаты были получены в экспериментах с замороженными при 77K растворами трифенилметильных радикалов  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в толуоле. На рис. 5.10 приведены кривые спада сигнала первичного ЭСЭ трифенилметильных радикалов в толуоле и дейтерированном толуоле. Наблюдаемая зависимость формы кривой спада ЭСЭ от свойств матрицы указывает на то, что причиной модуляционных эффектов является слабое анизотропное СТВ свободного радикала с магнитными ядрами окружающих молекул. Этот вывод подтверждается также тем, что в размороженных жидких образцах, где анизотропное СТВ усредняется вследствие быстрого хаотического движения молекул, модуляционные эффекты такого типа в

спиновом эхе отсутствуют. В этом случае наблюдается «гладкий» спад сигнала спинового эха (рис. 5.10, *в*). Оказалось также, что модуляционные эффекты отсутствуют и в том случае, когда вблизи неспаренного электрона в матрице не содержатся магнитные ядра. Примером такой системы является атомарный водород, стабилизированный в  $\gamma$ -облученном при 77K плавленном кварце. (Естественное содержание магнитных изотопов:  $\text{Si}^{29} - 4,7\%$ ;  $\text{O}^{17} - 3,7 \cdot 10^{-2}\%$ .)

Для атомарного водорода, стабилизирующегося в  $\gamma$ -облученном при 77K растворе серной кислоты, спутанные линии непосредственно наблюдаются в спектре ЭПР. Поэтому исследование модуляционных эффектов в ЭСЭ в этой системе представляет особенно большой интерес. Было исследовано ЭСЭ 8 М растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{SO}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$  [28]. Измерения проводили по двухимпульсной методике. В ЭСЭ атомов H наблюдается модуляция спада сигнала эха с частотой 14 МГц в поле  $H_0 = 3550\text{ Э}$  (рис. 5.11, *a*), что соответствует спутанному расщеплению в спектре ЭПР. В дейтерозамещенной сис-

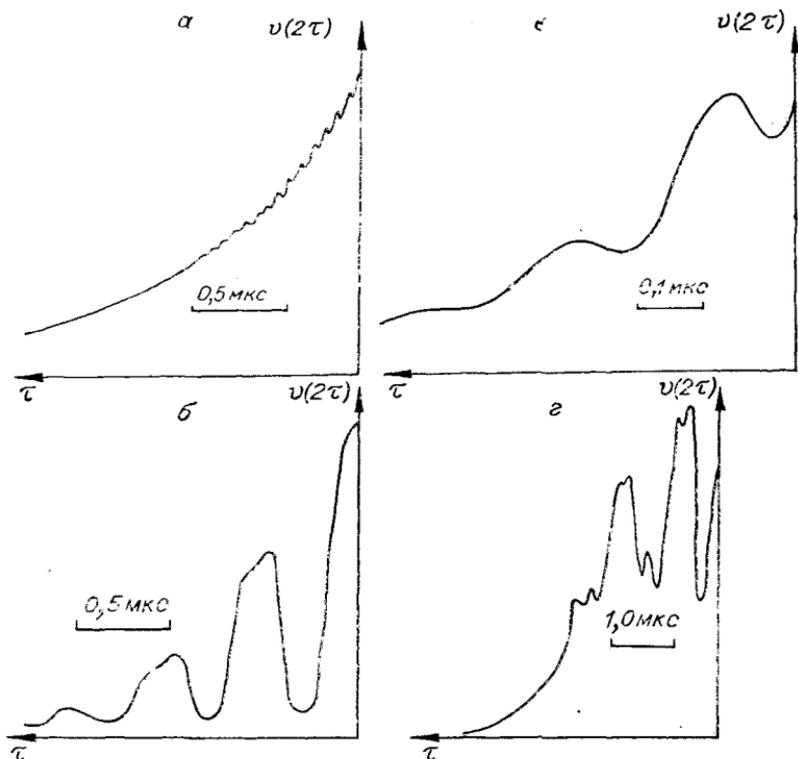


Рис. 5.11. Спад сигнала первичного ЭСД.

а — атомов Н в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; б — атомов Н в системе  $\text{D}_2\text{SO}_4 + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 в — радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  в цеолите NaA; г — радикалов ДФПГ в метиловом спирте,  $T = 77\text{K}$ .

теме  $\text{D}_2\text{SO}_4 + \text{D}_2\text{O}$  при  $\gamma$ -облучении стабилизируются атомы D. Сателлитные линии, обусловленные взаимодействием с дейтеронами, в этом случае отстоят от главных компонент на величину  $\approx 2$  МГц. В стационарном спектре ЭПР это расщепление не наблюдается вследствие малой интенсивности сателлитов и большой ширины линий. В то же время спад сигнала ЭСД атомов дейтерия модулирован с частотой 2 МГц (см. рис. 5.11). Как видно, глубина модуляции в случае СТВ с протоном невелика, что затрудняет обработку экспериментальных данных. Это объясняется, в частности, тем, что величина сателлитного расщепления в этом случае близка к ширине возбуждающих импульсов, что приводит лишь к частичному возбуждению линий ЭПР. При взаимодействии с атомами дейтерия глубина модуляции увеличивается за счет полного возбуждения сателлитных линий, так как сателлитное расщепление составляет  $\sim 2$  МГц. Кроме того, амплитуда модуляции увеличивается при переходе от  $I = 1/2$  к спину  $I = 1$  в соответствии с форму-

лой (5.38). Еще одна причина того, что глубина модуляции в случае взаимодействия с ядрами водорода сравнительно мала, связана с уменьшением характерного времени  $\tau_m$  при переходе от дейтерийсодержащей матрицы к водородсодержащей, так как гиромагнитное отношение для протона в 6,5 раза больше, чем для дейтерона.

Эти результаты показывают, что исследование структуры ближайшего окружения парамагнитного центра удобнее проводить в случае матриц, в которых атомы водорода замещены га дейтерий.

При возбуждении спутниковых линий отгибающая спада сигнала ЭСЭ модулируется с частотой, равной ларморовской частоте ядер. Поэтому исследование модуляционных эффектов в ЭСЭ открывает путь идентификации магнитных ядер в окружении парамагнитного центра. Рассмотрим примеры наблюдения модуляционной картины ЭСЭ, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ядрами  $Al^{27}$ ,  $F^{19}$ ,  $N^{14}$  [2—4].

**Радикалы  $SN_2OH$  в  $\gamma$ -облученном цеолите NaA.** В спиновом эхе радикалов  $SN_2OH$ , стабилизированных при 77K в  $\gamma$ -облученном цеолите NaA [30], содержащем адсорбированные молекулы метилового спирта, наблюдается модуляция, частота которой, равная 3,8 МГц, близка к резонансной частоте в поле  $H_0 = 3300$  Э ядер  $Na^{23}$  и  $Al^{27}$ , входящих в кристаллическую решетку цеолита. На рис. 5.11, в приведена кривая спада, сигнала ЭСЭ радикалов  $SN_2OH$ . Опыты, проведенные с цеолитом CaA, в котором примерно 80% ионов натрия замещены на ионы кальция, показали, что глубина модуляции при этом остается прежней, хотя ядра кальция немагнитны. Таким образом, основной вклад в глубину модуляции дают ядра  $Al^{27}$ .

**Раствор стабильного радикала ДФПГ.** Модуляционные эффекты в ЭСЭ хаотически ориентированных свободных радикалов могут возникнуть и в результате анизотропного СТВ с магнитными ядрами атомов, содержащихся в самом радикале, если константы этого взаимодействия малы. Так, при исследовании ЭСЭ замороженных растворов стабильного радикала ДФПГ в метиловом спирте наблюдается модуляция спада сигнала эха с частотой 1 МГц (рис. 5.11, г), что соответствует ларморовской частоте ядер  $N^{14}$  в магнитном поле 3300 Э. Это позволяет предположить, что модуляционные эффекты возникают в результате слабого анизотропного СТВ с ближайшими ядрами атомов азота, входящими в пикрильное кольцо ДФПГ.

**Радикалы перекисного типа в облученном политетрафторэтилене.** Известно, что в  $\gamma$ -облученном политетрафторэтилене стабилизируются радикалы перекисного типа  $R - O - O$  [31]. В спиновом эхе перекисных радикалов наблюдается модуляция, обусловленная слабым СТВ с ядрами  $F^{19}$ . Частота моду-

ляции, равная 13,5 МГц, соответствует частоте ядерного магнитного резонанса ядер  $F^{19}$  в поле  $H_0 = 3300$  Э.

Таким образом, из анализа модуляционной картины ЭСЭ можно извлечь информацию о слабом СТВ парамагнитных центров с магнитными ядрами матрицы. Измерение частот модуляции дает возможность установить наличие тех или иных магнитных ядер в ближайшем окружении парамагнитной частицы. Из данных по глубине модуляции, а также по затуханию модуляции можно найти эффективное расстояние от парамагнитного центра до магнитных ядер матрицы и, следовательно, получить сведения о структурных параметрах ближайшего окружения парамагнитного центра в твердом теле.

## § 2. ИЗУЧЕНИЕ БИРАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЭСЭ

Химические и физические свойства бирадикалов и радикальных пар в настоящее время широко исследуются с помощью стационарного метода ЭПР [32, 33]. Обнаружение и исследование свойств радикальных пар в облученных веществах позволили получить новые данные о механизме радиационно-химических и фотохимических реакций [34, 35]. Такие системы представляют собой удобные объекты для моделирования элементарного акта химических реакций в твердой фазе. Метод ЭСЭ, согласно результатам, изложенным в предыдущих разделах, обладает рядом преимуществ перед стационарной методикой ЭПР, особенно при изучении слабых магнитных взаимодействий при неоднородном уширении спектров. Принципиальная возможность применения метода ЭСЭ для изучения радикальных пар и бирадикалов основана на том, что обменное и спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие между неспаренными электронами вызывает модуляцию огибающей спада сигнала ЭСЭ.

### 2.1. Расчет модуляции огибающей спада сигналов ЭСЭ

Два спина, между которыми имеется диполь-дипольное или обменное взаимодействие, описываются следующим спин-гамильтонианом (с учетом только секулярной части гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия):

$$\hat{H} = \hbar \{ \omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z} + A \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + B (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y}) \}, \quad (5.44)$$

где  $\hat{S}_{1n}$ ,  $\hat{S}_{2n}$  — операторы проекций спинов на оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ортогональной системы координат;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты ларморовской прецессии спинов 1,2 во внешнем магнитном поле  $H_0$ .

Для системы с гамильтонианом (5.41) модуляция спада сигналов ЭСЭ, возникающая после действия двух СВЧ-импульсов, осуществляющих повороты спинов на углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , имеет вид [4]

$$v(2\tau) \sim \left\{ \sin \theta_1 \left\{ \sin^2 \theta_2 \left[ \frac{R^2 + B^2}{4R^2} + \frac{\Delta\omega^2}{4R^2} \cos R\tau - \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{R-B}{8R} \cos(A+R)\tau - \frac{R+B}{8R} \cos(A-R)\tau \right] + \sin^2 \frac{\theta_2}{2} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{\Delta\omega^2}{R^2} \cos A\tau + \frac{B^2}{R^2} \cos A\tau \cdot \cos R\tau + \frac{B}{R} \sin A\tau \cdot \sin R\tau \right] \right\}; \\ \Delta\omega = \omega_1 - \omega_2; \quad R^2 = B^2 + \Delta\omega^2. \quad (5.42)$$

При диполь-дипольном взаимодействии между неспаренными электронами

$$A = -2B = \frac{g_e^2 \beta_e^2}{\hbar r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (5.43)$$

где  $r$  — расстояние между электронами;  $\theta$  — угол между  $\vec{r}$  и  $\vec{H}_0$ . Формула (5.42) значительно упрощается для пары резонансных спинов с  $\Delta\omega = 0$ .

$$v(2\tau) \sim \left| \sin \theta_1 \cdot \sin^2 \frac{\theta_2}{2} \left( 2 \cos^2 \frac{\theta_2}{2} - \cos \theta_2 \cdot \cos(A-B)\tau \right) \right|. \quad (5.44)$$

Если существенно только обменное взаимодействие между электронами, то  $A = B = J$ . В этом случае форма модуляции спада сигналов ЭСЭ также принимает простой вид в двух предельных ситуациях:

$$v(2\tau) \sim \left| \cos^2 \frac{\theta_2}{2} + \sin^2 \frac{\theta_2}{2} \cdot \cos J\tau \right|, \quad \text{когда } J \ll \Delta\omega; \quad (5.45)$$

$$v(2\tau) \sim \left| 2 \cos^2 \frac{\theta_2}{2} - \cos \theta_2 \cdot \cos \frac{\Delta\omega^2}{2J} \tau \right|, \quad \text{когда } J \gg \Delta\omega. \quad (5.46)$$

Как следует из (5.42) и (5.44), модуляционные эффекты, вызванные обменным взаимодействием, наблюдаются только тогда, когда взаимодействующие магнитные моменты имеют различные частоты ларморовской прецессии во внешнем магнитном поле  $H_0$ , т. е.  $\Delta\omega \neq 0$ . В случае двух одинаковых свободных радикалов различие в ларморовских частотах может быть вызвано, например, локальными полями, создаваемыми ядерными спинами, если времена спин-решеточной релаксации ядерных спинов заметно больше времени спада сигналов ЭСЭ. Вообще говоря, различие в ларморовских частотах может быть обусловлено и другими причинами, например анизотропией  $g$ -фактора электрона.

## 2.2. Экспериментальные данные

Удобным объектом для изучения модуляционных эффектов, вызванных диполь-дипольным взаимодействием между свободными радикалами, являются радикалы  $\text{SO}_4^-$ , образующиеся в монокристалле персульфата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , облученном ультрафиолетовым светом. В работе [36] было установлено, что радикалы  $\text{SO}_4^-$  стабилизируются в персульфате калия парами с расстоянием между неспаренными электронами  $15,8\text{\AA}$ . Эксперименты по ЭСЭ были проведены в следующих условиях [37]. Монокристалл облучался в течение нескольких часов полным светом ртутной лампы ДРШ-500 при 77К. Затем кварцевая ампула с помещенным в нее монокристаллом переносилась в резонатор, где ее можно было вращать вокруг оси, перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ . Ось вращения монокристалла совпадала с осью  $a$ , выбранной в [36].

Изучение модуляционных эффектов проводилось по двухимпульсной методике. Амплитуды и длительности СВЧ-импульсов были выбраны одинаковыми. Спад сигнала ЭСЭ измерялся для различных ориентаций монокристалла. Все измерения проводились при 77К.

Спектр ЭПР облученного монокристалла персульфата калия представляет собой триплет (рис. 5.12, *a*). Расщепление между внешними компонентами (в единицах частоты) равно

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} \frac{g_e^2 \beta_e^2}{\hbar r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta). \quad (5.47)$$

Следовательно, внешние компоненты триплета относятся к радикальным пе-

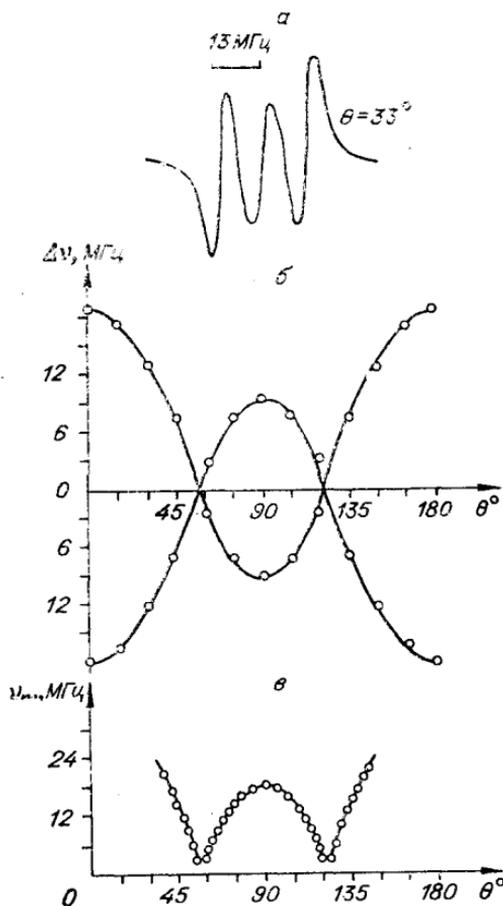


Рис. 5.12. Первая производная спектра ЭПР УФ-облученного монокристалла  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (*a*). Зависимость расщепления  $\Delta\nu$  (*b*) и частоты модуляции спада сигнала ЭСЭ (*v*) от угла  $\theta$ .

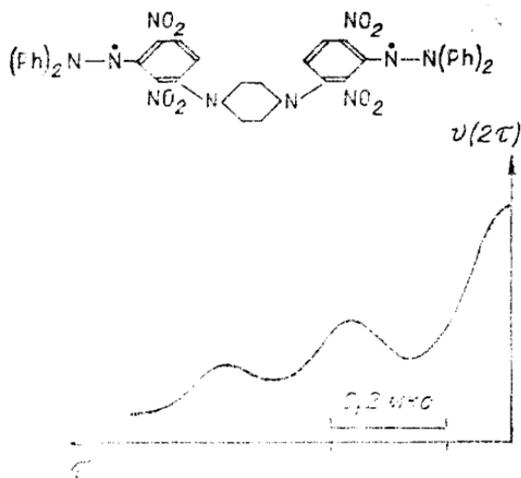


Рис. 5.13. Структурная формула и спад сигнала первичного ЭСЭ бирадикала А в метиловом спирте при 77К.

шей 20 МГц. С другой стороны, при частоте модуляции, меньшей 3 МГц, период модуляции превышает длительность спада сигнала. Это определяет нижнюю границу наблюдаемой частоты модуляции.

Частота модуляции как функция от угла  $\theta$  представлена на рис. 5.12, в. Экспериментально наблюдается резко выраженная зависимость частоты модуляции от ориентации монокристаллов в постоянном магнитном поле. Поэтому можно ожидать, что в поликристаллическом образце диполь-дипольное взаимодействие не приведет к модуляционным эффектам вследствие усреднения по всем значениям угла  $\theta$ . Действительно, измерения показали, что в ЭСЭ поликристаллического образца модуляционные эффекты отсутствуют.

Модуляционные эффекты, вызываемые обменным взаимодействием между неспаренными электронами, можно ожидать в случае бирадикалов. Было исследовано [37] несколько различных бирадикалов, у которых в жидких растворах величина скорости спинового обмена намного меньше констант СТВ. В замороженных растворах бирадикалов при 77К наблюдались только модуляционные эффекты ЭСЭ, вызываемые взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами. Независящая от типа ядер матрицы модуляция была обнаружена в ЭСЭ замороженного раствора бирадикала А (рис. 5.13).

В диоксановом растворе при комнатной температуре спектр ЭПР этого бирадикала состоит из девяти компонент с биномиальным соотношением интенсивностей (1: 4: 10: 16: 19: 16: : 10: 4: 1). Такой спектр можно объяснить взаимодействием каждого неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными

рам, а центральная компонента, по-видимому, принадлежит изолированным радикалам. На рис. 5.12, б представлена зависимость расщепления  $\Delta\nu$  от угла  $\theta$ , полученная путем измерений по спектрам ЭПР. Спад сигнала ЭСЭ, наблюдавшийся в этих же ориентациях, модулирован с частотой  $\nu_m = \Delta\nu$ , что согласуется с теоретической формулой (5.44) при  $\Delta\omega = 0$ . Условия регистрации спада сигнала ЭСЭ не позволили наблюдать модуляцию с частотой, боль-

ядрами азота, если предположить, что в жидкости частота спинового обмена намного больше констант СТС. Спектр ЭПР замороженного раствора этого бирадикала состоит из одной широкой линии, и сделать какие-либо заключения об эффективности спинового обмена по данным ЭПР не представляется возможным.

В работе [37] был исследован спад сигнала ЭСЭ бирадикала А в замороженных растворах в толуоле  $C_6H_5CH_3$ , в дейтерированном толуоле  $C_6D_5CD_3$  и в смеси хлороформ (60%) + толуол (40%) при 77К. Огибающая спада сигнала ЭСЭ в исследованных образцах модулирована с частотой 4 МГц (см. рис. 5.13). Модуляция в аморфных и поликристаллических образцах возникает вследствие малого анизотропного СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами матрицы. Частота модуляции при этом равна частоте ларморовской прецессии ядер матрицы во внешнем поле  $H_0$ . Однако оказалось, что в исследованных замороженных растворах бирадикала А частота модуляции не зависит от типа ядер матрицы, хотя резонансные частоты ядер Н и D сильно отличаются. Модуляцию спада сигнала ЭСЭ в данном случае можно объяснить только обменным взаимодействием между несвязанными электронами, если предположить, что ларморовские частоты спинов различаются.

Весьма простую форму спада сигналов ЭСЭ, наблюдающуюся в экспериментах, можно ожидать, как уже отмечалось, при  $J \ll \Delta\omega$  или  $J \gg \Delta\omega$ . В первом случае частота модуляции  $\nu(2\tau)$  равна величине обменного интеграла  $J$  (5.45). Согласно приведенным выше экспериментальным данным по модуляции спада сигналов ЭСЭ, для обменного интеграла получаем  $J = 4$  МГц. Во втором случае для оценки  $J$  становится существенным знание возможных значений разности резонансных частот спинов  $\Delta\omega$ . Возникновение  $\Delta\omega \neq 0$  за счет анизотропии  $g$ -фактора и анизотропного СТВ с магнитными ядрами, по-видимому, не может привести к достаточно простой картине модуляции спада, полученной на опыте, так как в поликристаллических образцах указанные причины дают целый набор значений  $\Delta\omega$  и разные бирадикалы будут характеризоваться разными  $\Delta\omega$ . В изученном бирадикале отличное от нулевого значение  $\Delta\omega$  может возникать за счет изотропного СТВ с ядрами азота. Вследствие различных ориентаций магнитных моментов четырех ядер азота ( $I = 1$ )  $\Delta\omega$  может принимать в различных бирадикалах значения, равные 0,  $a$ ,  $2a$ ,  $3a$ ,  $4a$ , ( $a$  — константа изотропного СТВ; для соответствующего монорадикала  $a = 24,3$  МГц [38]). Статистический вес этих состояний равен соответственно 19/81; 32/81; 20/81; 8/81; 2/81. Поэтому амплитуду сигнала ЭСЭ можно представить в виде (вкладом от бирадикалов с  $\Delta\omega = 3a$  и  $4a$  можно пренебречь)

$$\nu(2\tau) \sim 1 + 0,32 \cos \frac{a^2}{2J} \tau + 0,2 \cos \frac{2a^2}{J} \tau. \quad (5.48)$$

Для оценки значения обменного интеграла была выбрана гармоника с частотой  $a^2/2J$  в формуле (5.48). Такая оценка дает наименьшее в этом случае значение  $J$ , равное 75 МГц. При этом вторая гармоника должна иметь частоту около 16 МГц, регистрация которой затруднительна.

В принципе, обменное взаимодействие между двумя неспаренными электронами может быть связано с делокализацией спиновой плотности по системе химических связей молекулы либо с перекрыванием волновых функций при случайном сближении отдельных фрагментов бирадикала в результате конформационных изменений. Значения  $J \gg a$ , полученные для жидких растворов, обычно приписывают [32] обменному взаимодействию при случайных сближениях парамагнитных фрагментов бирадикала. Поэтому можно ожидать значения обменного интеграла  $J = 75$  МГц в замороженных растворах, если при понижении температуры бирадикал принимает такую конфигурацию, которая приводит к перекрыванию волновых функций неспаренного электрона. Другое значение обменного интеграла  $J = 4$  МГц более вероятно, если обменное взаимодействие связано с делокализацией спиновой плотности по системе химических связей внутри бирадикала. Результаты эксперимента в настоящее время не позволяют, к сожалению, сделать однозначный выбор между этими двумя механизмами обмена.

Стационарная методика ЭПР обладает большими возможностями для изучения обменного взаимодействия в бирадикалах, находящихся в жидких растворах. В этом случае линии поглощения спектра ЭПР достаточно узкие, что дает возможность наблюдать эффекты, вызываемые обменным взаимодействием между свободно-радикальными фрагментами.

Однако при переходе к бирадикальным системам, находящимся в твердой аморфной или поликристаллической матрице, во многих случаях наблюдается лишь контур спектра, уширенный за счет анизотропии СТВ и  $g$ -фактора, как, например, в случае исследованного бирадикала А. Метод ЭСЭ в такой ситуации позволяет обнаружить весьма слабое обменное взаимодействие, в то время как информация о таких взаимодействиях оказывается недоступной при обычных исследованиях с применением стационарной методики ЭПР.

В экспериментах по изучению радикальных пар в облученных веществах метод ЭПР эффективен лишь в тех случаях, когда расстояние между радикалами в паре не превышает 10—15 Å. Параметр, определяющий величину тонкого расщепления в спектре ЭПР, составляет при этом не менее 10 МГц. При больших расстояниях это расщепление трудно обнаружить, особенно в сложных спектрах. Заметим, что все обнаруженные к настоящему времени радикальные пары в облученных веществах характеризуются расстояниями в пределах 5÷15 Å. Разрешающая способность метода ЭСЭ при исследовании диполь-

дипольного взаимодействия определяется лишь временем затухания сигнала спинового эха, так как необходимо, чтобы период модуляции не превышал это время. Если учесть, что время затухания сигнала ЭСЭ органических радикалов при 77К обычно равно  $2 \div 5$  мкс, то разрешающую способность метода ЭСЭ можно оценить величиной  $0,5 \div 0,2$  МГц. Это означает, что можно надеяться обнаружить пары с расстоянием  $30-40 \text{ \AA}$  между радикалами. Таким образом, применение метода ЭСЭ может значительно расширить экспериментальные возможности в этой области исследований.

### § 3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ МОДУЛЯЦИИ ЭСЭ

При исследовании ЭСЭ в поликристаллических и аморфных образцах модуляция огибающей спада сигналов эха может иметь довольно сложный вид. Модуляционные эффекты в ЭСЭ таких систем принимают простую форму только в предельной ситуации сравнительно слабого СТВ парамагнитных центров с магнитными ядрами матрицы (§ 1.6). В общем случае, когда модуляция спада сигнала ЭСЭ обусловлена СТВ с достаточно близкими ядрами, например  $\alpha$ -или  $\beta$ -протонами в радикалах, анализ экспериментальных данных по ЭСЭ требует проведения численных расчетов на ЭВМ.

Наряду с численными расчетами при анализе экспериментальных данных по модуляции огибающей сигналов ЭСЭ может оказаться полезным применение фурье-преобразования кинетики спада сигналов эха. Такой метод анализа модуляционных эффектов в ЭСЭ был предложен Мимсом и др. [39]. Ими подробно рассмотрены также ограничения и трудности, с которыми сталкивается этот метод применительно к ЭСЭ. Например, отметим, что в спектре фурье-преобразования огибающей сигналов ЭСЭ могут появиться ложные частоты, обусловленные своим происхождением ограниченному интервалу времени, в котором практически в эксперименте удается зарегистрировать кинетику спада сигналов ЭСЭ.

Детальные расчеты модуляции спада сигнала первичного ЭСЭ в аморфных образцах для случая СТВ с ядрами, имеющими спин  $I=1$  (например,  $D^2$ ,  $N^{14}$ ), были проведены в работе [42]. Расчеты были проведены для случая аксиально-симметричного анизотропного СТВ. Такая ситуация имеет место для диполь-дипольного взаимодействия точечных диполей и является хорошим приближением в случае СТВ парамагнитного центра с ядрами окружающих молекул матрицы.

Согласно (5.19), модуляция огибающей спада сигнала первичного ЭСЭ для  $I=1$  описывается выражением

$$v(2\tau) = 1 - A_1 f(\tau) + \frac{3}{16} A_1^2 f^2(\tau), \quad (5.49)$$

где

$$f(\tau) = \sin^2 R_+ \tau \cdot \sin^2 R_- \tau;$$

$$A_1 = \frac{64}{3} A = \frac{\omega_I^2 (T_{zx}^2 + T_{zy}^2)}{3R_+^2 R_-^2}.$$

Здесь  $\omega_I$  — зеемановская частота ядерного спина;  $T_{ik}$  — компонента тензора СТВ в системе координат, ось  $z$  которой совпадает с направлением внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ .

В случае аксиально-симметричного СТВ выражение (5.49) для амплитуды сигнала эха можно представить в следующей форме. Обозначим через  $a$  константу изотропного СТВ парамагнитного центра с рассматриваемым ядром, через  $T_{11}$ ,  $T_{22}$ ,  $T_{33}$  — главные значения тензора анизотропного СТВ. В случае аксиально-симметричного СТВ  $T_{11} = T_{22} = -T_{\perp}$ ,  $T_{33} = 2T_{\perp}$ , если ось симметрии выбрать за ось  $z$ .

В лабораторной системе координат, ось  $z$  которой составляет угол  $\theta$  с осью симметрии, компоненты тензора СТВ можно представить в виде (см. (5.21))

$$T_{zz} = a - T_{\perp} \sin^2 \theta + 2T_{\perp} \cos^2 \theta; \quad (5.50)$$

$$T_{zx} = 0;$$

$$T_{zy} = 3T_{\perp} \sin \theta \cdot \cos \theta$$

Подставляя (5.50) в (5.49), получим

$$v(2\tau) = 1 - k\varphi(\theta) + \frac{3}{16} k^2 \varphi^2(\theta), \quad (5.51)$$

где

$$\varphi(\theta) = \sin^2 \left[ \frac{\omega_I \tau}{2} (\gamma + \delta \cos^2 \theta)^{1/2} \right] \sin^2 \left[ \frac{\omega_I \tau}{2} (c + d \cos^2 \theta)^{1/2} \right];$$

$$k = \frac{12q^2 \sin^2 2\theta}{(\gamma + \delta \cos^2 \theta)(c + d \cos^2 \theta)};$$

$$\gamma = \left( \frac{p-q}{2} + 1 \right)^2; \quad \delta = 3 \left( \frac{pq}{2} + q + \frac{1}{4} q^2 \right);$$

$$c = \left( \frac{p-q}{2} - 1 \right)^2; \quad d = 3 \left( \frac{pq}{2} - q + \frac{1}{4} q^2 \right);$$

$$p = \frac{a}{\omega_I}; \quad q = \frac{T_{\perp}}{\omega_I}.$$

Реальная модуляционная картина, наблюдаемая в эксперименте в аморфных или поликристаллических образцах, является результатом усреднения (5.51) по всем возможным значениям угла  $\theta$ :

$$\langle v(2\tau) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} v(2\tau, \theta) \sin \theta d\theta. \quad (5.52)$$

С помощью этого выражения были проведены численные расчеты модуляционной картины ЭСЭ при различных значениях параметров изотропного и анизотропного СТВ, т. е. при различных значениях  $p$  и  $q$ .

На рис. 5.14 приведены результаты расчета, которые показывают, как изменяется модуляционная картина ЭСЭ с увеличением расстояния от неспаренного электрона до магнитного ядра, если константа изотропного СТВ пренебрежимо мала, а анизотропное СТВ можно аппроксимировать приближением точечных диполей и полагать

$$T_{\perp} = \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{\hbar r^3}. \quad (5.53)$$

Из данных рис. 5.14 следует, что при достаточно больших расстояниях между ядром и парамагнитной частицей модуляция имеет относительно простой вид, ее частота совпадает с ларморовской частотой соответствующего ядра. Амплитуда модуляции уменьшается с увеличением интервала  $\tau$  между импульсами, и при больших  $\tau$  на модуляционной кривой обнаруживается эффект удвоения частоты модуляции. Эффективное время затухания основной частоты модуляции при этом уменьшается с уменьшением расстояния до ядра. Эти результаты полностью подтверждают те качественные закономерности проявления модуляционных эффектов в ЭСЭ в случае СТВ с магнитными ядрами матрицы, которые были сформулированы в § 1.6.

Результаты расчетов, приведенные на рис. 5.15, позволяют получить представление о том, как влияет на модуляционную картину ЭСЭ наличие изотропного СТВ. Значительное отличие формы кривых, полученных при различных значениях параметра  $p$ , показывает, что в результате сопоставления данных эксперимента и расчета можно определить величину константы изотропного СТВ.

В качестве примера можно привести анализ модуляционных эффектов в спиновом эхе радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OD}$  в  $\gamma$ -облучен-

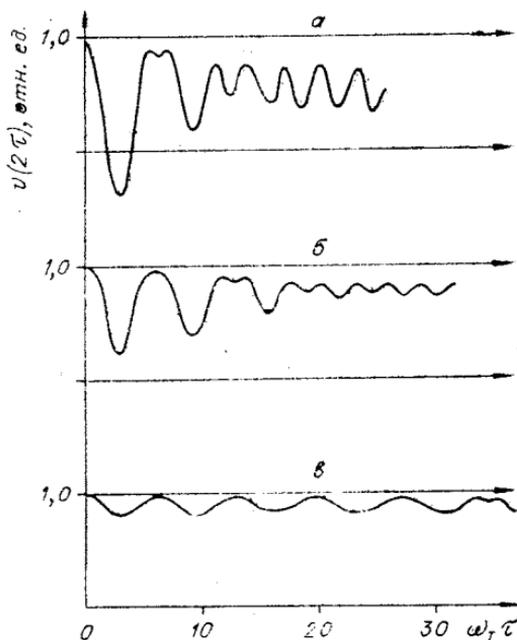


Рис. 5.14. Модуляционные кривые, рассчитанные при различных расстояниях до ядра в отсутствие изотропного СТВ.

$a - r = 2,4 \text{ \AA}; b - r = 2,8 \text{ \AA}; c - r = 3,5 \text{ \AA}.$   
 $H_0 = 3300 \text{ Э}.$

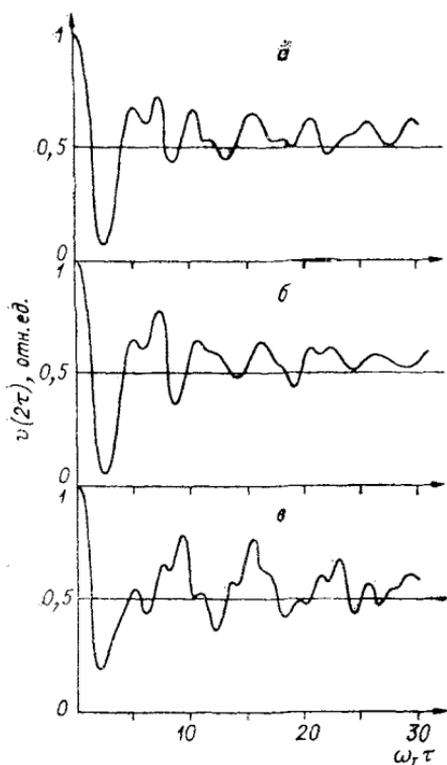


Рис. 5.15. Модуляционные кривые, полученные при различных значениях  $p = a/\omega_I$  ( $q = 0,8$ ).  
 $a - p = 0,15$ ;  $б - p = 0,30$ ;  $в - p = 1,0$ .

приблизительно  $2\text{Å}$ . Аппроксимируя анизотропное СТВ взаимодействием точечных диполей, получаем в этом случае  $q = 0,69$ . Результаты расчета модуляционных эффектов при таких параметрах приведены на рис. 5.16, б. Лучшее согласие между расчетной и экспериментальной кривыми удается, однако, получить, взяв параметр  $q=0,6$ ,  $p=0,35$ , что соответствует расстоянию  $2,11\text{Å}$  (см. рис. 5.16, кривая а, 2). На рис. 5.16, в, г приведены для сравнения результаты расчетов при нескольких иных значениях параметров  $p$  и  $q$ . Значительное отличие этих кривых от экспериментальной демонстрирует чувствительность модуляционной кривой к параметрам СТВ.

Следует отметить, что результаты расчетов по формуле (5.51) не зависят от выбора абсолютных знаков параметров  $p$  и  $q$ , т. е. одновременное изменение знаков  $p$  и  $q$  не отражается на модуляционной кривой. Однако относительные знаки констант анизотропного и изотропного СТВ могут быть определены из анализа модуляционной кривой. В качестве иллюстрации этого вывода на рис. 5.16, д приведен результат расчета с параметрами  $p = -0,35$ ,  $q = 0,6$ . Сравнение с эксперимен-

ном при 77К метиловом спирте  $\text{СН}_3\text{OD}$ . Для удобства сопоставления с расчетом из экспериментальной кривой был устранен релаксационный спад амплитуды сигнала, который в данном случае хорошо описывается простым экспоненциальным законом. Полученная нормализованная кривая приведена на рис. 5.16 (кривая а, 1). При расчете модуляционной картины для данного примера были использованы следующие дополнительные предположения. Константа изотропного СТВ с гидроксильным протоном, как известно из исследования этого радикала в жидкой фазе [40], равна  $\sim 2$  Э или  $0,31$  Э в случае ядер дейтерия, т. е. параметр  $p \approx 0,4$  при  $H_0 = 3\ 300$  Э. Расстояние между атомом С, на котором находится неспаренный электрон, и ядром дейтерия в гидроксильной группе равно

тальной кривой (рис. 5.16, а) свидетельствует, очевидно, в пользу одинаковых знаков  $p$  и  $q$ . К такому же выводу приводят и теоретические представления о механизме СТВ с гидроксильным протоном в радикале  $\text{CN}_2\text{OH}$  [41]. Таким образом, приведенные результаты указывают на возможность определения констант изотропного и анизотропного СТВ путем сопоставления экспериментальных модуляционных кривых с расчетными.

Поскольку парамагнитная частица, стабилизированная в твердом теле, обычно взаимодействует с несколькими магнитными ядрами, представляет большой практический интерес рассмотреть результаты расчета модуляционных эффектов в этом случае. Кривая спада сигнала ЭСЭ описывается, согласно (5.20), следующим выражением:

$$v_n(2\tau) = \prod_{i=1}^n v_i(2\tau), \quad (5.54)$$

где  $V_i(2\tau)$  — функция, описывающая поведение сигнала ЭСЭ при взаимодействии с одним ядром. Переходя к обозначениям, принятым выше, запишем (5.54) в виде

$$v_n(2\tau) = \prod_{i=1}^n \left( 1 - k_i \varphi_i(\theta_i) + \frac{3}{16} k_i^2 \varphi_i^2(\theta_i) \right), \quad (5.55)$$

где  $\theta_i$  — угол между вектором, соединяющим неспаренный электрон с  $i$ -м ядром, и вектором  $\vec{H}_0$ .

Наблюдаемая модуляционная картина ЭСЭ определяется структурой окружения парамагнитной частицы. Если бы положения различных магнитных ядер были некоррелированными и магнитные ядра занимали бы произвольные положения, то

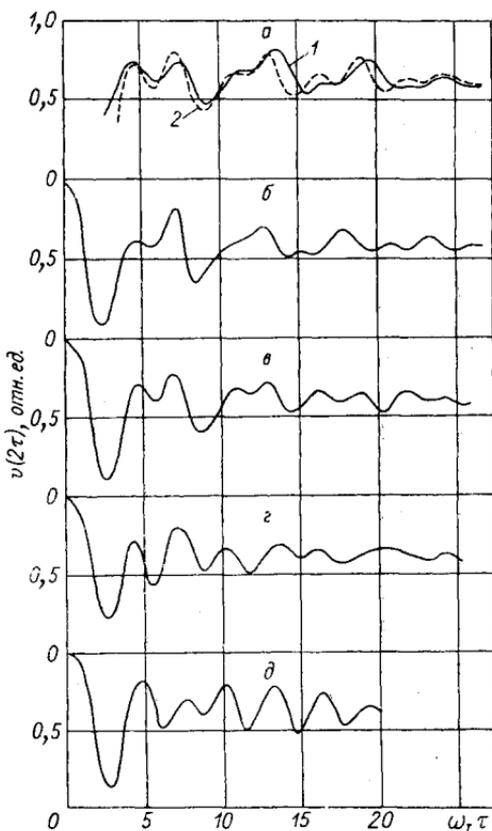


Рис. 5.16. Расчет модуляционных эффектов в радикале  $\text{CN}_2\text{OH}$ .

а — экспериментальная кривая (1), кривая, рассчитанная при  $p = 0,35$ ,  $q = 0,6$  (2); б —  $p = 0,4$ ,  $q = 0,69$ ; в —  $p = 0,25$ ,  $q = 0,65$ ; г —  $p = 0,6$ ,  $q = 0,6$ ; д —  $p = -0,35$ ,  $q = 0,6$ .

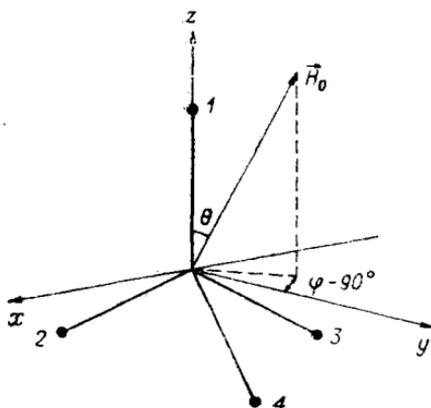


Рис. 5.17. Система координат, использованная в расчетах модуляционных эффектов в случае тетраэдрического расположения ядер.

электрон взаимодействует с четырьмя и двумя магнитными ядрами. Для системы с четырьмя ядрами модуляционная кривая была рассчитана для такой структуры, когда неспаренный электрон находится в центре правильного тетраэдра, образуемого магнитными ядрами. В этом случае в системе координат, выбранной, как показано на рис. 5.17, имеем

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= \cos \theta; \\ \cos \theta_2 &= \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \alpha + \cos \theta \cdot \cos \alpha; \\ \cos \theta_3 &= \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \alpha \cdot \cos \beta + \cos \theta \cdot \cos \alpha + \\ &+ \sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta; \quad \cos \theta_4 = \cos \theta \cdot \cos \alpha + \\ &+ \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \alpha \cdot \cos 2\beta + \sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin 2\beta, \end{aligned} \quad (5.57)$$

где  $\theta_i$  — угол между направлением внешнего магнитного поля и радиус-вектором  $i$ -го магнитного ядра;  $\alpha$  — тетраэдрический угол;  $\beta = 120^\circ$ . Подставив выражения (5.57) в  $\varphi_i(\theta_i)$ , получаем следующую формулу, описывающую модуляционную кривую для полиориентированных парамагнитных частиц:

$$\langle v_4(2\tau) \rangle = \frac{1}{4\pi} \iint d\varphi d\theta \sin \theta \prod_{i=1}^4 v_i(2\tau, \theta_i). \quad (5.58)$$

Был проведен численный расчет этого выражения с параметрами  $p = 1$ ,  $q = 0,8$ . Полученная модуляционная кривая приведена на рис. 5.18, а. Расчеты модуляционной картины ЭСЭ были также проведены для модели с двумя магнитными ядрами, расположенными на одной прямой с неспаренным электроном.

Для полиориентированных систем усредненная модуля-

в аморфных или поликристаллических образцах модуляционная картина описывалась бы выражением

$$\langle v_n(2\tau) \rangle = \prod_{i=1}^n \langle v_i(2\tau, \theta_i) \rangle_\theta. \quad (5.56)$$

В действительности взаимное положение магнитных ядер может быть жестко коррелировано.

Для выяснения влияния конкретной структуры окружения парамагнитной частицы на модуляционную кривую были проведены расчеты для нескольких моделей. Были рассмотрены случаи, когда неспаренный

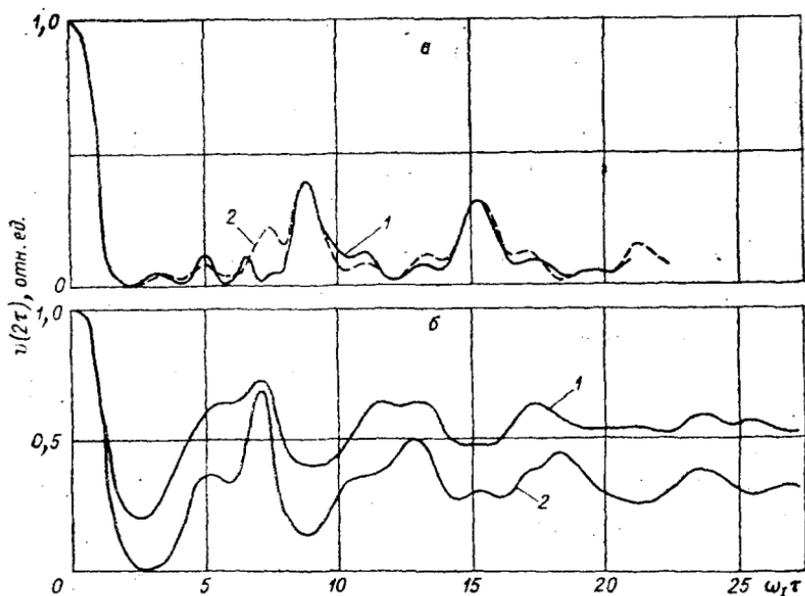


Рис. 5.18. Модуляционные кривые, рассчитанные для модельных систем.

а —  $p = 1$ ,  $q = 0,8$ ; 1 — тетраэдрическое расположение ядер, 2 — некоррелированное расположение четырех ядер; б —  $p = 0,4$ ,  $q = 0,7$ ; 1 — два магнитно-эквивалентных ядра, 2 — некоррелированное расположение двух ядер.

ционная картина, обусловленная взаимодействием двух магнитно-эквивалентных ядер, описывается выражением

$$\langle v_2(2\tau) \rangle = \frac{1}{2} \int d\theta \sin \theta v_2(2\tau, \theta). \quad (5.59)$$

Результаты расчета по этой формуле приведены на рис. 5.18, б (кривая 1).

Для сравнения на рис. 5.18 (кривые 2) приведены также результаты расчетов модуляционной картины ЭСЭ для  $n = 4$  и 2 в предположении о случайном расположении магнитных ядер. Видно, что модуляционная картина ЭСЭ зависит от конкретной структуры окружения парамагнитного центра. Особенно сильно модуляционные эффекты в ЭСЭ зависят от числа магнитных ядер в окружении парамагнитного центра.

Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, о больших возможностях метода спинового эха при исследовании сверхтонких взаимодействий в полиориентированных парамагнитных центрах. Проведение численных расчетов модуляционных кривых позволит значительно расширить круг объектов, доступных для изучения методом ЭСЭ.

1. *Mims W. B.* Electron spin echoes.— In: Electron paramagnetic resonance. Ed. by S. Geschwind. N. Y., Plenum Press, 1972, p. 263—351.
2. *Юданов В. Ф.* Канд. дис. Красноярск, 1971. 110 с.
3. *Цветков Ю. Д.* Докт. дис. Т. 2. Новосибирск, 1971. 165 с.
4. *Salikhov K. M., Yudanov V. F., Raitzimring A. M., Zhidomirov G. M., Tsvetkov Yu. D.* Modulation phenomena in electron spin echo.— In: Colloque Ampere XV. Amsterdam, North-Holland, 1969, p. 278—284.
5. *Grischkowsky D., Hartmann S. R.* Behavior of electron-spin echoes and photon echoes in high fields.—«Phys. Rev.», 1970, v. 2B, p. 60—75.
6. *Санадзе Т. И., Хуцишвили Г. Р.* О запрещенных переходах и дискретном насыщении в линиях ЭПР.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 454—461.
7. *Hyde J. S., Rist G. H., Eriksson L. E. G.* Endor of methyl, matrix and  $\alpha$ -protons in amorphous and polycrystalline matrices.—«J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, p. 4269—4276.
8. *Rowan L. G., Hahn E. L., Mims W. B.* Electron-spin-echo envelope modulation.—«Phys. Rev.», 1965, v. 137A, p. 61—71.
9. *Жидомиров Г. М., Салихов К. М.* Модуляционные эффекты спинового эха свободных радикалов.—«Теор. и exper. химия», 1968, т. 4, с. 514—520.
10. *Cowen J. A., Kaplan D. E.* Spin-echo measurement of the spin-lattice and spin-spin relaxation in  $Ce^{3+}$  in lanthanum magnesium nitrate.—«Phys. Rev.», 1961, v. 124, p. 1098—1101.
11. *Жидомиров Г. М., Цветков Ю. Д., Райцимринг А. М., Юданов В. Ф., Салихов К. М.* Модуляция спада сигнала спинового эха свободных радикалов. Тезисы докл. на 8-м Международ. симпозиуме по свободным радикалам. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1967, с. 140.
12. *Юданов В. Ф., Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д.* Модуляционные эффекты в спиновом эхе свободных радикалов  $CN(COOH)_2$ .—«Теор. и exper. химия», 1968, т. 4, с. 520—526.
13. *Böttcher R., Brunner W., Windsch W.* EPR-spin-echo — investigation on  $CdS: Ti^{2+}$ .— In: Colloque Ampere XVI, Publ. House of the Academy of the Socialist Republic of Romania, 1971, p. 714—716.
14. *Newman F. C., Rowan L. G.* Fourier-transform electron-nuclear double resonance of  $V^{4+}$  in  $TiO_2$ .—«Phys. Rev.», 1972, v. 5B, p. 4231—4236.
15. *Юданов В. Ф., Цветков Ю. Д.* Структура ловушки захваченного электрона в щелочных стеклах. Тезисы докл. на симпозиуме по радиационной химии водных систем. М., «Наука», 1973, с. 15.
16. *Боуман М., Браун И. М., Шварц Р. Н., Бейлс В. Л., Кеван Л.* Расположение протонов вокруг захваченного электрона в щелочном льду. Исследование методами модуляции огибающей сигнала ЭСЭ и магнитного резонанса протонных спин-флип сателлитов.— Там же, с. 14.
17. *Бажин Н. М., Цветков Ю. Д.* Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов. Новосибирск, изд. НГУ, 1971. 186 с.
18. *Mims W. B.* Envelope modulation in spin-echo experiments.—«Phys. Rev.», 1972, v. 5B, p. 2409—2419.
19. *Юданов В. Ф., Солдатов В. П., Цветков Ю. Д.* Модуляционные эффекты в стимулированном ЭСЭ свободных радикалов.—«Журн. структ. химии», 1974, т. 15, с. 600—606.
20. *Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H.* Electron spin resonance of  $\gamma$ -irradiated malonic acid.—«Mol. Phys.», 1961, v. 4, p. 327—332.

21. McConnell H. M., Heller C., Cole T., Fessenden R. W. Radiation damage in organic crystals. I.  $\text{CH}(\text{COOH})_2$  in malonic acid.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 1960—1972.
22. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В. К вопросу о сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с ядрами метильной группы в  $\pi$ -электронных радикалах.—*Теор. и экспер. химия*, 1965, т. 1, с. 649—654.
23. Hall J., Schumacher R. Electron spin resonance of hydrogen atoms in  $\text{CaF}_2$ .—*Phys. Rev.*, 1962, v. 127, p. 1892—1913.
24. Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K. Multiple trapping sites for hydrogen atoms in rare gas matrices.—*J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 963—971.
25. Trammell G. T., Zeldes H., Livingston R. Effect of environmental nuclei in electron spin resonance spectroscopy.—*Phys. Rev.*, 1958, v. 110, p. 630—633.
26. Pooley D., Whiffen D. H. Electron spin resonance of  $\text{HCO}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{H}$  in succinic acid.—*Mol. Phys.*, 1961, v. 4, p. 81—86.
27. Horsfield A., Morton J., Whiffen D. H. Electron spin resonance spectra of the radical  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$ .—*Trans. Far. Soc.*, 1961, v. 57, p. 1657—1661.
28. Жидомиров Г. М., Салихов, К. М., Цветков Ю. Д., Юданов В. Ф., Райцимринг А. М. Изучение взаимодействия парамагнитных частиц с магнитными ядрами окружающих молекул методом электронного спинового эха.—*Журн. структ. химии*, 1968, т. 9, с. 807—812.
29. Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пащенко В. И., Гилязитдинов Д. Г. Электронное спиновое эхо свободных радикалов в облученных полимерах.—*Высокомолекулярные соединения*, 1974, т. 16, с. 49—53.
30. Залеская Р. И., Цветков Ю. Д. Изучение свойств свободных радикалов, образующихся при облучении адсорбированной воды и метилового спирта в синтетических цеолитах.—*Кинетика и катализ*, 1967, т. 8, с. 542—549.
31. Цветков Ю. Д., Бубнов Н. Н., Макульский М. А., Лазуркин Ю. С., Воеводский В. В. Исследование спектров ЭПР некоторых полимеров, облученных при 77К.—*Докл. АН СССР*, 1958, т. 122, с. 1053—1056.
32. Жидомиров Г. М., Бучаченко А. Л. Изучение обменных взаимодействий в полирадикальных системах методом ЭПР.—*Журн. структ. химии*, 1967, т. 8, с. 1110—1134.
33. Лебедев Я. С. Применение ЭПР в химической кинетике.—*Успехи химии*, 1968, т. 37, с. 934—968.
34. Лебедев Я. С. Изучение методом ЭПР радикальных пар при фотораспаде азобисизобутиронитрила.—*Докл. АН СССР*, 1966, т. 171, с. 378—381.
35. Iwasaki M., Ichikawa T., Ohmori T. Pairwise trapping of radicals in irradiated high polymers as studied by electron spin resonance.—*J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 1984—1990.
36. Barnes S., Symons C. Pairwise trapping of radicals in photolysed potassium persulphate.—*J. Chem. Soc.*, (A), 1966, v. 1, p. 66—69.
37. Юданов В. Ф., Салихов К. М., Жидомиров Г. М., Цветков Ю. Д. Модуляционные эффекты в электронном спиновом эхе бирадикальных систем.—*Теор. и экспер. химия*, 1969, т. 5, с. 663—668.
38. Сташков Л. И. Канд. дис. Свердловск, 1965, 150 с.
39. Блумберг, Мимс, Цукерман. Спектроскопия огибающей электронного спинового эха.—*Приборы для научных исследований*, 1973, т. 5, с. 10—21.

40. *Ливингстон Р., Зельдес Г.* Исследование фотолиза в жидкостях методом электронного парамагнитного резонанса.— В кн.: Свободно-радикальные состояния в химии. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 113—128.
  41. *Счастнев П. В., Лихошерстов В. М., Мусин Р. Н.* Квантовохимическое изучение сверхтонких взаимодействий с гидроксильным протоном в  $\pi$ -электронных радикалах.— «Журн. структ. химии», 1974, т. 15, с. 554—560.
  42. *Юданов В. Ф., Гришин Ю. А., Цветков Ю. Д.* Анализ модуляционных эффектов в ЭСЭ полиориентированных парамагнитных центров.— «Журн. структ. химии», 1975, т. 16, с. 747—753.
-

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ЭСЭ

Метод ЭСЭ может найти полезное применение при решении широкого круга физических и физико-химических проблем. В предыдущих главах уже рассматривались некоторые приложения этого метода, например, для изучения процессов спиновой диффузии и кросс-релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах, измерения скорости бимолекулярного процесса спинового обмена в разбавленных растворах свободных радикалов, исследования микроскопической картины диффузионного движения парамагнитных частиц в растворах, идентификации магнитных ядер, определения структуры мест стабилизации парамагнитных частиц в твердых телах и др. В этой главе будет продолжено обсуждение конкретных примеров реализации возможностей метода ЭСЭ.

§ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ СТЕКЛАХ

Измерения интегральной интенсивности спектров поглощения ЭПР позволяют найти общее количество парамагнитных центров в твердой матрице. Однако знание общего числа парамагнитных частиц в исследуемом образце часто оказывается недостаточным, необходимо иметь более детальную информацию об их микроскопическом пространственном распределении. Этот вопрос имеет, например, первостепенно важное значение при исследовании кинетики и механизма образования и гибели парамагнитных центров в облученных твердых телах.

Направления и скорости реакций активных частиц, образующихся в первичном акте взаимодействия излучения с веществом, определяются природой этих частиц и их пространственным распределением. Пространственное распределение первичных продуктов радиолитического распада на начальной стадии облучения, в свою очередь, определяется особенностями передачи энергии ионизирующего излучения веществу. Так как ионизирующие частицы теряют свою энергию в ограниченных областях (шпоры, треки), первичные радиационно-химические реакции оказываются локализованными. Представления о локали-

зации первичных частиц широко используются в современной теории радиационной химии. Их детализация нуждается в определении геометрических параметров шпор и треков и концентраций в них первичных активных частиц.

Возникшая в результате действия излучения первичная трековая пространственная неоднородность уменьшается из-за внутритрековой рекомбинации ионов и радикалов, а также за счет диффузии, поскольку концентрация частиц в треке или шпоре превышает концентрацию в основном веществе. Если для процессов рекомбинации и диффузии существуют структурно выделенные области или, в общем случае, ловушки, где стабилизируются радикалы, распределенные неоднородно, может возникнуть неравномерность пространственного распределения, обусловленная уже свойствами самого облучаемого вещества. К аналогичным эффектам может привести также передача энергии или зарядов к структурным дефектам вещества [1]. Условно такого типа неоднородность можно характеризовать как вторичную или неоднородность за счет дефектов.

Данные о пространственном распределении парамагнитных частиц, стабилизированных в облученных твердых веществах, могут быть получены на основе анализа диполь-дипольных магнитных взаимодействий между ними. Наиболее широкое распространение для измерения диполь-дипольных взаимодействий между радикалами в твердом теле получили стационарные методы ЭПР-спектроскопии — метод концентрационного уширения и метод стационарного насыщения [2]. Первый метод базируется на зависимости ширины линии в спектре ЭПР от концентрации парамагнитных частиц. Дипольный вклад в ширину линии ЭПР органических радикалов, стабилизированных в твердой фазе, обычно маскируется другими источниками уширения — анизотропией  $g$ -фактора и сверхтонкой структуры, уширением компонент спектра за счет взаимодействий с магнитными ядрами матрицы, наложением спектров различных радикалов. Поэтому надежно выделить его удастся лишь для простейших спектров ЭПР, например для спектров атомов Н или D.

В методе стационарного насыщения исследуется форма и интенсивность линий ЭПР в зависимости от мощности источника СВЧ-колебаний спектрометра ЭПР, что, в принципе, дает возможность получить информацию о временах релаксации парамагнитных центров и, следовательно, о диполь-дипольном взаимодействии между ними. Несмотря на широкое распространение, этот метод обладает рядом существенных недостатков, связанных как с чисто методическими ограничениями, так и с трудностями, возникающими при теоретической интерпретации результатов измерений. Ряд стандартных ошибок, допускаемых при обработке данных, полученных методом стационарного насыщения, был проанализирован в работе [3].

Разработка метода ЭСЭ предоставила новый и весьма эффективный путь изучения диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров в магнитно-разбавленных твердых телах. Первые сообщения об исследованиях свободных радикалов в облученных органических веществах были даны в [4—6]. В дальнейшем с помощью этой методики удалось получить, например, важную информацию о влиянии линейной передачи энергии (ЛПЭ) на пространственное распределение образующихся радикалов [7], о распределении парамагнитных центров разного типа внутри трека [8].

Диполь-дипольное взаимодействие спинов может вносить вклад в спад сигналов ЭСЭ по трем механизмам: а) передача возбуждения от спинов, участвующих в формировании сигнала ЭСЭ, парамагнитным центрам, не возбужденным СВЧ-импульсами; б) мгновенная диффузия за счет взаимодействия между спинами, возбуждаемыми СВЧ-импульсами; в) спектральная диффузия, обусловленная случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия переверотами спинов в процессе спин-решеточной релаксации или спиновой диффузии. Неоднородное уширение в спектрах ЭПР только за счет анизотропного СТВ достигает величин порядка десятков эрстед. Из-за этого доля спинов, возбуждаемых СВЧ-импульсами в экспериментах по ЭСЭ, сравнительно мала, порядка  $\sim 0,1$  от общего числа спинов, и в таких системах вклад механизма мгновенной диффузии в скорость спада сигнала первичного ЭСЭ оказывается, как правило, меньше вклада спектральной диффузии. Что касается передачи спинового возбуждения между свободными радикалами, то этот процесс протекает достаточно медленно и его непосредственное влияние на кинетику фазовой релаксации пренебрежимо мало. Таким образом, для органических свободных радикалов типичным механизмом проявления диполь-дипольного взаимодействия в спаде сигнала ЭСЭ является спектральная диффузия.

Максимально возможная скорость спада сигнала первичного ЭСЭ за счет диполь-дипольного взаимодействия между спинами, случайным образом расположенными в решетке, равна (см. гл. 3, § 3, 5)

$$b = \Delta\omega_{1/2} = 2,5\gamma_e^2\hbar C = 8,1 \cdot 10^{-13} C \text{ с}^{-1}. \quad (6.1)$$

Дипольная ширина определяется не средней по всему образцу концентрацией спинов, а их концентрацией в ближайшем окружении выделенного парамагнитного центра. Поэтому в выражении (6.1) по сути дела под  $C$  следует понимать локальную концентрацию спинов  $C_{\text{лок}}$ . Отметим, что этот верхний предел реализуется только в том случае, если СВЧ-импульсы возбуждают весь спектр ЭПР и за время формирования сигнала эха спины не успевают перевернуться за счет спин-решеточного взаимодействия или участия в процессе спиновой диффузии.

Экспериментальные данные о концентрационной зависимости скорости релаксации в модельных системах

Система	Область концентраций, см <sup>-3</sup>	$\alpha_p \cdot 10^{13}, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
ДФПГ в CD <sub>3</sub> OD	$3 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{18}$	$0,9 \pm 0,35$
ТБФ в толуоле	$2 \cdot 10^{17} \div 8 \cdot 10^{18}$	$2,0 \pm 1$
VO <sup>2+</sup> в 8 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{18} \div 6 \cdot 10^{19}$	$1,2 \pm 0,2$

Примером такой системы являются атомы водорода, стабилизированные в аморфной матрице, при  $C_n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $T < 77\text{K}$  [9].

Теория спектральной диффузии в магнитно-разбавленных твердых телах и результаты экспериментов с модельными системами показывают (см. гл. 3), что для свободных радикалов, случайным образом расположенных в решетке, скорость спада сигнала первичного ЭСЭ за счет диполь-дипольного взаимодействия между ними в достаточно хорошем приближении описывается соотношением

$$b = \alpha_p C \approx 10^{-13} C \text{ с}^{-1}. \quad (6.2)$$

Для иллюстрации в табл. 6.1 приведены значения тангенса угла наклона  $\alpha_p$  концентрационной зависимости скорости спада сигнала первичного ЭСЭ для нескольких модельных систем [7, 10]. Общим для этих систем свойством является случайное распределение спинов в решетке. Равномерное распределение подразумевает, что любой узел решетки может быть занят парамагнитным центром с равной вероятностью. В пределах экспериментальных погрешностей величина  $\alpha_p$ , как следует из этих данных, не отклоняется серьезно от  $\alpha = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  в указанных диапазонах концентраций радикалов. Согласно анализу фазовой релаксации в этих системах, проведенному в гл. 3, § 5.2, величина  $\alpha$  для радикалов ДФПГ и ионов VO<sup>2+</sup> определяется механизмом спектральной диффузии и  $\alpha_p \sim \alpha_c$ , а для радикалов ТБФ в фазовую релаксацию вносит вклад также и механизм мгновенной диффузии, так что

$$\alpha_p = \alpha_c + \alpha_m \langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle.$$

Отклонение наблюдаемой в конкретном эксперименте концентрационной зависимости скорости спада сигнала первичного ЭСЭ от ожидаемой для случая равномерного распределения радикалов (6.2) можно рассматривать как свидетельство неравномерного распределения парамагнитных центров. Если накопление радикалов при облучении происходит неравномер-

но по всему образцу, то вклад диполь-дипольного взаимодействия между ними в скорость спада сигнала спинового эха будет определяться не средней, а локальной концентрацией спинов  $C_{\text{лок}}$ , т. е.

$$b \simeq \alpha_p C_{\text{лок}} \simeq 10^{-13} C_{\text{лок}} \text{ с}^{-1}. \quad (6.3)$$

Рассмотрим возможные типы зависимости скорости релаксации  $b$  от средней концентрации спинов для некоторых моделей неравномерного неслучайного распределения свободных радикалов. Если накопление радикалов при облучении происходит только в выделенных областях матрицы (т. е. в соответствии с данной выше классификацией, имеет место вторичная неоднородность), локальная концентрация спинов будет выше средней, но в ходе накопления локальная концентрация радикалов будет расти пропорционально средней концентрации:

$$C_{\text{лок}} = \eta C_{\text{ср}}, \quad \eta > 1. \quad (6.4)$$

В этом случае скорость релаксации  $b$  будет также линейно расти со средней концентрацией спинов (рис. 6.1):

$$\begin{aligned} b &= \alpha C_{\text{ср}} = \alpha_p C_{\text{лок}}; \\ \alpha &= \alpha_p \eta \simeq 10^{-13} \eta \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

При стабилизации радикалов в шпорах или треках ионизирующих частиц (первичная неоднородность), локальная концентрация и, следовательно, скорость релаксации не будут зависеть от средней концентрации в ходе накопления радикалов до момента пересечения шпор или треков между собой. Когда с ростом дозы облучения число треков или шпор и вместе с ними концентрация радикалов увеличиваются и наступает перекрывание треков или шпор, среднее расстояние между спинами внутри треков (шпор) сравнивается по величине со средним расстоянием между спинами, стабилизированными в разных треках (шпорах), и скорость релаксации вновь становится линейной функцией средней концентрации спинов. Таким образом, в случае первичной неоднородности можно

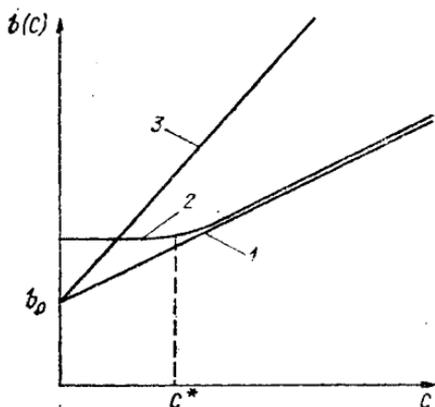


Рис. 6.1. Зависимость скорости релаксации для различных типов пространственной неоднородности.

1 — равномерное распределение радикалов; 2 — эффект первичной (трековой) неоднородности; 3 — вторичная неоднородность.

ожидать, что при сравнительно малых средних концентрациях спинов  $b$  не будет зависеть от  $C$ , а с увеличением концентрации появится линейная зависимость  $b(C)$ . Такая зависимость скорости релаксации от средней концентрации изображена на рис. 6.1. Переход к линейной зависимости  $b(C)$  должен происходить при средних концентрациях спинов порядка их локальной концентрации в треках (шпорах) ( $C_{\text{ср}} \approx C_{\text{лок}} = C^*$ ).

Таким образом, приведенные соображения показывают, что анализ концентрационной зависимости скорости спада сигнала первичного ЭСЭ открывает принципиальную возможность для детальных исследований пространственного распределения парамагнитных частиц в ходе облучения твердых веществ.

### 1.1. Трековые эффекты в облученных органических соединениях

Энергия ионизирующей частицы расходуется на ионизацию и возбуждение молекул в локализованных областях облучаемого вещества. Так, при прохождении  $\gamma$ -кванта через вещество образуются шпоры, содержащие 2—3 пары возбужденных и ионизованных молекул, блобы — несколько слившихся шпор и короткие треки — десятки и сотни слившихся шпор (рис. 6.2). При прохождении быстрой  $\alpha$ -частицы через вещество можно выделить основной цилиндрический трек, образованный вторичными электронами с энергией  $\leq 100$  эВ и  $\delta$ -треки за счет вторичных электронов с энергией  $> 100$  эВ. Прохождение тяжелой частицы (например, осколка деления  $U^{235}$ ) сопровождается образованием значительно большего числа  $\delta$ -треков, чем в случае  $\alpha$ -частицы, в результате чего  $\delta$ -треки перекрываются между собой. Соответственно такому характеру передачи энергии ионизирующих частиц веществу радикальные продукты радиолитического разложения будут также локализованы в выделенных областях твердого тела, если не происходит эффективной миграции из треков зарядов и возбужденных состояний, которые являются предшественниками радикальных продуктов.

Обнаружение трековых эффектов наиболее вероятно для радиолитических веществ, где часть вторичных электронов может стабилизироваться или акцептироваться, поскольку в этом случае можно ожидать, что радикальные продукты будут также стабилизированы в выделенных областях твердого тела, объем которых определяется пробегом вторичных электронов. Количество вторичных электронов и потери энергии ионизирующей частицы на единицу длины пробега (линейная передача энергии, ЛПЭ) определяются тормозной способностью вещества, а также типом и энергией ионизирующего излучения.

Трековые эффекты в широком диапазоне ЛПЭ в различных облученных органических соединениях были изучены с помощью метода ЭСЭ в работах [7, 8, 10—15]. Наиболее детальные

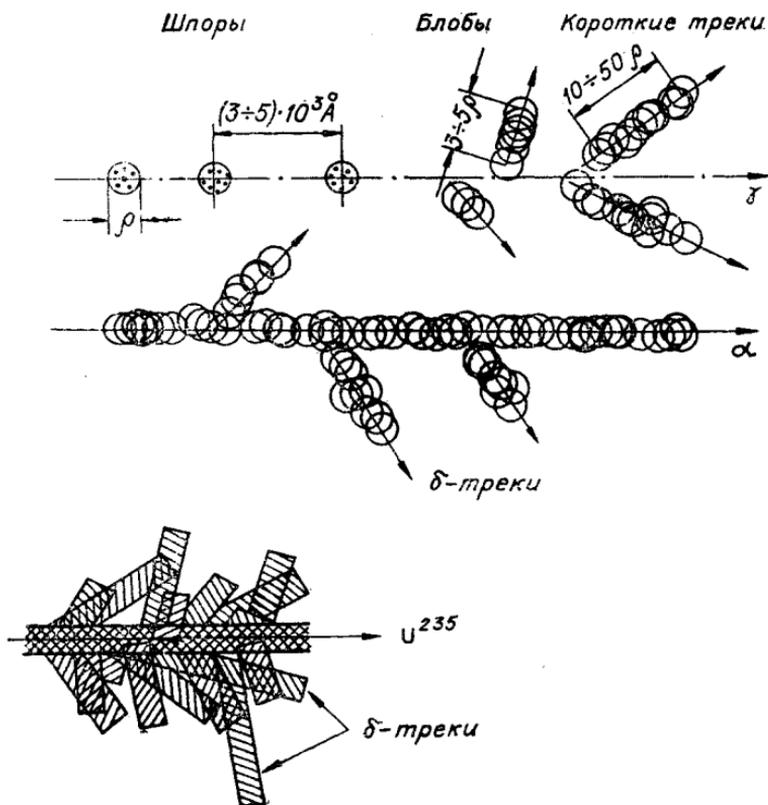


Рис. 6.2. Схематическое изображение областей ионизации для разных типов излучений.

исследования были проведены для метанола [7]. Для замороженного метанола достаточно надежно установлен механизм образования радикалов при облучении. Метанол является удобной системой для исследования методом ЭСЭ трековых эффектов, так как в этом случае удается искусственно создать ситуацию, когда радикалы оказываются равномерно распределенными по всему объему образца. Это открывает возможность для обнаружения и исследования трековых эффектов на основании сопоставления экспериментальных данных по фазовой релаксации с соответствующими результатами для образцов с равномерным распределением радикалов.

При исследовании трековых эффектов в облученном замороженном метаноле применялись внутренние источники излучения — это спонтанно распадающиеся  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучатели, а также ядра, распад которых происходит при нейтронном облучении.

В работе [7] в качестве внутренних источников излучения были использованы изотоп водорода  $T$ , изотоп серы  $S^{35}$  ( $\beta$ -излучатели), изотоп  $Po^{210}$  ( $\alpha$ -излучатель) и ядерные реакции

Таблица 6.2  
 Результаты исследования фазовой релаксации в ходе облучения метанола излучениями с разными ЛПЭ

№ системы	Система	Тип излучателя, ЛПЭ, эВ/А	Мощность дозы, эВ·см <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	Область концен-траций трековых эффектов с·10 <sup>-19</sup> , см <sup>-3</sup>	$\alpha \cdot 10^{13}$ , см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>	$b' \cdot 10^{-6}$ , с <sup>-1</sup>
I	A+Cl <sub>3</sub> T	$\beta(T)$ 1,4	$(0,75 \div 4) 10^{14}$	1 ÷ 18	1,15	0,4
II	A+Cl <sub>3</sub> OT ÷ B					
III	A+T <sub>2</sub> O					
IV	A+10 <sup>-7</sup> ÷ 10 <sup>-9</sup> М Р <sub>0</sub> <sup>210</sup>	$\alpha(P_0^{210})$ 20	$(1 \div 70) 10^{14}$	1 ÷ 60	0,9	1,0
V	A+10 <sup>-8</sup> М Р <sub>0</sub> <sup>210</sup> ÷ B					
VI	A+0,1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-8</sup> М Р <sub>0</sub> <sup>210</sup>					
VII	A+0,6 ÷ 2,4М Li <sup>6</sup> ClO <sub>4</sub>	Li <sup>6</sup> ( $\eta$ , $\alpha$ )T 46	$(0,5 \div 2) 10^{17}$	1 ÷ 60	(1,1)	0,88
VIII	A+B					
IX	A+0,35М В <sub>2</sub> <sup>10</sup> О <sub>3</sub> +1,25М Li <sup>7</sup> ClO <sub>4</sub>	В <sup>10</sup> ( $\eta$ , $\alpha$ )Li <sup>7</sup> 43	$(1 \div 2) 10^{17}$	3 ÷ 36	(1,1)	0,94
X	A+B					
XI	A+1,5М В <sub>2</sub> <sup>10</sup> О <sub>3</sub>					
XII	A+0,4М НClO <sub>4</sub> ÷ nUO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> n=0,03 ÷ 0,15М	U <sup>235</sup> ( $\eta$ , f)Пр 540	$(1 \div 5) 10^{17}$	2 ÷ 12	(1,1)	0,92
XIII	A+0,4М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
		$\beta(S^{35})$ 1,0	1·10 <sup>15</sup>	2 ÷ 8	(1,1)	0,29

Примечание: А — СН<sub>3</sub>ОН; В — 1,25М LiClO<sub>4</sub>+1М В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Для системы VIII использован изотоп В<sup>11</sup>, для X — Li<sup>7</sup>, для других систем — природное содержание В, Li. В скобках приведены результаты для  $\alpha$  после УФ-фотолиза.

$V^{10}(n, \alpha) Li^7, Li^6(n, \alpha) T, U^{235}(n, f) Pr$ . Облучение тепловыми нейтронами проводили в вертикальном канале ядерного реактора. Средние значения величин ЛПЭ для разных излучателей приведены в табл. 6.2, где указан также состав исследованных замороженных растворов метанола. Облучаемые нейтронами образцы представляли собою замороженные растворы перхлората лития и окиси бора в метаноле. Чтобы одинаково учесть возможное влияние вторичных химических реакций при работе с другими излучателями, в качестве исходного применяли раствор состава  $CH_3OH + 1,25 M LiClO_4 + 1 M B_2O_3$ . Облучение и все измерения были проведены при 77К. Фазовую релаксацию радикалов  $\dot{C}H_2OH$  исследовали по двухимпульсной методике ЭСЭ с помощью релаксометра, описанного в гл. 2. СВЧ-импульсы возбуждали центральную компоненту триплета спектра ЭПР радикала  $\dot{C}H_2OH$ . Напряженность СВЧ-поля в импульсах  $H_1$  соответствовала величине  $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle \approx 0,2$ . Регистрацию спектров ЭПР и определение средней концентрации парамагнитных частиц в различных образцах проводили методом ЭПР с помощью спектрометра ЭПР-3 [46].

Во всех системах, исключая VI, XII, XIII, при облучении в темновых условиях образуются радикалы  $\dot{C}H_2OH, H\dot{C}O$ , стабилизированные электроны  $e_{ст}$ , причем концентрация  $H\dot{C}O$  много меньше суммарной концентрации  $\dot{C}H_2OH$  и  $e_{ст}$ . Для систем VI, XII и XIII стабилизированный электрон не обнаружен, поскольку в кислых спиртовых растворах он превращается в  $\dot{C}H_2OH$  в темновых условиях в результате реакции  $e_{ст}$  с протонированной молекулой спирта.

Рассмотрим типичные результаты экспериментов с метанолом для системы II (рис. 6.3). Мощность дозы варьировали от  $7,5 \cdot 10^{13}$  до  $4,0 \cdot 10^{14}$  эВ·см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>, изменяя концентрацию  $CH_3OT$  или  $T_2O$  в растворе. Кривая накопления парамагнитных центров (зависимость суммарной концентрации всех образующихся радикалов от дозы облучения) приведена на рис. 6.3, б для раствора II. Зависимость скорости релаксации от средней концентра-

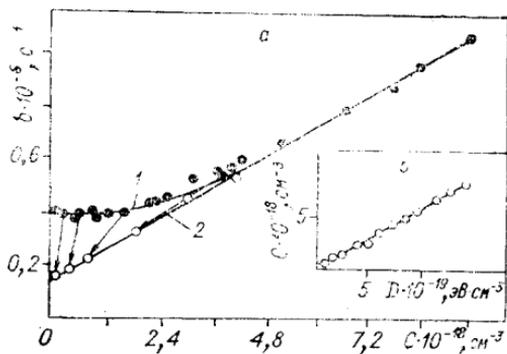


Рис. 6.3. Зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации радикалов в системе II (а): 1 — в ходе  $\beta$ -облучения; 2 — после УФ-фотолиза облученных образцов. Кривая накопления радикалов в ходе облучения  $\beta$ -частицами для системы II (б).

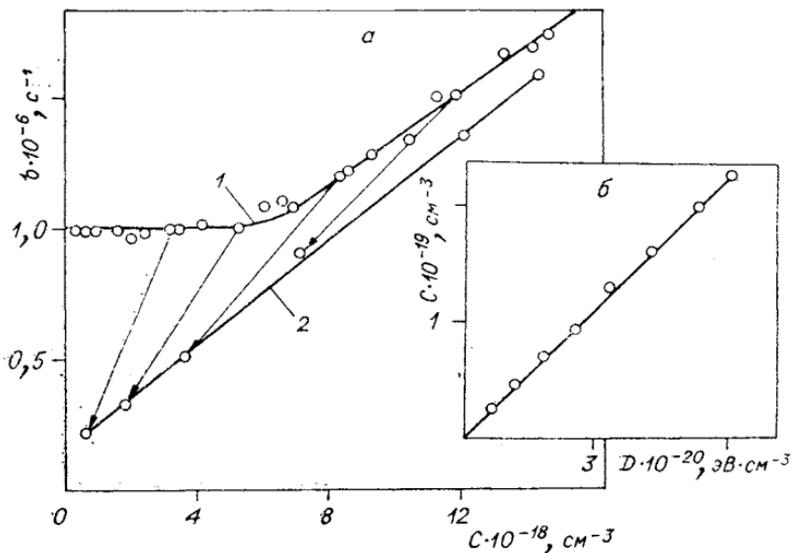


Рис. 6.4. Зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации радикалов в системе V (а): 1 — в ходе  $\alpha$ -облучения; 2 — после УФ-фотолиза облученных образцов. Кривая накопления радикалов в ходе облучения  $\alpha$ -частицами для системы V (б).

ции парамагнитных частиц в том же замороженном при 77K растворе приведена на рис. 6.3, а (кривая 1). Как видно, скорость релаксации  $b$  в области малых доз не зависит от средней концентрации парамагнитных центров. Определяемую в эксперименте скорость релаксации в этой области будем обозначать через  $b'$ ; в рассматриваемом случае  $b' = 0,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Начиная с концентрации около  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и выше, скорость релаксации становится линейной функцией средней концентрации и описывается соотношением

$$b = b_0 + 1,15 \cdot 10^{-13} C, \text{ где } b_0 = 0,12 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}. \quad (6.6)$$

Аналогичные эксперименты были проведены для всех замороженных растворов метанола, указанных в табл. 6.2. Всюду было найдено, что зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации радикалов имеет вид, характерный для первичной трековой пространственной неоднородности. При малых концентрациях, до области пересечения треков, скорость релаксации постоянна, а далее с увеличением дозы наблюдается линейная зависимость  $b = \alpha C$  с наклоном, характерным для равномерного пространственного распределения парамагнитных частиц  $\alpha \simeq \alpha_p \simeq 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Результаты экспериментов для систем V, VIII, X приведены на рис. 6.4, а, 6.5 (кривые 1). При облучении нейтронами (системы VIII—XII) скорость релаксации практически не зависит

от средней концентрации радикалов (рис. 6.5, кривые 1, 1'). Этот эффект, очевидно, связан как с повышенным значением локальных концентраций для этих образцов, так и со сравнительно малыми дозами, которые применялись в этих экспериментах. Существенно расширить диапазон доз оказалось невозможным ввиду увеличения под действием нейтронов фоновой активности за счет примесей в кварцевых стенках ампул с образцами. Одновременно с экспериментами по ЭСЭ для всех систем были сняты кривые накопления радикалов с помощью стационарного метода ЭПР. Некоторые результаты представлены на рис. 6.3, б и 6.4, б. Эти данные позволяют определить величину радиационно-химического выхода  $G_R$  (число радикалов, образующееся на 100 эВ поглощенной энергии), которая связывает среднюю концентрацию радикалов с дозой ( $C_{\text{ср}} = G_R D$ ) в каждом эксперименте.

Таким образом, уже на этом этапе результаты, полученные с помощью метода ЭСЭ для облученного метанола, достаточно определенно указывают на наличие эффектов первичной неоднородности пространственного распределения радикалов. Оказалось, что независимое подтверждение этого эффекта для метанола можно получить экспериментально, исследуя фазовую релаксацию радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  после фотоллиза тех же облученных систем I—XIII.

Под действием УФ-света происходит распад метанольных радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  на  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{H}$  и  $\text{CO}$  [17]. Радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\text{H}$  нестабильны в спиртовой матрице при 77К. В темновых условиях они реагируют между собой и с молекулами спирта, что приводит вновь к образованию радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  и некоторому уменьшению концентрации  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  по сравнению с исходной. В результате первичная неоднородность в распределении радикалов должна существенно уменьшиться за счет диффузии радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{H}$  и реакций рекомбинации активных частиц между собой и с метанольными радикалами. Поэтому есть ос-

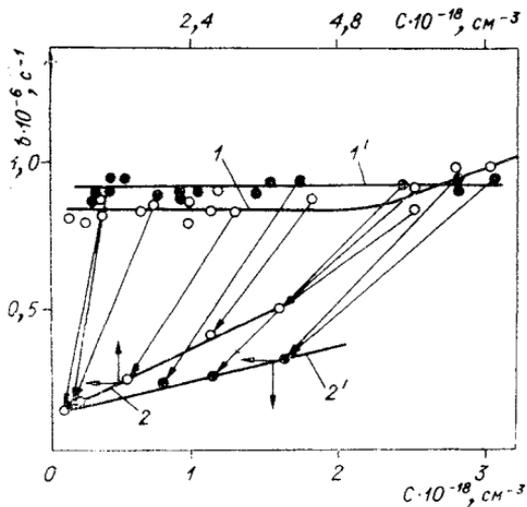


Рис. 6.5. Зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации радикалов в системах VIII (1, 2) и X (1', 2') 1, 1' — в ходе облучения; 2, 2' — после УФ-фотоллиза облученных образцов.

нование предполагать, что после освещения образцов УФ-светом с последующей их выдержкой в темновых условиях распределение метанольных радикалов по образцу будет близким к равномерному, что в свою очередь приведет к появлению линейной зависимости скорости релаксации от средней концентрации парамагнитных центров в УФ-освещенных образцах с тангенсом угла наклона, близким к  $\alpha_p$  и характерным для модельных систем с равномерным распределением радикалов.

Опыты с действием УФ-света на облученные образцы I—XIII были проведены параллельно с изложенными выше релаксационными измерениями. Их результаты представлены на тех же рис. 6.3—6.5 в виде кривых 2. Стрелками указаны изменения средней концентрации и скорости фазовой релаксации после УФ-фотолиза и выдержки в темновых условиях соответствующих облученных образцов \*. Видно, что в полном соответствии с ожидаемым результатом скорость релаксации становится линейной функцией средней концентрации и описывается соотношением типа (6.6) во всем интервале доступных для измерений концентраций радикалов  $\dot{C}H_2OH$ .

Результаты исследования фазовой релаксации при облучении метанола приведены в табл. 6.2. Из этих данных можно определить локальные концентрации радикалов в метаноле, облученном различными типами ионизирующих частиц. При равномерном распределении радикалов в метаноле вклад диполь-дипольного взаимодействия в скорость спада сигнала

ЭСЭ равен  $b = 1,1 \cdot 10^{-13} c^{-1}$ .

Поэтому, если считать, что пространственное распределение радикалов внутри треков равномерно, то локальная концентрация (в  $cm^{-3}$ ) будет

$$C_{лок} = 0,9 \cdot 10^{13} (b' - b_0), \quad (6.7)$$

где  $b'$  — скорость релаксации радикалов внутри трека (шпоры);  $b_0$  — начальная скорость релаксации, равная во всех экспериментах с метанолом  $0,12 \times 10^{-6} c^{-1}$ . Рассчитанные таким образом локальные

Таблица 6.3

Экспериментальные значения радиационно-химических выходов, радиусов треков и локальных концентраций в облученном при 77К метаноле

Излучатель	ЛДЭ, эв/А	$G_R, 1/100$ эВ	$C_{лок} \cdot 10^{-18}, cm^{-3}$	$R_{тр}, \mu$
$\beta(T)$	1,1	5,5	2,5	90
$Li^6(n, \alpha)T$	16	2,6	7	130
$Po^{210}(\alpha)Pb$	20	3,3	8	155
$B^{10}(n, \alpha)Li^7$	43	1,0	7,5	130
$U^{235}(n, f)Pp.$	540	0,2	7,3	180
$\beta (S^{35})$	1	6	1,7	(90)

\* Облучение образцов видимым светом приводит к исчезновению в спектре ЭПР линии стабилизированного электрона. Суммарная концентрация парамагнитных центров после освещения практически не меняется. Зависимость скорости релаксации от средней концентрации также не меняется.

концентрации приведены в табл. 6.3. Отметим, что близкие значения локальных концентраций получаются из условия  $C_{\text{лок}} = C^*$ , где  $C^*$  — средняя концентрация, соответствующая переходной области на кривой  $b(C)$ , что также качественно подтверждает трековую модель пространственного распределения.

Из данных по локальным концентрациям радикалов можно оценить геометрические размеры областей их стабилизации — радикальных треков. Предполагая, что радикальные треки имеют вид цилиндров с радиусом  $R_{\text{тр}}$  и длиной  $l$ , равной длине пробега ионизирующей частицы, получаем

$$R_{\text{тр}} = \left( \frac{G_R \cdot \text{ЛПЭ}}{100\pi C_{\text{лок}}} \right)^{1/2}. \quad (6.8)$$

Локальные концентрации радикалов, как видно из приведенных в табл. 6.3 данных, при облучении метанола различными излучателями, изменяются от  $1,7 \cdot 10^{18}$  до  $8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, причем, начиная с ЛПЭ  $\sim 16$  эВ/Å, локальная концентрация остается примерно постоянной. Радиусы треков с изменением ЛПЭ от 11 до 540 эВ/Å увеличиваются от 90 до 180 Å. Проведенный в работах [7—10] анализ механизма радиолитического разложения метанола показывает, что размеры областей стабилизации первичных радикальных частиц определяются не диффузией их активных предшественников, а длиной пробега вторичных электронов, а выходы стабилизированных парамагнитных центров ( $\text{СН}_2\text{ОН}$  и  $e_{\text{ст}}$ ) соответствуют выходу непрорекомбинировавших ионных пар, возникших в первичном акте взаимодействия излучения с веществом.

Исследования фазовой релаксации позволили обнаружить трековые эффекты также в других облученных полярных соединениях [14, 15]. Мы не

будем детально останавливаться на этих работах, так как методика эксперимента и анализ данных были полностью аналогичны только что описанному для метанола. Значения локальных концентраций радикалов, радиусов радикальных треков и радиационных выходов для ряда исследованных систем приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4  
Величины локальных концентраций, радиусов треков и радиационно-химических выходов для радикалов в ряде α-облученных ( $\text{Po}^{210}$ ) спиртов и в облученном нейтронами ( $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{T}$ ) ацетате лития

Облучаемое вещество	$C_{\text{лок}}$ , 10 <sup>-18</sup> , см <sup>-3</sup>	$R_{\text{тр}}$ , Å	$G_R$ , 1/100эВ
Циклогексанол	12	120	2,6
Глицерин	9,5	120	2,0
Изобутанол	12	125	2,9
Аллиловый спирт	12	145	4
Ацетат лития	3	95	0,35

## 1.2. Пространственное распределение радикалов в $\gamma$ -облученных органических соединениях

Чаще всего при радиационно-химических исследованиях используются источники  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ . Передача энергии  $\gamma$ -кванта веществу происходит в шпорах, блоках и коротких треках (см. рис. 6.2). В качестве характеристики ЛПЭ  $\gamma$ -квантов можно принять величину ЛПЭ для вторичных электронов, т. е.  $1 \text{ эВ/А}$ . Поэтому естественно ожидать, что локальная концентрация радикальных продуктов при  $\gamma$ -облучении будет меньше, чем для излучателей с большими значениями величины ЛПЭ, и трековые эффекты будут обнаруживаться только в области сравнительно малых средних концентраций радикалов, т. е. в области малых доз облучения.

Трековые эффекты в  $\gamma$ -облученных замороженных растворах метанола при 77К были изучены в работе [12]. Результаты экспериментов приведены на рис. 6.6. Как ожидалось, при малых дозах облучения скорость фазовой релаксации не зависит от средней концентрации радикалов. Отметим, что эффект в значительной степени маскируется ошибкой эксперимента. Поэтому существенное значение приобретают опыты с воздействием на радикалы в  $\gamma$ -облученном метаноле УФ-света, аналогичные описанным в предыдущем разделе. Данные таких экспериментов приведены на рис. 6.6. Видно, что точки, соответствующие предполагаемой области трековых эффектов, сместились на прямую, отвечающую равномерно распределению радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$ . На рис. 6.6 приведена также кривая накопления радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  в ходе радиолитиза, из которой определен радиационный выход радикалов, равный  $6 \frac{1}{100} \text{ эВ}$ .

Эти данные позволяют определить концентрацию спинов в радикальной шпоре:

$$C_{\text{лок}} = 1,66 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$$

Если считать шпоры сферическими с радиусом,

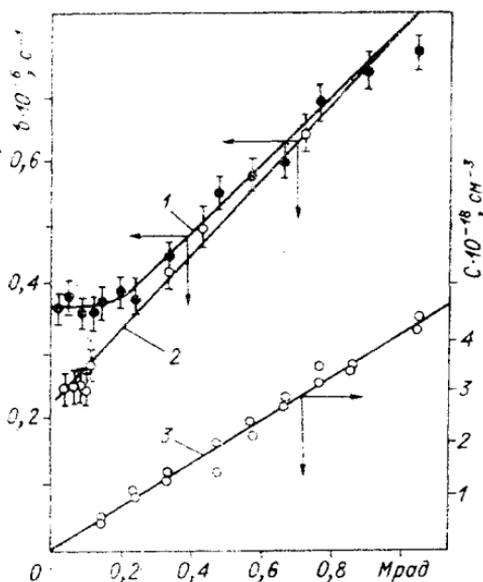


Рис. 6.6. Зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации радикалов при  $\gamma$ -облучении метилового спирта при 77К.

1 — в ходе облучения; 2 — после УФ-фотолиза облученных образцов; 3 — кинетическая кривая накопления радикалов.

близким к длине пробега вторичного электрона, т. е.  $\approx 90 \text{ \AA}$  [7, 10], то из величины локальной концентрации для  $\gamma$ -облученного метанола следует, что в одной шпоре находится 4—5 радикалов.

Следует отметить различный масштаб шпоровых и трековых эффектов. Переход от области независимости скорости релаксации от концентрации к линейной зависимости, соответствующей равномерному распределению, в случаях, например,  $\alpha$ -облученного метанола происходит при значительно больших средних концентрациях радикалов, чем в случае  $\gamma$ -облученного метилового спирта. Этого и следует ожидать, поскольку в переходной области  $C_{\text{лок}} \simeq C_{\text{ср}}$ , а для  $\alpha$ -облученных образцов  $C_{\text{лок}}$  превышает  $C_{\text{лок}}$  в случае  $\gamma$ -облучения.

Зависимость скорости спада сигнала первичного ЭСЭ от концентрации радикалов была изучена для большого числа различных по структуре  $\gamma$ -облученных органических веществ [10, 15]. Данные о структуре радикалов и области концентраций, в которых проведены измерения фазовой релаксации для ряда экспериментов, приведены в табл. 6.5. Было установлено, что кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ описывается простой экспоненциальной функцией  $V(2\tau) = \exp(-2b\tau)$ . Зависимость скорости релаксации от средней концентрации радикалов для всех исследованных систем линейна и описывается соотношением

$$b = b_0 + \alpha C. \quad (6.9)$$

Определенные на опыте значения начальных скоростей релаксации  $b_0$  и значения  $\alpha$  для ряда веществ суммированы в той же

Таблица 6.5

Параметры, характеризующие зависимость скорости фазовой релаксации от концентрации парамагнитных частиц в  $\gamma$ -облученных при 77 К органических соединениях

Облучаемое соединение, радикал	Интервал концентраций $C \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^{13},$ $\text{ см}^{-3} \cdot \text{ с}^{-1}$	$b_0 \cdot 10^{-6},$ $\text{ с}^{-1}$
Циклогексанол $C_6H_{10}OH$	0,5÷40	1,2	0,3
Аллиловый спирт $\dot{C}H_2-CH=CH_2$	1÷35	1,1	0,55
Янтарная кислота ( $COOH$ ) $\dot{C}H_2CH_2(COOH)$ —	1÷40	1,2	0,2
Циклогексан $\dot{C}_6H_{11}$	0,5÷25	1,2	0,6
Гептан $\dot{C}_7H_{15}$	1÷30	0,9	0,75
Полиэтилен — $CH_2\dot{C}H-CH_2-$	1÷20	1,3	0,35
Полиизобутилен — $CHC(\dot{C}H_3)_2-$	1÷20	1,7	0,35
Ацетат лития $CH_3CO_2^{\dot{-}2}$	0,3÷10	1,1	0,12
Тимин	1÷30	1,0	0,3

таблице. Полученные значения  $\alpha$  в пределах точности экспериментов (абсолютная точность в определении  $\alpha$  составляет  $\sim 50\%$  и обусловлена в основном ошибкой в определении абсолютной средней концентрации радикалов с помощью метода ЭПР) согласуются со значением этого коэффициента для систем с равномерным распределением радикалов. Отсюда можно заключить, что для указанных в табл. 6.5 систем и условий эксперимента отсутствуют как трековые эффекты, так и эффекты вторичной неоднородности в пространственном распределении радикалов.

### *1.3. Изучение трековых эффектов в облученных замороженных водных растворах серной и фосфорной кислот*

Пространственное распределение радикальных продуктов радиоллиза определяется распределением в треке их активных предшественников — ионов, вторичных электронов, возбужденных состояний. При облучении замороженных водных растворов серной и фосфорной кислот стабилизируются атомы водорода и ион-радикалы  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{PO}_4^{2-}$  соответственно. Анализ механизма образования этих частиц показывает, что активным предшественником атома водорода является вторичный электрон, а ион-радикалов — положительные ионы [18]. Учитывая это, можно ожидать, что атомы водорода и ион-радикалы по-разному пространственно распределены в радикальном треке.

В работе [19] была исследована кинетика спада сигналов первичного ЭСЭ атомов водорода и ион-радикалов в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -облученных замороженных водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для определения локальных концентраций парамагнитных частиц была проанализирована зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации парамагнитных частиц в ходе облучения. Как было показано в гл. 3, особенностью фазовой релаксации атомов водорода в изучаемых системах является то, что их диполь-дипольное взаимодействие между собой проявляется в спаде сигнала ЭСЭ атомов водорода через механизм мгновенной диффузии. Малая эффективность механизма спектральной диффузии в этом случае связана с тем, что спины атомов водорода сравнительно медленно меняют свою ориентацию относительно внешнего постоянного магнитного поля в процессе спин-решеточной релаксации и спиновой диффузии. Поэтому при анализе трековых эффектов для атомов водорода оказалось необходимым исследовать зависимость скорости спада сигнала ЭСЭ не только от средней концентрации спинов в ходе облучения, но и от амплитуды СВЧ-импульсов.

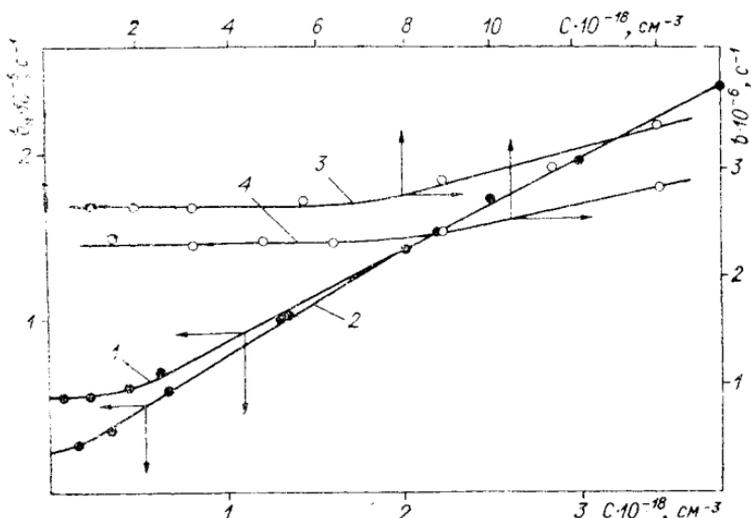


Рис. 6.7. Зависимость скорости релаксации атомов H ( $b_M$ ) от их средней концентрации в  $\alpha$ -облученных при 77К серной (1) и фосфорной (2) кислотах; зависимость скорости релаксации ( $b$ ) нон-радикалов от их концентрации в  $\alpha$ -облученных при 77К серной (3) и фосфорной (4) кислотах.

В работе [19] показано, что для обеих систем независимо от типа облучения скорость релаксации связана с амплитудой СВЧ-импульсов соотношением

$$b = b' + b_M \left\langle \sin^2 \frac{1}{2} \theta(\omega, H_1) \right\rangle, \quad (6.10)$$

где  $\theta(\omega, H_1)$  — угол поворота спинов с резонансной частотой  $\omega$  СВЧ-импульсами, а  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по спектру ЭПР атома водорода. Согласно результатам анализа фазовой релаксации атомов водорода в этих системах (гл. 3, § 3.6),  $b_M$  определяется локальной концентрацией атомов водорода:

$$b_M = 5,5 \cdot 10^{-13} C_{\text{лок}}(\text{H}) \text{ с}^{-1}. \quad (6.11)$$

На рис. 6.7 (кривые 1, 2) приведены зависимости  $b_M$  от средней концентрации атомов водорода  $C_{\text{ср}}(\text{H})$  в  $\alpha$ -облученных образцах. При малых концентрациях атомов H до области  $(0,3 \div 0,8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$   $b_M$  нелинейно зависит от  $C_{\text{ср}}(\text{H})$ . С увеличением концентрации  $b_M$  асимптотически стремится к линейной зависимости от  $C_{\text{ср}}(\text{H})$ , соответствующей случаю равномерного распределения атомов водорода.

Из данных по фазовой релаксации в области малых концентраций была определена локальная концентрация атомов водорода с помощью соотношения

$$C_{\text{лок}} = \frac{b - b'}{5,5 \cdot 10^{-13} \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle} = \frac{b_M}{5,5 \cdot 10^{-13}} \text{ см}^{-3}. \quad (6.12)$$

Радиационно-химические выходы, локальные концентрации и радиусы треков в облученных при 77К кислотах

Раствор	Радикал	Тип излучения	$G_R$ , 1/100 эВ	$C_{\text{лок}} \cdot 10^{-17}$ , см <sup>-3</sup>	$R_{\text{тр}}$ , Å
8 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H	$\gamma(\text{Co}^{60})$	2,2	$\leq 2$	—
	H	$\beta(\text{T})$	2,0	$\leq 2$	—
	H	$\alpha(\text{Po}^{210})$	0,85	10	250
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\gamma(\text{Co}^{60})$	2,0	6	—
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\beta(\text{T})$	2,0	15	65
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\alpha(\text{Po}^{210})$	1,7	120	100
12 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H	$\alpha(\text{Po}^{210})$	0,46	4	290
	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\alpha(\text{Po}^{210})$	1,1	110	85

Рассчитанные таким способом локальные концентрации атомов водорода в  $\alpha$ -облученных кислотах и размеры радикального трека, найденные, исходя из цилиндрической модели, приведены в табл. 6.6. Для  $\gamma$ - и  $\beta$ -облученных образцов дана верхняя оценка  $C_{\text{лок}}$  атомов водорода, поскольку экспериментально не удается выделить область, где  $b_m$  не зависит от средней концентрации атомов водорода. Это обстоятельство не позволяет из этих данных определить и размер радикального трека для атомов водорода в  $\gamma$ - и  $\beta$ -облученных образцах.

В отличие от атомов водорода частота поворота спинов ион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при 77К достаточно велика. Поэтому взаимодействие между ион-радикалами должно проявляться в спаде их сигнала ЭСЭ по механизму спектральной диффузии. Для  $\gamma$ -облученных образцов вклад ион-радикалов в скорость релаксации  $b'$  определяется линейной функцией (гл. 3, § 3.6)

$$b' = b_0 + \alpha_c C_{\text{и, лок}} \quad (6.13)$$

а  $\alpha_c = 1,2 \cdot 10^{-13}$  и  $1,3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> для ион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> соответственно.

На рис. 6.7 (кривые 3, 4) приведены экспериментальные данные по зависимости  $b$  от концентрации ион-радикалов в  $\alpha$ -облученных образцах. Такие же нелинейные зависимости  $b$  от концентрации SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> были получены также и для  $\beta$ -облученных образцов. Для  $\gamma$ -облученных образцов вклад ион-радикалов в фазовую релаксацию атомов водорода соответствует случаю их равномерного распределения и описывается (6.13). Из этих данных, используя (6.13), были рассчитаны локальные концентрации ион-радикалов и радиусы радикальных треков. Результаты расчетов суммированы в табл. 6.6. Здесь же приве-

дены величины радиационно-химических выходов радикалов в этих системах.

Из этих результатов следует, что локальные концентрации ион-радикалов существенно больше, чем для атомов водорода, хотя их средние концентрации примерно равны. Кроме этого, радиусы радикальных треков для тяжелых анион-радикалов заметно меньше, чем для атомов водорода.

Полученные данные интерпретируются авторами [19] в рамках коаксиальной модели радикального трека. Предполагается, что анион-радикалы локализованы в центре цилиндрического трека с радиусом порядка  $65 \div 85 \text{ \AA}$ , а атомы водорода локализованы в цилиндрическом слое толщиной  $\sim 120 \text{ \AA}$ .

Таким образом, с помощью метода ЭСЭ удастся подойти не только к определению локальных концентраций и других параметров, характеризующих первичную трековую неоднородность, но и существенно продвинуться в направлении исследования взаимного пространственного расположения различных парамагнитных центров, возникающих в результате действия излучения на вещество.

## § 2. ПРИМЕНЕНИЕ ЭСЭ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Сигнал ЭСЭ формируется серией СВЧ-импульсов за время  $\sim 10^{-6}$  с. Поэтому метод ЭСЭ в принципе дает возможность регистрировать парамагнитные частицы через короткое время  $\sim 10^{-6}$  с после импульсной их генерации. В качестве инициирующего источника могут быть использованы световые импульсы или импульсы от ускорителей заряженных частиц.

Такой кинетический вариант метода ЭСЭ был разработан в [20] и реализован для исследования спин-решеточной и фазовой релаксации, а также кинетики гибели короткоживущих радикалов семихионного типа, образующихся при импульсном фотолизе растворов 9, 10-антрахинона (AQ) в изопропиловом спирте при комнатной температуре.

Установка для регистрации короткоживущих радикалов, возникающих в растворе после действия светового импульса, была разработана на основе ЭПР-релаксометра ИХКиГ СО АН СССР, описанного в гл. 2. Ее блок-схема представлена на рис. 6.8, а. В качестве импульсного источника света использовали лампу ИСП-500. Программный блок 1 формирует серию 4-х импульсов, первый из которых поступает на блок питания 2 лампы ИСП-500 3 и осуществляет запуск лампы. С помощью оптической системы свет попадает на образец, помещенный в резонатор 4 релаксометра. Три последующих импульса из серии, формируемой программным блоком, идут на запуск импульсного СВЧ-генератора 5. СВЧ-импульсы по волновод-

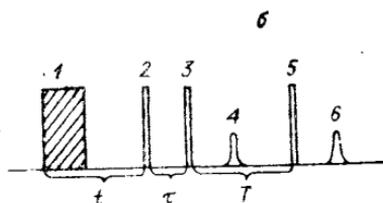
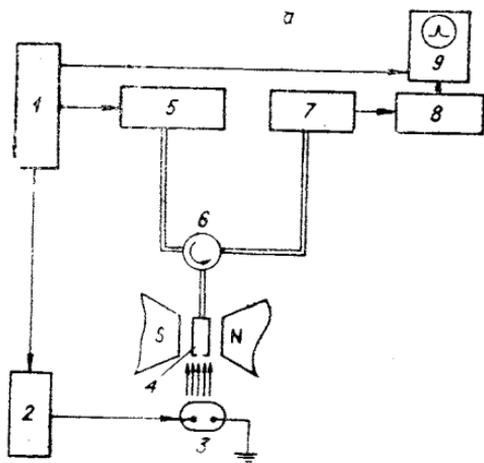


Рис. 6.8. Блок-схема установки ЭСЭ для импульсного фотолиза (а). Последовательность действия светового, СВЧ-импульсов и возникновения сигналов спинового эха (б): 1 — световой импульс; 2, 3, 5 — СВЧ-импульсы; 4 — сигнал первичного эха; 6 — сигнал стимулированного эха.

Длительность СВЧ-импульсов, формирующих спиновое эхо, составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-8}$  с. Напряженность СВЧ-поля, необходимая для формирования сигнала эха при такой длительности СВЧ-импульсов, равна примерно 4 Э. Этим определяется разрешающая способность ЭПР-релаксометра при развертке внешнего магнитного поля  $H_0$ , составляющая также примерно 4 Э. Чувствительность установки, оцениваемая для условий полного возбуждения спектра и отсутствия влияния релаксационных эффектов на величину сигнала эха, равна  $\sim 10^{15}$  спинов в образце.

Фотолиз растворов антрахинона осуществляли полным светом лампы ИСШ-500 в резонаторе релаксометра при медленном протекании раствора через плоскую ампулу из оптического кварца толщиной 0,1 см. В установке использовали резонатор типа  $TE_{011}$  отражательного типа. Освещение раствора проводили через отверстие диаметром 0,6 см в задней стенке резона-

ному тракту поступают в резонатор для возбуждения сигнала спинового эха. Сигнал спинового эха через циркулятор 6 поступает на вход СВЧ-усилителя 7 и после амплитудного детектирования 8 регистрируется на экране запоминающего осциллографа 9.

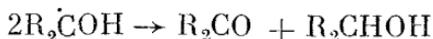
Порядок следования светового и СВЧ-импульсов, а также последовательность возникновения первичного и стимулированного эха представлены на рис. 6.8, б. Двухлучевой осциллограф дает возможность одновременно с регистрацией сигнала спинового эха контролировать положение, форму и интенсивность светового импульса. Времена  $t$ ,  $\tau$  и  $T$  можно варьировать независимо друг от друга в пределах:  $10^{-7} \leq t \leq 10^{-3}$  с;  $0,3 \cdot 10^{-6} \leq \tau \leq 10^{-4}$  с;  $0,3 \cdot 10^{-6} \leq T \leq 10^{-4}$  с.

тора. Непосредственно у отверстия находилась ампула с раствором. Время между вспышками составляло 30 с.

Механизм фотолиза растворов антрахинона AQ детально изучен методом флеш-фотолиза [21]. Образующиеся в первичном акте синглетно-возбужденные частицы  $AQ^*(S)$  после интеркомбинационного перехода дают триплетно-возбужденное состояние  $AQ^*(T)$ . Эти частицы взаимодействуют с растворителем  $R_2CHOH$  (спиртом), образуя два типа радикалов —  $A\dot{Q}H$  и  $R_2\dot{C}OH$  по реакции



Гибель радикалов в темновых условиях происходит главным образом по реакции диспропорционирования



При освещении растворов антрахинона был зарегистрирован сигнал ЭСЭ, спектр которого при развертке магнитного поля представляет собой одиночную линию шириной  $\sim 5$  Э. Из двух возможностей эта линия может быть отнесена к радикалам семихинонного типа  $A\dot{Q}H$ , поскольку для радикалов  $(CH_3)_2\dot{C}(OH)$  должен был бы наблюдаться спектр с характерной сверхтонкой структурой и общей шириной около 100 Э.

Амплитуда сигнала ЭСЭ зависит как от интервала  $t$ , поскольку радикалы гибнут со временем, так и от интервалов  $\tau$  и  $T$  вследствие процессов парамагнитной релаксации. На рис. 6.9 представлена зависимость логарифма амплитуды сигналов первичного и стимулированного эха от времени  $\tau$  (для первичного эха) и  $T$  (для стимулированного эха) при нескольких фиксированных значениях  $t$ , соответствующих различным степеням гибели радикалов. Из рис. 6.9 видно, что в пределах погрешности эксперимента снад сигнала первичного и стимулированного эха описывается зависимостями

$$v(2\tau) = v_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right); \quad (6.15)$$

$$v(2\tau + T) = v(2\tau) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right).$$

Параметры  $T_1$  и  $T_2$  представляют собой времена спин-решеточной и фазовой релаксации. Определяемые из тангенсов угла наклона экспериментальных кривых величины  $T_2$  и  $T_1$  не зависят от степени гибели радикалов и равны  $1,9 \cdot 10^{-6}$  и  $2,3 \cdot 10^{-6}$  с соответственно. Отсутствие зависимости  $T_2$  и  $T_1$  от концентрации радикалов обусловлено тем, что концентрация радикалов,

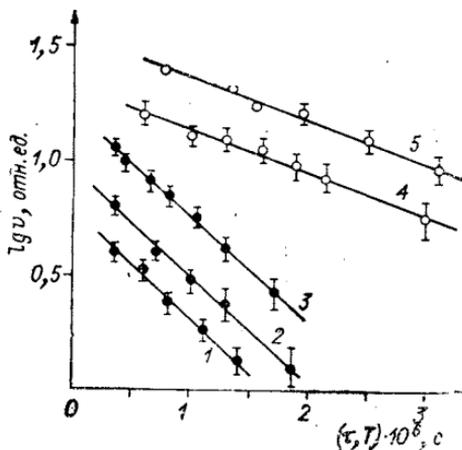


Рис. 6.9. Зависимость логарифма амплитуды первичного эха от  $\tau$  (1—3) при следующих значениях  $t$  (в с): 1 —  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $3,3 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $4,3 \cdot 10^{-5}$ . Зависимость логарифма амплитуды стимулированного эха от  $T$  (4, 5) при значениях  $t$ , равных  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,7 \cdot 10^{-5}$  соответственно.

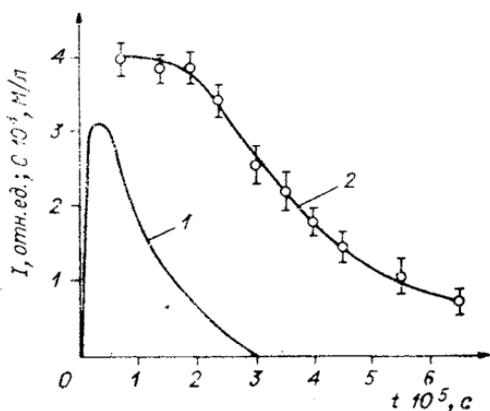


Рис. 6.10. Зависимость интенсивности света (1) и концентрации AQN (2) от времени.

генерируемых световой вспышкой, достаточно мала для того, чтобы взаимодействие между ними не давало заметного вклада в процессы парамагнитной релаксации.

Зависимость концентрации AQN от времени после начала светового импульса представлена на рис. 6.10. Здесь же дана зависимость интенсивности света от времени. После прекращения действия света ( $t \geq 3 \cdot 10^{-5}$  с) кинетика гибели радикалов описывается уравнением второго порядка по концентрации AQN. Этот результат находится в соответствии с данными работы [21]. Из экспериментальных данных была рассчитана константа диспропорционирования  $K = 1,5 \cdot 10^8$  л·м<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Погрешность в определении константы обусловлена в основном абсолютной ошибкой измерения концентрации радикалов, поэтому приведенное значение  $K$  определено с точностью до множителя, лежащего в пределах от 0,5 до 2.

Следует отметить, что в работе [20] не удалось наблюдать сигнала спино-

вого эха от радикалов  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ , образующихся по реакции (6.14). Это связано, по-видимому, с тем, что время жизни данного радикала меньше  $10^{-6}$  с и из-за большой длительности светового импульса не удается создать количество радикалов, достаточное для регистрации. Эти трудности могут быть преодолены, если использовать в качестве инициатора источника лазер или ускоритель электронов с достаточно короткими и мощными импульсами.

Применение метода ЭСЭ в сочетании с импульсной генерацией короткоживущих парамагнитных частиц может быть весьма полезным для изучения кинетики их образования и гибели. Кинетический вариант метода ЭСЭ позволяет измерять скорости химических реакций, в которые вступают активные радикалы во времена  $t \geq 10^{-6}$  с после их образования. Этим же способом можно измерить, например, и скорость тушения фосфоресценции после импульсного электронного возбуждения молекул в триплетное состояние.

### § 3. ЭЛЕКТРОННОЕ СПИНОВОЕ ЭХО ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Изучение ЭСЭ триплетных возбужденных состояний в молекулярных кристаллах было осуществлено Шмидтом, Ван дер Ваальсом и др. [22, 23]. Триплетные состояния получались в результате возбуждения светом молекул их основного синглетного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_1$  и последующего перехода молекулы в нижнее триплетное возбужденное состояние  $T_0$ . На рис. 6.11, а приведена схема уровней и переходов, ведущих к появлению триплетных состояний. Изучение триплетных состояний можно проводить в условиях непрерывного облучения светом, когда заселенность триплетных состояний принимает стационарное значение, или после облучения системы коротким импульсом света.

В работах [22, 23] изучалось ЭСЭ триплетных состояний в нулевом магнитном поле. Рассмотрим кратко механизм формирования сигнала ЭСЭ триплетов в такой специфической ситуации.

Спин-спиновое диполь-дипольное или спин-орбитальное взаимодействие двух неспаренных электронов триплетной молекулы расщепляет ее уровни на три подуровня. Масштаб диполь-дипольного взаимодействия спинов в триплете,  $\frac{\mu^2}{hr^3} \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , попадает в микроволновый диапазон, и поэтому обычные ЭПР-спектрометры позволяют изучать резонансные переходы между подуровнями триплетного и безразличного внешнего магнитного поля. Спин-гамма-тонан триплетного в нулевом поле принимает вид [24]

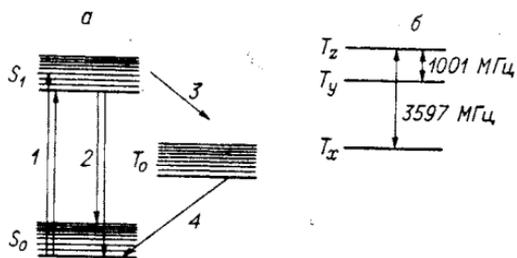


Рис. 6.11. Схема уровней и переходов, ведущих к появлению триплетных состояний (а) и расщепление триплетного уровня  $T_0$  в химическом (б).

1 — световая накачка; 2 — флуоресценция; 3 — межсистемный переход  $S_1 \rightarrow T_0$ ; 4 — фосфоресценция.

$$\hat{H} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2),$$

где  $D$ ,  $E$  — параметры, характеризующие расщепление в нулевом поле. Собственными состояниями этого гамильтониана являются функции

$$\begin{aligned} |T_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right); \\ |T_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right); \\ |T_z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \end{aligned}$$

где  $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  — собственные значения операторов  $\hat{S}_{1z}$  и  $\hat{S}_{2z}$  в системе координат, в которой ось  $z$  совпадает с осью  $z$  в системе главных осей тензора расщепления в нулевом поле.

В состояниях  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  намагниченность равна нулю, и поэтому картина формирования сигнала ЭСЭ в этом случае несколько отличается от той, которая была описана в гл. 1. Однако с помощью СВЧ-импульса можно создать состояние триплетных молекул с отличной от нуля намагниченностью, дальнейшая эволюция которой описывается в рамках обычной векторной модели. Это можно пояснить следующим образом. Выделим два уровня, например  $T_x$  и  $T_z$  (см., например, рис. 6.11, б), частота перехода между которыми равна несущей частоте СВЧ-импульса. В этом случае изменения состояния триплета можно рассматривать в двухуровневом приближении, а эволюцию этой двухуровневой подсистемы можно описать с помощью эффективного спина  $S_{\text{эфф}} = 1/2$  [25]. СВЧ-импульс с амплитудой  $\omega_1 = \gamma_e H_1$  и продолжительностью  $t_{\text{и}}$  поворачивает эффективный спин на угол  $\theta = \omega_1 t_{\text{и}}$ . Если в начальный момент  $S_{\text{эфф}}$  находился, например, в состоянии  $T_z$ , то импульс СВЧ-поля, направленного вдоль оси  $x$ , переведет его в состояние с волновой функцией

$$\Psi_0 = e^{-i\theta \hat{S}_{x,\text{эфф}}} |T_z\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |T_z\rangle - i \sin \frac{\theta}{2} |T_x\rangle.$$

Когда угол поворота становится равным  $\pi/2$ , т. е.  $\theta = \pi/2$ , получается состояние с намагниченностью, направленной вдоль оси  $y$ , так как

$$\langle \Psi_{\frac{\pi}{2}} | \hat{S}_y | \Psi_{\frac{\pi}{2}} \rangle = -1; \quad \langle \Psi_{\frac{\pi}{2}} | \hat{S}_x | \Psi_{\frac{\pi}{2}} \rangle = \langle \Psi_{\frac{\pi}{2}} | \hat{S}_z | \Psi_{\frac{\pi}{2}} \rangle = 0.$$

Для этого состояния уже можно наблюдать сигнал свободной индукции или сигналы ЭСЭ, если на систему воздействовать соответствующими СВЧ-импульсами. ЭСЭ триплетных состоя-

ний можно зарегистрировать и при наложении внешнего магнитного поля. В ситуации сильных магнитных полей, когда спин триплетной молекулы квантуется уже не вдоль главных осей тензора нулевого расщепления, а вдоль направления внешнего магнитного поля, картина формирования сигналов ЭСЭ полностью описывается обычной векторной моделью.

Шмидт [22] исследовал сигнал первичного ЭСЭ триплетных возбужденных состояний молекул хинолина- $h_7$  и полностью дейтерированного хинолина- $d_7$  ( $C_9ND_7$ ), внедренных в решетку дюрена. Триплетные молекулы генерировались либо непрерывным облучением, либо импульсом света продолжительностью 2 мкс. Измерения были проведены при двух температурах: 1, 2 и 4,2К. Максимальная концентрация триплетных молекул составляла примерно  $5 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ . Чувствительность прибора  $5 \cdot 10^{11}$  триплетных молекул в образце. Расщепление триплетных состояний хинолина- $d_7$  изображено на рис. 6.11, б.

В экспериментах [22] СВЧ-импульсы с продолжительностью 0,4 мкс и амплитудой  $H_1 \approx 0,3$  Э формируют сигнал ЭСЭ на переходе  $T_y \leftrightarrow T_z$ . Такие параметры СВЧ-импульса обеспечивали возбуждение всех триплетных молекул на данном переходе. Процессы фазовой релаксации разрушают когерентность состояния триплетных молекул и соответственно уменьшается амплитуда сигнала ЭСЭ. Найденные в эксперименте характерные времена спада сигнала первичного ЭСЭ в  $e$  раз суммированы в табл. 6. 7.

Экспериментально найдено, что времена релаксации  $T_\Phi$  в исследованном диапазоне не зависят от концентрации триплетов. Существенный вклад в фазовую релаксацию вносит взаимодействие с магнитными ядрами матрицы. На это указывает заметное уменьшение времени фазовой релаксации при переходе от дейтерированной матрицы к протонированной.

Для возбуждения сигнала ЭСЭ населенности выделенной пары триплетных подуровней должны отличаться. Реальная разность населенностей определяется скоростями трех процессов: скоростью перехода из синглетного состояния  $S_1$  в данный подуровень триплета, скоростью высвечивания с данного подуровня и скоростью установления равновесного распределения населенностей подуровней триплета. При этом надо отметить, что из симметрии электронных орбиталей функций синглетных

Таблица 6.7  
Времена фазовой релаксации  $T_\Phi$  триплетных состояний

Система	$T$ , К	$T_\Phi$ , мкс
Хинолин- $h_7$ в дюрене- $h_{14}$	1,2	$2,5 \pm 0,2$
Хинолин- $d_7$ в дюрене- $d_{14}$	1,2	$38 \pm 2$
	4,2	
Хинолин- $d_7$ в дюрене- $h_{14}$	1,2	$12,1 \pm 1$

( $S_0$ ,  $S_1$ ) и триплетного ( $T_0$ ) состояний вытекают определенные правила отбора для переходов. Например, симметрия орбитальных функций  $S_1$  и  $T_0$  молекул хинолина такова, что переход из  $S_1$  в  $T_0$  идет только по одному из трех возможных каналов, а именно в состояние  $T_2$ .

При 4,2К спин-решеточная релаксация триплетных молекул хинолина происходит достаточно эффективно, и поэтому за время жизни молекулы по отношению к фосфоресцентному высвечиванию успевает установиться равновесное распределение населенностей триплетных подуровней. В таком случае амплитуда сигнала ЭСЭ пропорциональна разности квазиравновесных населенностей состояний  $T_y$  и  $T_z$  (см. рис. 6.11, б). При 1,2К за время фосфоресценции спин-решеточная релаксация не успевает обнаружиться. В этом случае ненулевая разность населенностей уровней  $T_y$  и  $T_z$  обязана селективному характеру синглет-триплетных  $S_1 \rightarrow T_0$  переходов в молекуле.

Исследования ЭСЭ азафталинов, проведенные в [22], были продолжены в работе [23]. В течение минуты исследованные образцы облучались светом. После выключения света через 5 с на систему подавались СВЧ-импульсы, формирующие сигнал эха. В экспериментах при 4,2К к моменту включения СВЧ-импульсов в системе успевало установиться квазиравновесное распределение населенности подуровней триплетта. Сигнал ЭСЭ формировался возбуждением перехода  $T_z \rightarrow T_x$  (см. рис. 6.11, б). Характерное время спада амплитуды сигнала первичного ЭСЭ  $C_9ND_7$  в дюрене оказалось равным  $T_{\phi} = 18,5$  мкс.

Для того чтобы выяснить, связана ли фазовая релаксация с процессом спектральной диффузии, были осуществлены эксперименты по методике Карра — Парселла. Оказалось, что при наблюдении сигнала ЭСЭ в многоимпульсном варианте Карра — Парселла время спада сигнала ЭСЭ удлиняется до 500 мкс. Это доказывает, что фазовая релаксация триплетных азафталинов обусловлена процессом спектральной диффузии.

Можно указать в принципе два механизма спектральной диффузии, связанных с взаимодействием триплетных экситонов с магнитными ядрами. Это взаимодействие может быть случайным образом модулировано переворотами ядерных спинов в процессе их спиновой диффузии или спин-решеточной релаксации. Другой возможный механизм случайной модуляции СТВ связан с триплет-триплетным переносом энергии. Если возбуждение передается от одной молекулы к другой, то при этом изменяется и конфигурация ядерных спинов, окружающих триплетную возбужденную молекулу. В этом случае скорость спектральной диффузии будет контролироваться скоростью миграции триплетного экситона. Для исследованных в работах [22, 23] систем конкретные механизмы спектральной диффузии пока не анализировались.

Таким образом, эксперименты Шмидта и др. доказывают практическую возможность изучения триплетных возбужденных состояний с помощью метода ЭСЭ. Метод ЭСЭ может найти применение для измерения времен жизни триплетных состояний и времен парамагнитной релаксации триплетов. Повышая концентрацию триплетов, с помощью ЭСЭ можно, например, найти вклад взаимодействия триплетных молекул между собой в процесс разрушения когерентности состояния триплетов, т. е. в процесс деполаризации флуоресценции. Кроме этого, импульсным методом ЭСЭ можно в принципе измерить населенность триплетных подуровней сразу после  $S_1 \rightarrow T_0$  перехода, до установления квазиравновесного распределения населенностей подуровней триплетта. Это дает возможность изучать селективный характер интеркомбинационного перехода на подуровни триплетта. Анализ кинетики спада сигналов ЭСЭ может дать ценную информацию о скорости миграции триплетного возбуждения\*.

#### § 4. СНИНОВОЕ ЭХО ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛАХ

Сигналы первичного и стимулированного ЭСЭ электронов проводимости в металле были обнаружены в работах Харахашьяна, Жихарева и др. [26—28]. Были исследованы мелкие сфероидальные частицы чистого лития с диаметром порядка 1 мкм при температурах 77, 300, 390 и 410К. Результаты этих работ носят пока предварительный характер. Тем не менее они демонстрируют принципиальную возможность применения метода ЭСЭ для изучения электронов проводимости в металлах.

В работах [26, 27] кинетика спада сигналов первичного и стимулированного ЭСЭ была аппроксимирована простыми экспоненциальными функциями вида

$$\begin{aligned} v(2\tau) &= v_0 \exp(-2\tau/T_2); \\ v(2\tau + T) &= v(2\tau) \exp(-T/T_1). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Найденные времена поперечной и продольной релаксации в пределах погрешности эксперимента совпали между собой. Например, при  $T = 300\text{К}$  получены следующие значения времен релаксации:

$$\begin{aligned} T_2 &= (1,03 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ с}, \\ T_1 &= (1,06 \pm 0,15) \cdot 10^{-6} \text{ с}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Эти значения  $T_1$  и  $T_2$  оказались равными временам релаксации,

\* Отметим работы [45, 46], в которых также был применен метод ЭСЭ для изучения возбужденных триплетных состояний в комплексах на основе тетрацианохинодиметана.

полученным из измерений ширины линии стационарного спектра ЭПР ( $T_2$ ) и из экспериментов по насыщению линии ЭПР электронов проводимости ( $T_1$ ). Из анализа температурной зависимости времен релаксации в [27] был сделан вывод о том, что в парамагнитную релаксацию электронов проводимости дают вклад два механизма: объемная и поверхностная релаксация. Была определена вероятность переориентации спина электрона при столкновении с поверхностью, которая оказалась равной  $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ .

Изучение кинетики спада сигнала первичного ЭСЭ в более широком интервале времен  $\tau$  показало, однако, что огибающая спада сигналов эха описывается функцией [28]

$$v(2\tau) = v_0 \exp(-\sqrt{2\tau/T_\Phi}), \quad (6.18)$$

а время фазовой релаксации  $T_\Phi$  равно  $8,3 \cdot 10^{-8}$  с при 300 и 390К. В этой же работе было обнаружено, что при 77К наложение градиента постоянного магнитного поля величиной до 30 Э/см приводит к увеличению скорости затухания сигнала ЭСЭ. Этот экспериментальный факт дает основание надеяться, что, исследуя ЭСЭ при наложении градиента внешнего поля, в конечном итоге удастся измерять коэффициент трансляционной диффузии электронов проводимости. Для этой цели особенно удобной может оказаться методика Карра—Парселла.

Электроны проводимости в металлах отличаются от других рассмотренных выше систем парамагнитных частиц в твердых телах и жидкостях своей высокой подвижностью. Благодаря этому основным механизмом, вызывающим случайную модуляцию параметров спин-гамильтониана, для электронов в металле является их поступательная диффузия. Из-за высокой подвижности электрона диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие между ними и СТВ электрона с магнитными ядрами матрицы эффективно усредняются до нуля. Поэтому механизмы релаксации, связанные с этими взаимодействиями и играющие весьма важную роль в динамике локализованных спинов в твердых диэлектрических парамагнетиках (гл. 3) и в жидкостях (гл. 4), для электронов проводимости в металлах становятся неэффективными. Можно предполагать, что в этом случае парамагнитная релаксация связана с механизмами, обусловленными случайными изменениями ларморовской частоты электронов при их диффузионном перемещении в неоднородном внешнем магнитном поле, или с процессами спинового обмена при столкновениях электронов (аналогично процессам спинового обмена в жидкостях, гл. 4) и рассеянием электронов на парамагнитных примесных центрах. Работы по исследованию ЭСЭ электронов проводимости в металлах найдут, по-видимому, дальнейшее развитие и дадут полезную информацию о подвижности электронов, о взаимодействии электронов проводимости с примесями и между собой.

§ 5. ИМПУЛЬСНЫЙ ДВОЙНОЙ  
ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС (ИДЭЯР)

Исследование модуляционных эффектов в ЭСЭ дает ценную информацию о взаимодействии спинов. Но анализ модуляционной картины и практическое выделение гармоник модуляции из экспериментальной кривой спада сигнала эха могут представить определенную трудность. Например, даже для простейшей системы спинов  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  при заданной ориентации парамагнитного центра в монокристалле в общем случае имеются четыре гармоники модуляции, причем амплитуды модуляции разных гармоник отличаются (см. (5.16)). Правда, в условиях частичного возбуждения спектра ЭПР наблюдаемая модуляционная картина упрощается, что значительно облегчает анализ экспериментальных данных по модуляции ЭСЭ. Однако даже при частичном возбуждении спектра ЭПР модуляционная картина может оставаться довольно сложной, особенно, если она обусловлена сверхтонким взаимодействием с несколькими магнитными ядрами. Кроме этого, модуляционную картину спада сигналов ЭСЭ становится трудно зарегистрировать, если частоты модуляции оказываются достаточно высокими ( $\geq 15$  МГц). В такой ситуации для определения параметров СТВ весьма полезной может быть методика ЭСЭ в сочетании с импульсным воздействием радиочастотного поля на магнитные ядра, т. е. импульсный двойной электронно-ядерный резонанс (ИДЭЯР).

Влияние радиочастотного импульса на амплитуду сигнала ЭСЭ можно проиллюстрировать с помощью следующего примера. Рассмотрим парамагнитный центр со спином  $S = 1/2$ , который взаимодействует с одним ядром со спином  $I = 1/2$ . Спин-гамильтониан такой системы выберем в форме

$$\hat{H} = \hbar\omega_0\hat{S}_z - \hbar\omega_I\hat{I}_z + \hbar T_{zz}\hat{S}_z\hat{I}_z. \quad (6.19)$$

Амплитуда сигнала первичного ЭСЭ после действия последовательности двух (90 и 180°-ного) СВЧ-импульсов равна (см. (1.146), (1.147))

$$\begin{aligned} v(2\tau) \sim \text{Tr}(\hat{S}_y \rho(2\tau)) &= -\text{Tr}\left(\hat{S}_y \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right) \times \right. \\ &\times \exp\left(-\frac{i\hat{H}^*}{\hbar}\tau\right) \cdot \hat{S}_y \exp\left(\frac{i\hat{H}^*}{\hbar}\tau\right) \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right)\left.\right), \end{aligned} \quad (6.20)$$

где

$$\hat{H}^* = R_{\text{и}}(180^\circ)\hat{H}R_{\text{и}}^{-1}(180^\circ) = -\hbar\omega_0\hat{S}_z - \hbar\omega_I\hat{I}_z - \hbar T_{zz}\hat{S}_z\hat{I}_z. \quad (6.21)$$

Принимая во внимание, что  $\hat{H}$  и  $\hat{H}^*$  коммутируют друг с другом и, следовательно,

$$\exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right) \cdot \exp\left(-\frac{i\hat{H}^*}{\hbar}\tau\right) = \exp(-2\omega_I\hat{I}_z\tau),$$

из (6.20) получаем

$$v(2\tau) = v_0.$$

Отсюда, как и следовало ожидать, видно, что сверхтонкое взаимодействие  $\hbar T_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z$ , вызывающее неоднородное уширение спектра ЭПР, в обычной методике первичного ЭСЭ не проявляется. Однако, если одновременно со вторым СВЧ-импульсом подать радиочастотный импульс, который поворачивает на  $180^\circ$  ядерный спин, то оказывается, что это СТВ может служить причиной возникновения биений спада сигнала первичного ЭСЭ. Действительно, в этом случае амплитуда сигнала ЭСЭ описывается выражением такого же вида, как и (6.20), где теперь вместо  $\hat{H}^*$  необходимо использовать спин-гамильтониан в виде

$$\hat{H}' = -\hbar\omega_0 \hat{S}_z + \hbar\omega_I \hat{I}_z + \hbar T_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z. \quad (6.22)$$

Подставляя  $\hat{H}'$  в (6.20) и учитывая соотношение

$$\exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right) \cdot \exp\left(-\frac{i\hat{H}'}{\hbar}\tau\right) = \exp\left(-i2T_{zz}\hat{S}_z\hat{I}_z\tau\right),$$

получаем, что амплитуда сигнала первичного ЭСЭ в зависимости от  $\tau$  периодически меняется с частотой, равной сверхтонкому расщеплению спектра ЭПР

$$v(2\tau) = v_0 \cos T_{zz}\tau. \quad (6.23)$$

Одновременный поворот электронного и ядерного спина на  $180^\circ$  оставляет неизменным СТВ, в то время как действие одного только СВЧ-импульса меняет знак СТВ (ср. (6.21) и (6.22)). Поэтому в описанном эксперименте по ИДЭЯР СТВ проявляется в кинетике спада сигнала ЭСЭ так же, как если бы  $180^\circ$ -ный импульс отсутствовал, т. е. появление биений сигнала ЭСЭ (6.23) совершенно аналогично модуляции сигнала свободной индукции за счет сверхтонкого расщепления спектра ЭПР. Можно дать и другую интерпретацию появления биений сигнала ЭСЭ в эксперименте по ИДЭЯР. Биения сигнала ЭСЭ являются результатом мгновенной диффузии, вызванной изменением локального магнитного поля электронного спина за счет переворота ядерного спина под действием радиочастотного импульса.

Таким образом, рассмотренный пример показывает, что методика ИДЭЯР в принципе может быть использована для определения параметров СТВ. Однако практическая реализация описанного эксперимента невозможна, так как для поворота ядерных спинов за короткое время действия СВЧ-импульса потребовались бы радиочастотные поля слишком большой интенсивности. Поэтому эксперименты по ИДЭЯР осуществляются в другой методической постановке [29]. Исследуется сигнал стимулированного ЭСЭ. В промежутке времени между вторым и

третьим СВЧ-импульсами подается импульс радиочастотного поля, который вызывает переходы между ядерными подуровнями (см. рис. 6.12). Интервал времени  $T$  между вторым и третьим СВЧ-импульсами в экспериментах по ЭСЭ достаточно велик, чтобы за это время осуществить переходы между ядерными подуровнями. В результате действия радиочастотного импульса амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ может уменьшиться, если несущая частота радиочастотного поля оказывается равной частоте ЯМР перехода.

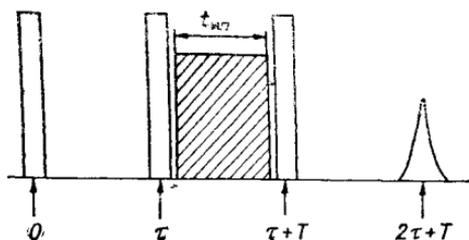


Рис. 6.12. Последовательность импульсов в ИДЭЯР. Заштрихован радиочастотный импульс.

Амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ в эксперименте по ИДЭЯР может быть найдена следующим образом [29—31]. Обратимся вновь к рассмотрению двухспиновой системы  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  со спин-гамильтонианом (6.19). Уровни энергии и резонансные ЭПР и ЯМР переходы для этой системы показаны на рис. 6.13.

Начальное состояние системы описывается матрицей плотности

$$\rho_0 \approx \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT} \hat{S}_z \right).$$

После действия первого СВЧ-импульса, осуществляющего поворот спинового момента электрона на  $90^\circ$  вокруг оси  $x$ , имеем  $\rho = 1/4 \left( 1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT} \hat{S}_y \right)$ . В результате эволюции спиновой системы в промежутке между первым и вторым СВЧ-импульсами и действия второго  $90^\circ$ -ного СВЧ-импульса матрица плотности принимает вид

$$\rho = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT} \left[ R_{\text{н}}(90^\circ) \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \tau\right) \hat{S}_y \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar} \tau\right) R_{\text{н}}^{-1}(90^\circ) \right] \right\}.$$

Подставляя  $R_{\text{н}}(90^\circ) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - i2\hat{S}_x)$ , получаем

$$\rho = \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} (1 - i2\hat{S}_x) \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \tau\right) \hat{S}_y \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar} \tau\right) (1 + i2\hat{S}_x). \quad (6.24)$$

В базисе собственных функций  $\hat{H}$  матричные элементы  $\rho$  (6.24) равны

$$\begin{aligned} \rho_{aa} &= \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\left(\omega_0 - \frac{T_{zz}}{2}\right) \tau; \\ \rho_{dd} &= \frac{1}{4} + \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\left(\omega_0 + \frac{T_{zz}}{2}\right) \tau; \end{aligned} \quad (6.25)$$

$$\rho_{bb} = \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\left(\omega_0 + \frac{T_{zz}}{2}\right)\tau;$$

$$\rho_{cc} = \frac{1}{4} + \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\left(\omega_0 - \frac{T_{zz}}{2}\right)\tau;$$

$$\rho_{bd} = -\frac{\hbar\omega_0}{4kT} \sin\left(\omega_0 + \frac{T_{zz}}{2}\right)\tau;$$

$$\rho_{ac} = -\frac{\hbar\omega_0}{4kT} \sin\left(\omega_0 - \frac{T_{zz}}{2}\right)\tau.$$

После выключения второго СВЧ-импульса за время фазовой релаксации, которое в экспериментах по ЭСЭ в твердых телах имеет порядок  $10^{-6}$  с, недиагональные элементы матрицы плотности обрзаются в нуль.

Далее на систему подается радиочастотное поле, которое изменяет населенности уровней, соответствующих резонансному переходу. Если несущая частота радиочастотного импульса, например, совпадает с  $\omega_I - \frac{T_{zz}}{2}$ , то изменяются населенности уровней *a* и *b* (см. рис. 6.13), а населенности уровней *c* и *d* не меняются. Изменение населенностей состояний *a* и *b* в конечном итоге изменяет амплитуду сигнала ЭСЭ. Из (6.25) видно, что эффект радиочастотной накачки должен периодически изменяться с ростом интервала времени  $\tau$ . Действительно, согласно (6.25), эффект радиочастотной накачки должен отсутствовать при таких значениях  $\tau$ , когда  $T_{zz}\tau = 2\pi n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , так как при этом еще до включения радиочастотного импульса  $\rho_{aa} = \rho_{bb}$ ,  $\rho_{cc} = \rho_{dd}$ .

Характер изменений населенностей ядерных подуровней системы в присутствии радиочастотного импульса зависит от напряженности поля  $H_{1n}$ , продолжительности импульса  $t_{1n}$ ,

неоднородного уширения  $\Delta\omega_n$  линий ЯМР переходов и времен продольной ( $T_{1n}$ ) и поперечной ( $T_{2n}$ ) релаксации намагниченности ядерных спинов. Подробный анализ нутации вектора намагниченности ядерных спинов в поле  $H_{1n}$  дан в работе [32]. В системе координат, вращающейся с частотой, равной несущей частоте поля  $H_{1n}$ , ядерные спины совершают затухающую со временем нута-

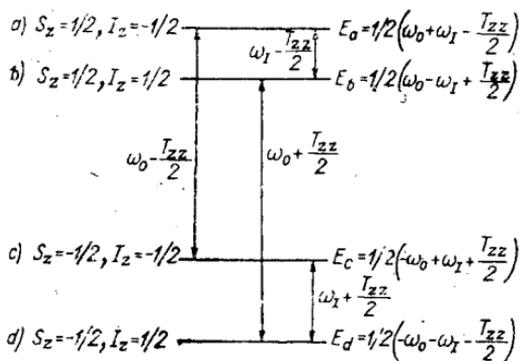


Рис. 6.13. Уровни энергии и разрешенные спиновые переходы для двухспиновой системы с гамильтонианом (6.19).

цию вокруг эффективного магнитного поля. Например, в сильных полях  $H_{1n}$ , когда  $\gamma_n H_{1n} T_{2n} > 1$ ;  $\Delta\omega_n < \gamma_n H_{1n}$ , разность населенностей  $\Delta\rho$  двух уровней, между которыми происходят переходы в радиочастотном поле, изменяется следующим образом [32]:

$$\Delta\rho(t_{in}) \simeq \Delta\rho(0) \cdot \exp\left[-\frac{t_{in}}{2}\left(\frac{1}{T_{1n}} + \frac{1}{T_{2n}}\right)\right] \left[ \cos(\gamma_n H_{1n} t_{in}) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{2n}} - \frac{1}{T_{1n}}\right) \sin(\gamma_n H_{1n} t_{in}) \right].$$

В процессе нутации  $\Delta\rho(t)$  может многократно проходить через нуль. Например, при  $T_{1n} = T_{2n}$  населенности уровней выравниваются, когда угол нутации равен  $\gamma_n H_{1n} t_{in} = \frac{\pi}{2} + \pi k$ ,  $k = 1, 2, \dots$ . Если продолжительность радиочастотного импульса достаточно велика, т. е.  $t_{in} \gg T_{1n}, T_{2n}$ , то система приходит в стационарное состояние с одинаковой населенностью уровней — происходит насыщение рассматриваемого перехода.

Рассмотрим эффект радиочастотной накачки в методике стимулированного ЭСЭ в предположении, что радиочастотный импульс насыщает соответствующий резонансный ЯМР переход. При произвольных значениях  $\tau$  в результате насыщения, например, перехода  $ab$  населенности уровней энергии становятся равными

$$\begin{aligned} \rho'_{aa} = \rho'_{bb} &= \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\omega_0\tau \cdot \cos\frac{1}{2}T_{zz}\tau; \\ \rho'_{cc} &= \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \frac{\hbar\omega_0}{kT} \cos\left(\omega_0 - \frac{1}{2}T_{zz}\right)\tau; \\ \rho'_{dd} &= \frac{1}{4} + \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos\left(\omega_0 + \frac{1}{2}T_{zz}\right)\tau. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Матрица плотности системы к моменту времени  $\tau$  после действия третьего  $90^\circ$ -ного СВЧ-импульса равна

$$\rho(2\tau + T) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right) (1 - i2\hat{S}_x) \rho' (1 + i2\hat{S}_x) \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}\tau\right). \quad (6.27)$$

Амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ может быть рассчитана с помощью соотношения

$$\begin{aligned} v(2\tau + T) \sim Tr\hat{S}_y\rho(2\tau + T) \sim (\rho'_{bb} - \rho'_{dd}) \cos(\omega_{bd}\tau) + \\ + (\rho'_{aa} - \rho'_{cc}) \cos(\omega_{ac}\tau). \end{aligned} \quad (6.28)$$

В результате вычислений получаем [30]

$$v(2\tau + T) = v_0 \cdot \frac{1}{4} (3 + \cos T_{zz}\tau). \quad (6.29)$$

Если радиочастотный импульс осуществляет насыщение обоих переходов  $a \leftrightarrow b$  и  $c \leftrightarrow d$ , то аналогичные расчеты дают следующее выражение для амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ:

$$v(2\tau + T) = v_0 \cdot \frac{1}{3}(2 + \cos T_{zz}\tau). \quad (6.30)$$

Выражения (6.29) и (6.30) показывают, что резонансная радиочастотная накачка уменьшает амплитуду сигнала ЭСЭ, если только случайно не выполняется соотношение  $T_{zz}\tau = 2\pi n$ .

В общем случае эффект радиочастотной накачки в ЭСЭ зависит от амплитуды и продолжительности радиочастотного импульса довольно сложным образом. При  $t_{in} > T_{1n}, T_{2n}; \gamma_n^2 H_{1n}^2 T_{1n} T_{2n} > 1$  наступает насыщение ЯМР перехода, и эффект описывается приведенными выше соотношениями. Если за время действия радиочастотного импульса затухание нутации пренебрежимо мало, т. е.  $t_{in} < T_{1n}, T_{2n}$ , то после действия этого импульса населенности уровней  $a$  и  $b$  становятся равными

$$\begin{aligned} \rho'_{aa} &= \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \left( \cos^2 \frac{\theta_n}{2} \cos \left( \omega_0 - \frac{1}{2} T_{zz} \right) \tau + \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \frac{\theta_n}{2} \cos \left( \omega_0 + \frac{T_{zz}}{2} \right) \tau \right); \\ \rho'_{bb} &= \frac{1}{4} - \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \left( \sin^2 \frac{\theta_n}{2} \cdot \cos \left( \omega_0 - \frac{T_{zz}}{2} \right) \tau + \cos^2 \frac{\theta_n}{2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \cos \left( \omega_0 + \frac{T_{zz}}{2} \right) \tau \right); \quad (6.31) \\ \rho'_{cc} &= \frac{1}{4} + \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos \left( \omega_0 - \frac{T_{zz}}{2} \right) \tau; \\ \rho'_{dd} &= \frac{1}{4} + \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \cos \left( \omega_0 + \frac{T_{zz}}{2} \right) \tau, \end{aligned}$$

где  $\theta_n$  — угол, на который радиочастотный импульс поворачивает ядерный спин;  $\theta_n = \gamma_n H_{1n} t_{in}$ . При  $\theta_n = \pi/2$  населенности уровней  $a$  и  $b$  выравниваются и (6.31) совпадает с вышерассмотренным случаем насыщения  $ab$  перехода (6.26).

Амплитуда сигнала стимулированного ЭСЭ при условии, что радиочастотный импульс поворачивает ядерные спины на угол  $\theta_n$ , может быть получена путем подстановки (6.31) в (6.28), и согласно [31], равна

$$v(2\tau + T) = \frac{1}{2} v_0 \left( 1 + \cos^2 \frac{\theta_n}{2} + \sin^2 \frac{\theta_n}{2} \cos T_{zz}\tau \right). \quad (6.32)$$

Результаты для простейшей двухспиновой системы  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  могут быть обобщены и на более сложные спиновые системы [31]. Например, в случае СТВ парамагнитного центра с дву-

мя магнитными ядрами со спинами  $I = 1/2$  при насыщении радиочастотным полем ЯМР переходов на частоте  $\omega_I + \frac{T_{zz}}{2}$  эффект действия радиочастотного поля в методике стимулированного ЭСЭ определяется фактором

$$v(2\tau + T) = \frac{v_0}{16} (11 + 4 \cos T_{zz}\tau + \cos 2T_{zz}\tau). \quad (6.33)$$

Можно отметить, что в отличие от примера с одним магнитным ядром для системы с двумя эквивалентными ядрами появляются еще биения амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ с удвоенной частотой  $2T_{zz}$ .

Если магнитные ядра неэквивалентны и радиочастотный импульс переворачивает спин только одного ядра, то ИДЭЯР описывается теми же самыми уравнениями, которые были получены для двухспиновой системы  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$ . При этом биения амплитуды сигнала ЭСЭ будут происходить с частотой, которая определяется константой СТВ с тем магнитным ядром, на которое действует радиочастотный импульс.

Эффект радиочастотной накачки зависит от степени возбуждения спектра ЭПР СВЧ-импульсами. Например, если СВЧ-импульсы возбуждают только один переход  $ac$  или  $bd$ , то эффект радиочастотной накачки сводится к уменьшению амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ, так как в этом случае в результате ядерных переходов и перераспределения населенностей уровней часть электронных спинов перестает вносить вклад в сигнал эха.

На первый взгляд, может показаться, что биение амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ в экспериментах по ИДЭЯР и обычные модуляционные эффекты в ЭСЭ имеют совершенно разное происхождение. Действительно, модуляционные эффекты в ЭСЭ возникают только тогда, когда СВЧ-импульсы наряду с разрешенными переходами возбуждают еще и запрещенные электронно-ядерные переходы. Например, для появления модуляционных эффектов в ЭСЭ в двухспиновой системе  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  СВЧ-импульсы должны возбуждать по крайней мере два перехода с одним общим уровнем, например переходы  $ac$  и  $bc$  на рис. 6.13. Для проявления модуляции амплитуды сигнала ЭСЭ в экспериментах по ИДЭЯР не требуется, чтобы СВЧ-импульсы возбуждали запрещенные переходы ( $ad$  и  $bc$ ). Однако возбуждение СВЧ-импульсами разрешенных переходов  $ac$  и  $bd$  и последующий переворот ядерного спина радиочастотным импульсом в конечном итоге можно рассматривать как одновременное возбуждение разрешенных электронных переходов без переворота ядерного спина и запрещенных электронных переходов с переворотом спина ядра. При этом, если радиочастотный импульс полностью выравнивает населенности соответствующих резонансному переходу уровней, это эквивалентно тому, что

запрещенные и разрешенные переходы возбуждаются в одинаковой степени. Поэтому глубина модуляции сигнала ЭСЭ в экспериментах по ИДЭЯР является величиной порядка амплитуды сигнала эха. Это означает, что ИДЭЯР имеет преимущества перед обычными модуляционными эффектами в ЭСЭ при исследовании СТВ с далекими магнитными ядрами, когда интенсивность запрещенных линий в спектрах ЭПР мала и амплитуда гармоник модуляции в обычных опытах по ЭСЭ также мала. Если радиочастотный импульс успевает повернуть ядерные спины на небольшой угол, то это соответствует ситуации появления модуляционной картины ЭСЭ при условии, когда запрещенные электронные переходы возбуждаются гораздо меньше, чем разрешенные. Соответственно этому уменьшается эффект радиочастотной накачки.

Эффект ИДЭЯР в отличие от модуляционных явлений в ЭСЭ (гл. 5) не требует возбуждения СВЧ-импульсами запрещенных переходов в спектре ЭПР. Поэтому эксперименты по ИДЭЯР позволяют измерять константы СТВ и в тех случаях, когда анизотропное СТВ пренебрежимо мало и остается только изотропное СТВ.

Эффект радиочастотной накачки в экспериментах по стимулированному ЭСЭ регистрируют одним из двух следующих способов. В одном случае измеряется зависимость амплитуды сиг-

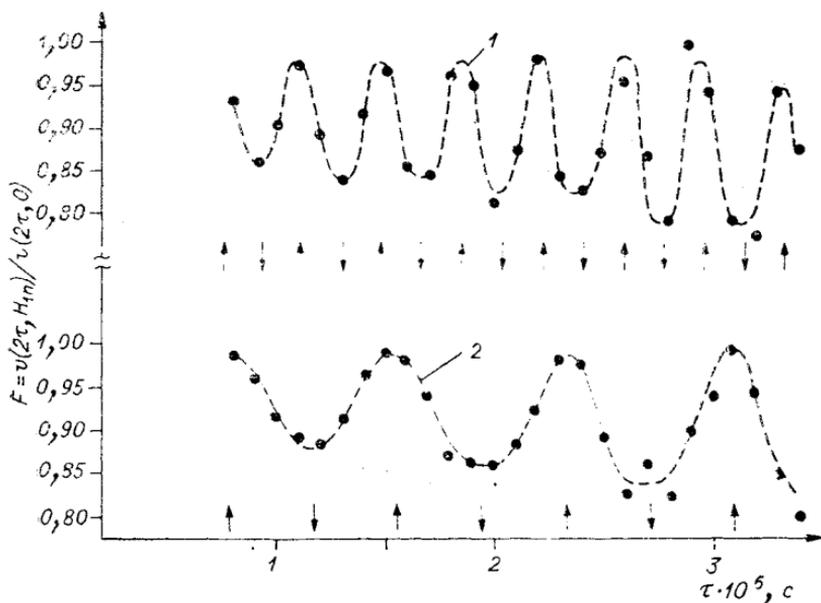


Рис. 6.14. Нормализованные кривые зависимости от  $\tau$  амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине для двух значений частот ядерной накачки [31]: 1 —  $f_1 = 4254$  кГц; 2 —  $f_2 = 6313$  кГц.

нала стимулированного ЭСЭ от интервала времени  $\tau$  между первым и вторым СВЧ-импульсами при фиксированной частоте  $f$  радиочастотной накачки. При таких значениях  $f$ , когда она равна резонансной частоте перехода ядерных спинов, амплитуда сигнала ЭСЭ периодически изменяется с ростом  $\tau$ . Поскольку амплитуда сигнала ЭСЭ может испытывать биения и без радиочастотной накачки из-за обычной модуляции спада сигнала ЭСЭ, то для выделения собственно эффекта радиочастотной накачки необходимо брать отношение амплитуды сигналов стимулированного ЭСЭ при радиочастотной накачке и без нее. При этом попутно устраняется также уменьшение амплитуды сигнала ЭСЭ в результате релаксации и остается только эффект радиочастотной накачки. Примеры таких нормализованных кривых зависи-

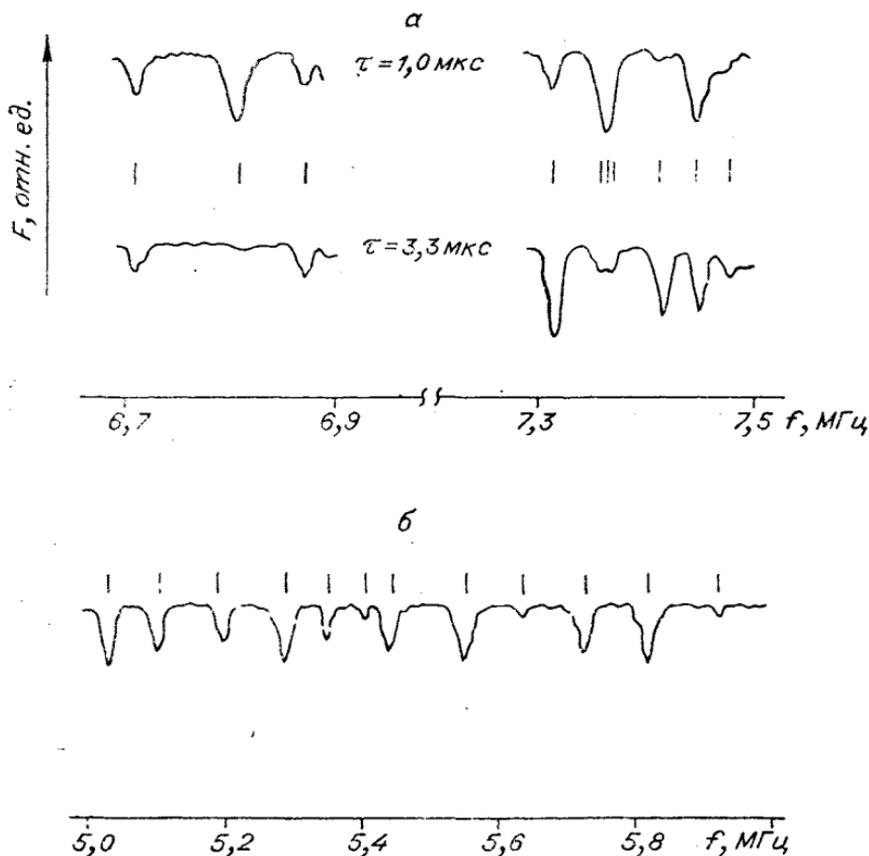


Рис. 6.15. Зависимость амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине от частоты радиочастотной накачки при двух значениях интервала времени (а) и спектр ИДЭЯР ионов хрома в рубине в магнитном поле 1,696 кЭ в интервале частот ядерной накачки 5,0÷6,0 МГц (б), по данным работы [31].

мости амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ от  $\tau$ , взятые из работы [31], приведены на рис. 6.14.

В другом случае измеряется зависимость амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ от частоты  $f$  радиочастотной накачки при фиксированном значении интервала времени  $\tau$ . Когда  $f$  оказывается равной резонансной частоте перехода ядерных спинов, амплитуда сигнала ЭСЭ должна уменьшаться. Таким путем удается зарегистрировать спектр ИДЭЯР. Примеры приведены на рис. 6.15.

Уменьшение амплитуды сигнала ЭСЭ описывается фактором типа

$$F_k = \frac{1}{4} (3 + \cos T_{kzz}\tau),$$

где  $T_{kzz}$  — константа СТВ с тем ядерным спином, который поворачивается радиочастотным импульсом. При заданном интервале времени между первыми двумя СВЧ-импульсами эффект накачки на разных ядрах будет отличаться, так как величина  $\cos T_{kzz}\tau$  для разных ядер различна. При данном  $\tau$  для некоторых ядер  $T_{kzz}\tau$  может случайно оказаться близким к  $2\pi n$ , тогда  $F_k = 1$  и эффект накачки на этих ядрах не будет обнаруживаться. Поэтому для полноты анализа СТВ парамагнитного центра необходимо исследовать зависимость амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ от  $f$  при разных значениях интервала времени  $\tau$ . Рис. 6.15, а иллюстрирует изменения в спектрах ИДЭЯР, которые регистрируются при разных  $\tau$ .

Первые эксперименты по наблюдению эффекта радиочастотной накачки в стимулированном ЭСЭ были проведены Мимсом [29]. Этим методом были найдены параметры сверхтонкого взаимодействия ионов трехвалентного церия в решетке вольфрамата кальция с ближайшими магнитными ядрами  $W^{183}$  при 4,2К.

Детальные исследования эффекта радиочастотной накачки в экспериментах по стимулированному ЭСЭ ионов трехвалентного хрома в монокристаллах рубина при 4,2К были проведены Хартманом и Лиан [31]. Эксперименты проводились на частотах 16,2 и 9,3 ГГц на супергетеродинных спектрометрах ЭСЭ в широком диапазоне частот радиочастотной накачки. Длительность радиочастотного импульса составляла примерно 100 мкс. Были исследованы монокристаллы рубина, содержащие 0,005 вес. % хрома. Эффект радиочастотной накачки регистрировали обоими указанными выше способами.

В качестве примеров на рис. 6.14 приведены нормализованные кривые зависимости амплитуды сигнала стимулированного ЭСЭ ионов  $Cr^{+3}$  при двух резонансных частотах радиочастотной накачки. Стрелками на рис. 6.14 отмечены положения максимумов и минимумов, предсказываемые теоретическими расчетами. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются

с теоретически ожидаемым эффектом радиочастотной накачки. На рис. 6.15, б приведен спектр ИДЭЯР, зарегистрированный в магнитном поле 1,696 кЭ. Здесь же указаны теоретически рассчитанные положения линий в спектре.

Данные, приведенные на рис. 6.15, иллюстрируют изменения в спектре ИДЭЯР при проведении опытов с разными интервалами времени  $\tau$  между первыми двумя СВЧ-импульсами. Зависимость спектра ИДЭЯР от  $\tau$  позволяет разрешить близкие по частотам переходы ядерных спинов, сильно перекрывающихся в спектрах стационарного метода ДЭЯР. Анализ спектров ИДЭЯР позволил авторам [31] определить параметры

СТВ ионов хрома с соседними  $^{34}$  магнитными ядрами алюминия и квадрупольные моменты этих ядер. Ранее стационарным методом ДЭЯР были определены параметры взаимодействия, относящиеся только к 13 ближайшим магнитным ядрам. Таким образом, эксперименты по ИДЭЯР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине [31] позволили получить дополнительную информацию о слабых взаимодействиях с более удаленными от парамагнитного центра магнитными ядрами.

С помощью найденных из экспериментов по ИДЭЯР параметров спин-гамилтониана  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине Хартманом и Лио была рассчитана модуляция огибающей спада сигнала ЭСЭ в методике первичного эха (рис. 6.16, в). Ее сравнение с экспериментально наблюдаемой модуляционной картиной ЭСЭ (рис. 6.16, б) демонстрирует очень хорошее согласие теории с экспериментом и, таким образом, может служить независимым подтверждением корректности и точности параметров сверхтонкого взаимодействия, определенных методом ИДЭЯР. Для сравнения возможностей ИДЭЯР и стационарной методики ДЭЯР на рис. 6.16, а приведена модуляционная картина ЭСЭ, рассчитанная с помощью параметров СТВ, которые были получены ранее из анализа стационарных спектров ДЭЯР [33]. Видно, что в этом случае теоретическая кривая существенно отличается от наблюдаемой в эксперименте.

В качестве еще одного примера, иллюстрирующего методику ИДЭЯР, может служить исследование ИДЭЯР F-центров в моно-

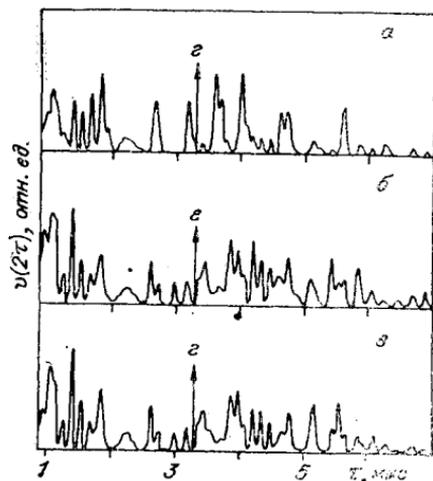


Рис. 6.16. Модуляция амплитуды сигнала первичного ЭСЭ ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине [31].

а, в — расчет с помощью параметров СТВ, полученных из спектров стационарного ДЭЯР и ИДЭЯР соответственно; б — экспериментальная кривая;  $\times$  — увеличение масштаба в 10 раз.

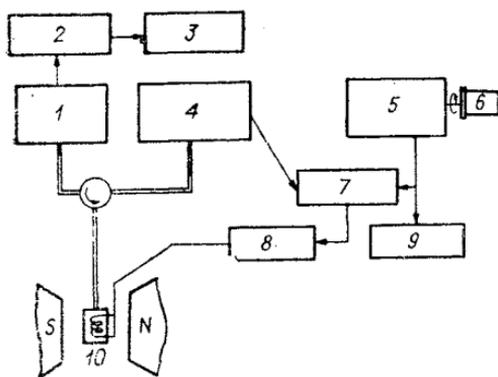


Рис. 6.17. Блок-схема спектрометра ЭСЭ с приставкой ИДЭЯР.

1 — ЛВВ и детектор; 2 — усилитель; 3 — самописец; 4 — магнетрон и модулятор СВЧ; 5 — генератор ВЧ для накачки; 6 — мотор развертки частоты ВЧ-генератора; 7 — модулятор ВЧ; 8 — усилитель ВЧ; 9 — частотомер; 10 — резонатор с катушкой для ядерной накачки.

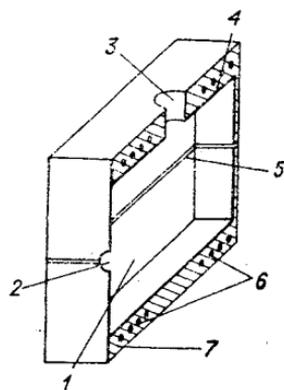


Рис. 6.18. Резонатор для ИДЭЯР (разрез).

1 — внутренняя полость резонатора; 2 — отверстие связи; 3 — отверстие для ввода образца; 4 — слой меди толщиной  $\sim 5$  мкм; 5 — разрез проводящего покрытия, разрывающий индукционные токи в медном слое; 6 — катушки ядерной накачки; 7 — диэлектрический корпус резонатора, выполненный из эпоксидной смолы.

кристаллах фторида лития [34]. При облучении ионизирующим излучением галогенидов щелочных металлов ионы галогена могут покидать свои места, создавая вакансии в кристаллической решетке. Такая вакансия, занятая электроном, представляет собой парамагнитное образование — так называемый F-центр. Спектры ЭПР F-центров, как правило, представляют собой широкие линии с неразрешенной сверхтонкой структурой. Обычно параметры взаимодействия F-центров с магнитными ядрами определяют с помощью стационарной методики ДЭЯР [35].

Регистрация спектров ИДЭЯР осуществлялась с помощью приставки к спектрометру ЭСЭ ИХКиГ СО АН СССР. Наиболее существенные элементы блок-схемы установки приведены на рис. 6.17. Приставка для ядерной накачки состоит из стандартного генератора радиочастотного диапазона, частота которого изменяется механически электродвигателем и непрерывно измеряется с помощью цифрового частотомера. Сигнал от генератора подается на модулятор, формирующий импульсы радиочастоты длительностью  $5 \div 200$  мкс. Запуск модулятора осуществляется импульсом с блока модулятора магнетрона в спектрометре ЭСЭ. После усиления радиочастотные импульсы поступают в катушку ядерной накачки, которая расположена на резонаторе спектрометра ЭСЭ (рис. 6.18). Прямоугольный резонатор с колебаниями типа  $TE_{012}$  выполнен из диэлектрика. На внутреннюю поверхность резонансной полости нанесен тонкий слой меди  $\approx 5$  мкм, что позволяет иметь достаточно высокую амплитуду радиочастот-

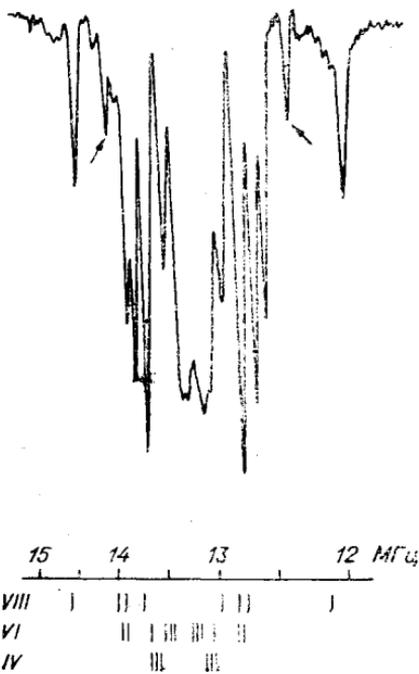


Рис. 6.19. Спектр ИДЭЯР ядер фтора для F-центра в монокристалле LiF. Внизу указано расчетное положение линий, принадлежащих ядрам фтора в четвертой, шестой и восьмой сферах.

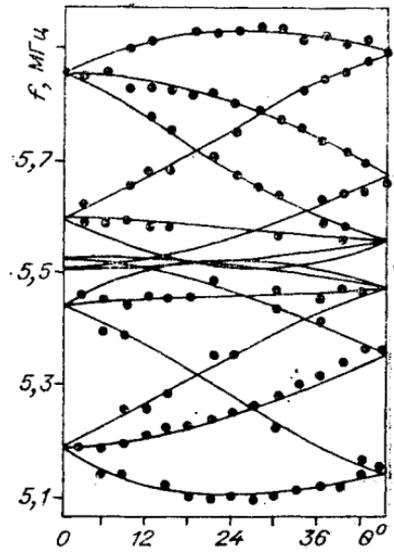


Рис. 6.20. Зависимость частот ИДЭЯР ядер  $\text{Li}^7$  в пятой сфере для F-центров в LiF от угла  $\theta$  между направлениями [100] и внешнего магнитного поля (точки). Сплошные линии — теоретически рассчитанные угловые зависимости частот ядер  $\text{Li}^7$  в пятой сфере.

ного поля. Конструкция цилиндрического резонатора трехсантиметрового диапазона с катушкой для ядерной накачки описана также в работе [36].

Эксперименты по ИДЭЯР для F-центров в LiF проводились при комнатной температуре. Напряженность внешнего магнитного поля равнялась 3335 Э. В таком поле зеemanовская частота ядер  $\text{Li}^7$  равна 5,5 МГц, а для ядер  $\text{F}^{19}$  — 13,36 МГц. Частота  $f$  ядерной накачки изменялась в диапазоне от 4 до 8 МГц при исследовании СТВ с ядрами  $\text{Li}^7$  и в диапазоне 10 ÷ 17 МГц при изучении СТВ с ядрами  $\text{F}^{19}$ . Напряженность радиочастотного поля составляла ~ 3 Э, а длительность импульса 40 ÷ 60 мкс. На рис. 6.19 приведен спектр ИДЭЯР. Путем анализа таких спектров были найдены частоты ядерных переходов при различных ориентациях монокристалла LiF относительно внешнего магнитного поля. На рис. 6.20 приведена зависимость частот переходов ядерных спинов от угла  $\theta$  между осью [100] монокристалла и направлением внешнего магнитного поля  $H_0$ .

Для интерпретации полученных спектров ИДЭЯР принято окружение F-центра разделять на сферы, содержащие ядра одного типа. Монокристалл LiF имеет простую кубическую решетку. Относительно вакансий атомы имеют координаты  $(bm, bn, bl)$ , где  $b$  — постоянная решетки;  $m, n, l$  — целые числа. Каждой сфере присваивается номер, равный числу  $N = m^2 + n^2 + l^2$ . Ранее с помощью стационарного метода ДЭЯР были определены константы изотропного СТВ и главные значения тензора диполь-дипольного взаимодействия с магнитными ядрами первых восьми сфер [35]. Используя эти данные, была рассчитана угловая зависимость частот ИДЭЯР. На рис. 6.20 сплошными линиями изображены угловые зависимости рассчитанных таким образом частот ДЭЯР. На этих же графиках точками указаны значения соответствующих экспериментально найденных частот ИДЭЯР. Как видно, рассчитанные и экспериментальные значения частот хорошо согласуются между собой.

В диапазоне частот  $10 \div 17$  МГц наблюдается спектр ИДЭЯР, обусловленный взаимодействием с ядрами  $F^{19}$ , находящимися в IV, VI, VIII сферах. Типичный спектр такого типа, записанный при  $\theta = 40^\circ$ , приведен на рис. 6.19. Рассчитанные положения линий, указанные на этом же рисунке, в целом удовлетворительно совпадают с экспериментом. В спектре наблюдаются также линии ДЭЯР, которые не относятся к ядрам IV, VI, VIII сфер (на рис. 6.19 эти линии отмечены стрелками). По-видимому, их появление связано с взаимодействием с ядрами более удаленных сфер.

Таким образом, рассмотренные примеры показывают, что импульсный метод ИДЭЯР обладает высокой разрешающей способностью, в ряде случаев превосходящей возможности стационарного метода ДЭЯР и несомненно найдет широкое применение.

## § 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНОГО ШТАРК-ЭФФЕКТА С ПОМОЩЬЮ ЭСЭ.

Внешнее постоянное электрическое поле, механические воздействия (давление, растяжение) изменяют локальное кристаллическое поле в месте нахождения парамагнитного центра и в результате могут вызывать сдвиги частот ЭПР-переходов. Например, если парамагнитный центр занимает в кристаллической решетке положение, не являющееся центром инверсии, то возможен линейный эффект Штарка — сдвиг резонансных частот парамагнитного центра, линейный по напряженности внешнего электрического поля.

В поликристаллических образцах внешние поля будут вызывать неоднородное уширение линий спектров ЭПР. Статические сдвиги частот, вызванные внешним воздействием, как и всякое

другое неоднородное уширение спектров ЭПР, в экспериментах по ЭСЭ не проявляются.

Для того чтобы исследовать с помощью ЭСЭ реакцию спиновой системы на внешнее воздействие, за время формирования сигнала ЭСЭ сдвиги частот парамагнитных центров должны претерпеть изменения. Изменения частот могут быть двоякого рода. Они могут носить характер случайных изменений резонансных частот из-за вращения парамагнитных частиц или перегруппировок атомов в ближайшем окружении парамагнитного центра в результате теплового движения. Такой механизм спектральной диффузии будет давать дополнительную необратимую фазовую релаксацию намагниченности спинов. Но временные изменения частот могут быть индуцированы и варьированием внешнего воздействия за время формирования сигнала спинового эха. Примером может служить исследование с помощью ЭСЭ линейного эффекта Штарка, осуществленное Мимсом [37].

В работах [37, 38] линейный эффект Штарка исследуется следующим образом. Регистрируется сигнал первичного ЭСЭ. Постоянное электрическое поле включается только в интервале времени между первым и вторым СВЧ-импульсами или только между вторым СВЧ-импульсом и моментом формирования сиг-

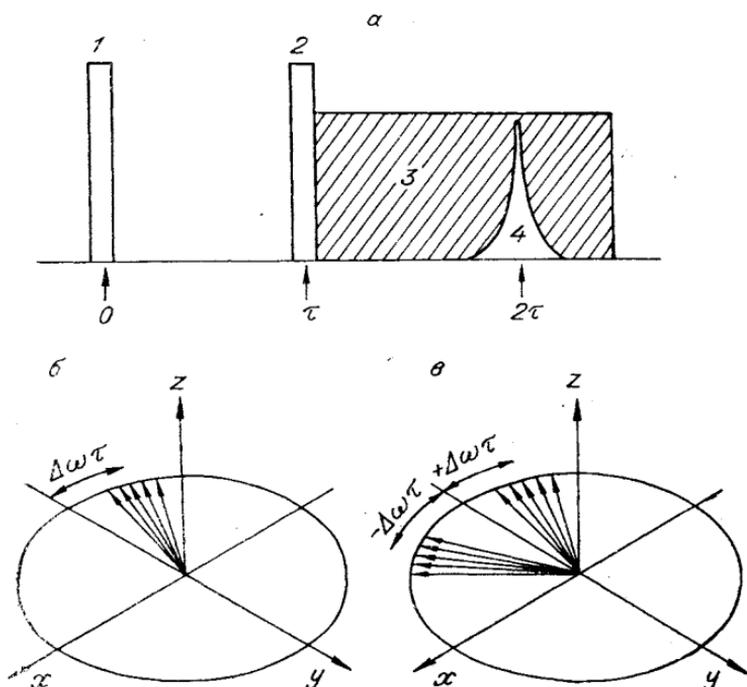


Рис. 6.21. Последовательность импульсов для исследования парамагнитного Штарк-эффекта. Заштрихован импульс электрического поля (а). Вектор намагниченности изохроматических групп в момент наблюдения сигнала ЭСЭ (б, в).

нала эха (рис. 6.21, а). Рассмотрим качественно характер влияния внешнего поля на амплитуду сигнала первичного ЭСЭ в этих экспериментах. С этой целью выделим изохроматическую группу спинов с зеемановской частотой  $\omega$  и проанализируем прецессию вектора намагниченности этой группы при формировании сигнала ЭСЭ, когда на спиновую систему действуют внешние поля.

В интервале времени между первым и вторым СВЧ-импульсами вектор намагниченности изохроматической группы совершает прецессию и относительно оси  $y$  набирает фазу  $\omega t$ . Фаза прецессии принимает значение  $\pi - \omega t$  в результате действия  $180^\circ$ -ного СВЧ-импульса. Одновременно со вторым СВЧ-импульсом включается внешнее воздействие, которое сдвигает частоту спинов на величину  $\Delta\omega$ . Поэтому в интервале времени между вторым СВЧ-импульсом и моментом возникновения сигнала эха вектор намагниченности набирает фазу  $(\omega + \Delta\omega)\tau$ , а полная фаза прецессии в интервале времени  $(0, 2\tau)$  оказывается равной (см. рис. 6.21, б)  $\varphi = \pi - \omega t + (\omega + \Delta\omega)\tau = \pi + \Delta\omega\tau$ . Если бы внешнее воздействие не включалось, т. е.  $\Delta\omega = 0$ , то независимо от частоты  $\omega$  все изохроматические группы спинов имели бы в момент формирования сигнала ЭСЭ намагниченность, направленную вдоль оси  $-y$ . Сдвиг резонансных частот спинов внешним воздействием на величину  $\Delta\omega$ , одинаковой для всех спинов, приводит к тому, что в момент формирования сигнала эха суммарный вектор намагниченности системы оказывается повернутым на угол  $\Delta\omega\tau$  относительно направления этого вектора, если бы внешнее воздействие отсутствовало. Отношение вектора намагниченности в момент формирования эха в присутствии поля к его значению без поля будет равно  $\frac{M_E(2\tau)}{M(2\tau)} = \exp(i\Delta\omega\tau)$ . Применяя фазочувствительное детектирование сигнала ЭСЭ, можно экспериментально измерить величину индуцированного внешним полем сдвига резонансной частоты.

В поликристаллических и аморфных образцах имеется разброс сдвига частоты спинов. В результате эффект электрического поля определяется величиной

$$\frac{M_E(2\tau)}{M(2\tau)} = \int d\Delta\omega g_E(\Delta\omega) \exp(i\Delta\omega\tau), \quad (6.34)$$

где  $g_E(\Delta\omega)$  — плотность вероятности сдвига  $\Delta\omega$ . В этих системах эффект поля сведется к тому, что суммарный вектор намагниченности дополнительно повернется на угол  $\langle \Delta\omega \rangle \tau$ , где  $\langle \Delta\omega \rangle$  — среднее значение сдвига частоты. Кроме этого, амплитуда сигнала ЭСЭ при заданном  $\tau$  уменьшится по сравнению с ее значением в отсутствие внешнего воздействия. Уменьшение амплитуды может быть зарегистрировано в эксперименте и без применения фазочувствительного детектирования сигнала ЭСЭ.

Если парамагнитный центр может занимать в кристаллической ячейке не одно, а несколько положений, в которых воздействие по-разному сдвигает зеемановские уровни энергии, то возникнут биения амплитуды сигнала ЭСЭ с ростом интервала времени между импульсами. Для примера рассмотрим случай, когда парамагнитные центры могут занимать либо такое положение в ячейке решетки кристалла, когда внешнее поле сдвигает резонансную частоту спинов на величину  $\Delta\omega$ , либо положение, в котором сдвиг частоты равен  $-\Delta\omega$ . Для этих двух типов парамагнитных центров вектора намагниченности спинов к моменту наблюдения сигнала ЭСЭ будут иметь фазы прецессии, равные (см. рис. 6.21, б)

$$\varphi_I = \pi + \Delta\omega\tau \text{ и } \varphi_{II} = \pi - \Delta\omega\tau.$$

Суммарный вектор намагниченности всех спинов в момент регистрации сигнала ЭСЭ будет иметь компоненты

$$\vec{M}(2\tau) = (0, -M_0 \cos \Delta\omega\tau, 0). \quad (6.35)$$

Отсюда следует, что амплитуда сигнала ЭСЭ будет пропорциональна величине  $\cos \Delta\omega\tau$  и с ростом  $\tau$  испытывать биения с частотой  $\Delta\omega$ . Если имеется распределение  $\Delta\omega$ , то

$$\frac{M_E(2\tau)}{M(2\tau)} = \int d\Delta\omega g_E(\Delta\omega) \cos \Delta\omega\tau. \quad (6.36)$$

Мимс [37] изучил эффект импульсного воздействия постоянного электрического поля на спад амплитуды сигнала первичного

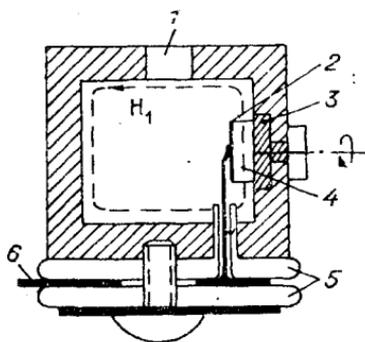


Рис. 6.22. Резонатор для исследования парамагнитного Штарк-эффекта [37] (разрез). 1 — отверстие связи; 2 — электрод; 3 — вращающаяся платформа; 4 — парамагнитный образец; 5 — изоляторы из тефлона; 6 — электрод.

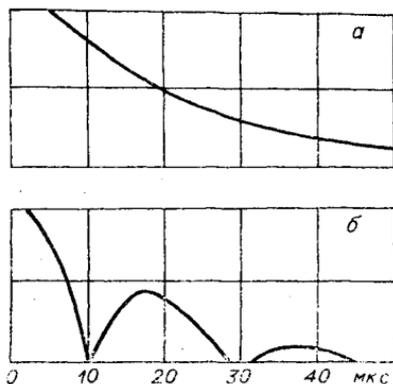


Рис. 6.23. Кинетика спада сигнала первичного ЭСЭ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$  при 4,2 К [37] (рисунок с осциллограммы).

а — без импульса электрического поля; б — после включения импульса электрического поля 450 В/см, приложенного вдоль оси с.

ЭСЭ ионов трехвалентного церия в решетке вольфрамата кальция при 4,2К. Было показано, что электрические поля с напряженностью  $E \sim 100 \div 4000$  В/см существенно изменяют амплитуду сигнала ЭСЭ.

Измерения сигнала ЭСЭ проводились на супергетеродинном спектрометре трехсантиметрового диапазона. Длительность СВЧ-импульсов составляла 0,2 мкс. Исследуемый монокристалл помещался у стенки резонатора с колебаниями типа  $TE_{110}$  в пучности магнитного поля  $H_1$ . С помощью специального электрода к образцу прикладывалось импульсное электрическое поле. Конструкция резонатора (рис. 6.22) позволяла менять ориентацию кристалла относительно внешнего постоянного магнитного поля  $H_0$ .

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 6.23, показывают, что при включении постоянного электрического поля в интервале времени  $(\tau, 2\tau)$  амплитуда сигнала ЭСЭ испытывает биения. Частота биений линейно растет с напряженностью электрического поля  $E$  и сильно зависит от ориентации постоянных электрического и магнитного полей относительно осей кристалла.

Наблюдаемый в эксперименте эффект электрического поля объясняется линейным штарковским сдвигом зеemanовских частот  $Se^{+3}$ , которые в решетке  $CaWO_4$  замещают  $Ca^{+2}$  и занимают два типа зеркально отраженных положений, каждое из которых не является центром инверсии. Эти два типа положений  $Se^{+3}$  характеризуются тем, что штарковские сдвиги частот в них имеют противоположные знаки. Поэтому в соответствии с результатами качественного рассмотрения амплитуда сигнала ЭСЭ испытывает биения с частотой, равной штарковскому сдвигу резонансной частоты. Величину штарковского сдвига можно найти, либо измеряя время  $\tau = \tau_n$ , когда амплитуда сигнала ЭСЭ в  $n$ -й раз обращается в нуль, либо измеряя момент  $\tau = \tau_{1/2}$ , когда эффект электрического поля уменьшает амплитуду сигнала эха в 2 раза. Соответственно сдвиг частоты определяется уравнениями [37]

$$\Delta\omega = \frac{2n + 1}{4\tau_n}; \quad (6.37)$$

$$\Delta\omega = \frac{1}{6\tau_{1/2}}. \quad (6.38)$$

Штарковский сдвиг зеemanовской частоты спина можно интерпретировать как изменение  $g$ -фактора парамагнитного центра под действием электрического поля. На рис. 6.24 приведены найденные на опыте изменения  $g$ -фактора при варьировании направления внешних полей. Анализируя угловую зависимость  $g$ -фактора, можно найти изменения главных значений  $g$ -тензора, вызванные постоянным электрическим полем.

Для иллюстрации рассмотрим экспериментальные данные, полученные Мимсом при изучении Штарк-эффекта ионов церия в  $\text{CaWO}_4$  в ситуации, когда электрическое поле с напряженностью 1 кВ/см ориентировано вдоль кристаллографической оси  $c$ , а вектор напряженности магнитного поля  $\vec{H}_0$  лежит в плоскости, проходящей через ось  $C$ . Из этих измерений была найдена зависимость  $g$ -фактора от угла  $\theta$  между осью  $c$  и направлением  $\vec{H}_0$ . Результаты опыта изображены на рис. 6.24 точками. В отсутствие электрического поля главные значения  $g$ -тензора равны  $g_{\parallel} = 2,92$  (вдоль оси  $c$ ) и  $g_{\perp} = 1,43$  (в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ ). Электрическое поле, ориентированное вдоль оси  $c$ , не изменяет  $g_{\parallel}$ , а  $g_{\perp}$  изменяет на величину  $\delta g_{\perp}$ . При заданном угле между осью  $c$  и  $\vec{H}_0$  измеряемое на опыте значение  $g$ -фактора  $g + \delta g$  должно определяться соотношением

$$(g + \delta g)^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + (g_{\perp} + \delta g_{\perp})^2 \sin^2 \theta.$$

Пренебрегая малыми величинами порядка  $(\delta g)^2$ , получаем следующее выражение для угловой зависимости  $\delta g$ :

$$\delta g \simeq \frac{g_{\perp} \delta g_{\perp} \sin^2 \theta}{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}. \quad (6.39)$$

Эта формула хорошо согласуется с результатами экспериментов, если изменение главного значения  $g$ -тензора положить равным

$$\delta g_{\perp} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ при } E = 1 \text{ кВ/см.} \quad (6.40)$$

Рассчитанные с помощью (6.39) и (6.40) значения  $\delta g$  при разных углах  $\theta$  изображены на рис. 6.24 сплошной линией.

Исследование с помощью ЭСЭ штарковского сдвига в замороженных растворах было проведено впервые Писачем и Мимсом [38]. Эти авторы сделали попытку применения этой методики для изучения строения ряда биохимически важных комплексов металлопротеинов, в частности цитохрома Р-450 и модельных

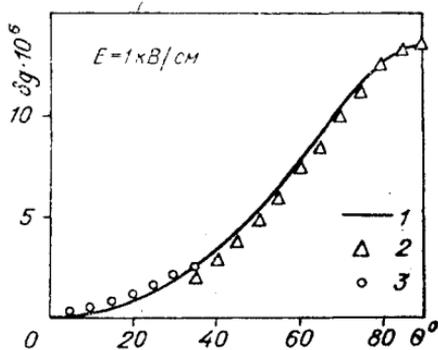


Рис. 6.24. Зависимость сдвига  $g$ -фактора  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$  от угла между осью  $c$  и направлением магнитного поля [37].

1 — расчет по формуле (6.39); 2 — точки, полученные из данных  $\tau_n$  (6.37); 3 — точки, полученные из данных  $\tau_{1/2}$  (6.38).

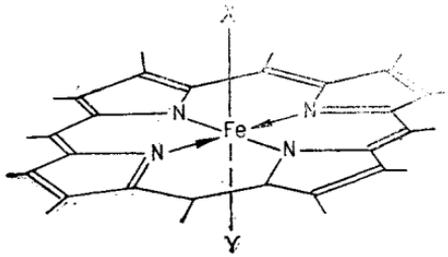


Рис. 6.25. Структура модельных комплексов, изученных в работе [38].

комплексов, состоящих из низкоспинового железопорфирина (гема) и двух лигандов — серусодержащего (меркаптоэтанол) и ряда азотсодержащих (пиридин, метиламин, гуанидин). Лиганды в модельных комплексах занимают аксиальное положение ( $x, y$ ) относительно плоскости гема (рис. 6.25). Как и предполагалось, штарковский

сдвиг для модельных систем был обнаружен только для неэквивалентных лигандов, когда ион железа не является центром инверсии. Линейный штарковский сдвиг частоты был обнаружен и для цитохрома Р-450. Сравнив величину эффекта для цитохрома Р-450 с результатами для модельных комплексов, авторы пришли к выводу, что степень ковалентности связи азотсодержащего лиганда в цитохроме Р-450 больше, чем для имидазола, и меньше, чем для гуанидина.

В экспериментах по ЭСЭ можно зарегистрировать индуцированные внешним воздействием весьма малые сдвиги резонансных частот. Масштаб минимальных сдвигов частоты, доступный для измерений в экспериментах по ЭСЭ, определяется временем фазовой релаксации  $T_{\phi}$ : сдвиг частоты не должен быть мал по сравнению с  $T_{\phi}^{-1}$ . Если концентрация парамагнитных центров сравнительно мала ( $\leq 10^{17}$  см $^{-3}$ ) и матрица не содержит магнитных ядер, то  $T_{\phi}$  может достигать величин  $\sim 100$  мкс. Отсюда следует, что с помощью ЭСЭ можно зарегистрировать сдвиги частоты, индуцированные внешними полями порядка  $10^4$  с $^{-1}$  или больше. Сравнивая стационарный метод ЭПР и метод ЭСЭ, можно сказать, что ЭСЭ в принципе дает возможность исследовать влияние на параметры спин-гамильтониана парамагнитного центра более слабых внешних полей.

Исследование ЭСЭ в постоянных электрических полях окажется полезным для установления точечной группы симметрии парамагнитных ионов в кристаллах и аморфных твердых телах, изучения кристаллического поля лигандов.

В заключение отметим некоторые экспериментальные трудности, с которыми сталкивается метод ЭСЭ при изучении парамагнитного Штарк-эффекта. Детальный анализ этих вопросов содержится в работе Мимса [39]. Имеется определенное время включения постоянного электрического поля. Поэтому в реальном эксперименте условия не соответствуют внезапному включению электрического поля. Другая трудность может возникнуть в том случае, когда спад сигналов ЭСЭ модулирован из-за взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами. Тогда для выделения Штарк-эффекта можно анализировать зависи-

мость амплитуды сигнала ЭСЭ от напряженности электрического поля при фиксированном значении интервала времени между возбуждающими СВЧ-импульсами.

## § 7. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛОВУШКИ АТОМОВ ВОДОРОДА И СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Одним из перспективных путей приложения метода ЭСЭ для решения структурных проблем является анализ модуляционных явлений в ЭСЭ. Ценную информацию о структуре ближайшего окружения парамагнитных центров с помощью ЭСЭ можно получить не только при исследовании монокристаллов, но и для полиориентированных систем. Ниже мы приведем полученные в последнее время результаты изучения структуры ловушек атомов водорода и электронов, захваченных при 77К в облученных стеклообразных матрицах. Эти парамагнитные частицы представляют большой интерес с точки зрения их роли в элементарных радиационно-химических процессах.

Как уже отмечалось ранее (гл. 5), впервые сведения о структуре ближайшего окружения атомов водорода, стабилизированных в облученных при 77К водных растворах серной кислоты, были получены Трэммелем, Зельдесом и Ливингстоном из анализа интенсивности спутанных линий в спектрах ЭПР [40]. Ими было найдено эффективное расстояние от атома водорода до протонов матрицы  $r_{\text{эфф}} = 1,73 \text{ \AA}$ . Величина  $r_{\text{эфф}}$  (см. (5.40)) определяется как число магнитных ядер  $n$  в ближайшем окружении парамагнитного центра, так и расстоянием  $r_0$  до них. Анализ спектров ЭПР не дает сведений о параметрах  $n$  и  $r_0$  в отдельности. В этом отношении модуляционные эффекты в ЭСЭ оказались более информативными.

Впервые модуляционные эффекты в ЭСЭ атомов водорода были исследованы в работах [41, 42]. В этих работах атомы водорода служили модельным объектом для изучения природы модуляции в ЭСЭ полиориентированных систем. Более детальное исследование модуляционных явлений в ЭСЭ атомов водорода [43], позволило сделать оценку параметров  $n$  и  $r_0$ , характеризующих структуру мест стабилизации атомарного водорода или дейтерия в случае дейтерозамещенных образцов. Для решения этой задачи весьма полезным оказался методический прием, состоящий в сравнительном анализе модуляционной картины ЭСЭ в образцах с различным соотношением изотопов H и D в матрице.

Атомы водорода и дейтерия в работе [43] были получены путем фотолиза замороженных растворов серной кислоты с до-

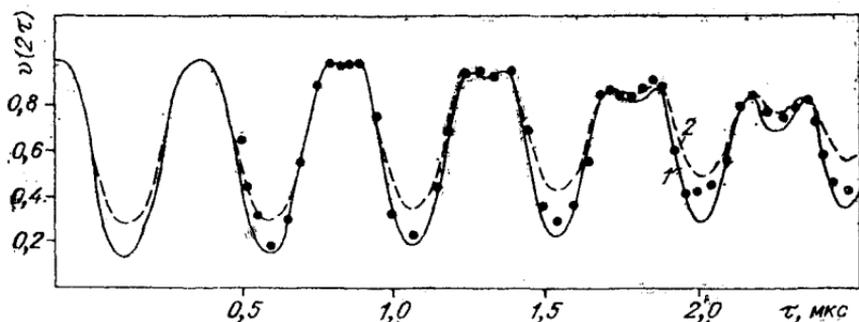


Рис. 6.26. Нормализованная кривая спада сигнала первичного ЭСЭ для атомов дейтерия, стабилизированных в дейтеросерной кислоте (точки). Рассчитанные кривые для некоррелированного (1) и коррелированного (2) расположения ядер.

бавками гидрохинона. Исследовались растворы  $H_2SO_4 + D_2SO_4 + H_2O + D_2O$  с различным содержанием дейтерия.

На рис. 6.26 точками представлена полученная из эксперимента модуляционная кривая сигнала первичного ЭСЭ атомов дейтерия в полностью дейтерированной системе. Как видно из этих данных, амплитуда сигнала ЭСЭ модулирована с частотой  $\sim 2,2$  МГц, равной ларморовской частоте ядер дейтерия в поле  $H_0 = 3400$  Э, в котором проводились эксперименты.

При варьировании изотопного содержания Н и D было обнаружено, что частота модуляции практически не меняется, однако наблюдается уменьшение амплитуды модуляции с понижением содержания дейтерия в системе.

На рис. 6.27 представлена зависимость параметра  $\chi = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{A_{\max}}$ , характеризующего глубину модуляции, от относительной концентрации дейтерия в образце  $x = \frac{C_D}{C_H + C_D}$ .

Значения параметра  $\chi$  определялись для интервала времени  $\tau = 0,5$  мкс, что соответствует первому наблюдаемому минимуму на модуляционной кривой.

Для того, чтобы получить информацию о структуре ловушки, можно провести расчеты модуляционной кривой с различными параметрами  $n$  и  $\tau_0$ , добываясь наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными резуль-

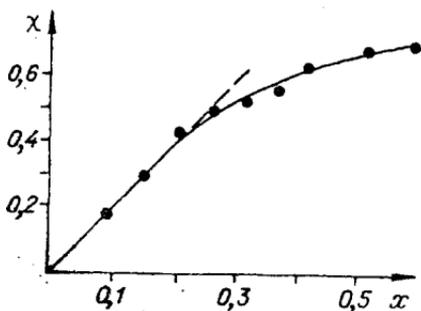


Рис. 6.27. Зависимость глубины модуляции от изотопного состава магниты.

татами. Можно, однако, существенно ограничить число возможных вариантов, анализируя полученную на опыте зависимость  $\chi(x)$ . Рассмотрим зависимость модуляционной картины ЭСЭ от изотопного состава матрицы. Предположим, что стабилизированные атомы имеют в своем ближайшем окружении  $n$  ядер, которыми могут быть ядра водорода или дейтерия. Наблюдаемый на опыте сигнал ЭСЭ содержит вклад от стабилизированных атомов с различным числом дейтерия в своем окружении. Поэтому суммарный сигнал ЭСЭ можно записать в виде

$$v(2\tau) = \sum p_n(k) v_k(2\tau),$$

где  $p_n(k)$  — статистический вес ловушек, состоящих из  $k$  дейтронов и  $n - k$  протонов, а  $v_k(2\tau)$  — амплитуда сигнала ЭСЭ в случае взаимодействия с  $k$  дейтронами. Модуляция ЭСЭ, вызванная взаимодействием с одним дейтроном матрицы, при достаточно малых временах  $\tau$  описывается выражением вида (см. (5.39))

$$v(2\tau) \simeq 1 + A(r_0) \cos \omega_I \tau;$$

$$A(r_0) \simeq \frac{8}{5} \frac{I(I+1)}{H_0^2} \frac{g_e^2 \beta_e^2}{r_0^6} < 1.$$

Модуляция за счет взаимодействия с  $k$  ядрами дается произведением модуляционных картин от отдельных ядер. При малых концентрациях дейтерия в матрице, удовлетворяющих условию  $Anx < 1$ , глубина модуляции будет линейно расти со средней концентрацией ядер дейтерия, и модуляционная картина ЭСЭ будет описываться соотношением

$$v(2\tau) \sim 1 + A(r_0)nx \cos \omega_I \tau.$$

Тогда глубина модуляции характеризуется параметром

$$\chi(x) = 2A(r_0)nx.$$

Из экспериментальных данных по зависимости глубины модуляции от  $x$  на начальном участке кривой  $\chi(x)$  (см. рис. 6.27) можно найти значение величины  $nA(r_0)$ , которая оказалась равной  $\sim 1,0$ . В работе [43] были рассчитаны модуляционные кривые для различных структур ловушки, т. е. для разных  $n$  и  $r_0$ , удовлетворяющих найденному значению  $nA(r_0)$ . Расчеты были проведены для двух моделей пространственного расположения дейтронов на поверхности сферы с радиусом  $r_0$ : некоррелированного расположения  $n$  ядер (см. (5.56)) и магнитно-эквивалентных ядер (см. (5.59)). Константа изотропного СГВ полагалась равной нулю ( $\rho = 0$ ).

Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных результатов было достигнуто при  $r_0 = 3,65 \text{ \AA}$  и  $n = 24$ . Результаты расчета приведены на рис. 6.26. Отметим, что для  $r_0 = 3,65 \text{ \AA}$  и  $n = 24$  для обеих моделей получаются довольно близкие результаты.

Таким образом, согласно полученным результатам, ближайšie молекулы воды отстоят от стабилизированных атомов водорода на значительном расстоянии. Трудно, однако, предположить, что атом водорода стабилизируется в полости диаметром  $\approx 7 \text{ \AA}$ , не имея более близких соседних молекул. Поэтому авторы [43] предполагают возможность участия анионов  $\text{SO}_4^-$  в стабилизации атомов водорода. Поскольку ядра природных изотопов серы и кислорода немагнитны, их присутствие в ближайшем окружении атомов водорода не будет обнаруживаться ни в спектрах ЭПР, ни в модуляционной кривой. Дополнительные данные, уточняющие структуру ловушки атомарного водорода, можно, по-видимому, получить, исследуя образцы, обогащённые магнитными изотопами серы и кислорода

Структура ловушки захваченного электрона в облученном при 77К метилтетрагидрофуране (МТГФ) была изучена с помощью метода ЭСЭ в совместной работе американских и советских авторов [44]. МТГФ является модельной системой в исследованиях механизма элементарных химических актов при радилизе стеклюющихся углеводородов. Поскольку при захвате

в матрице электроны определенным образом поляризуют ближайшие молекулы, вопрос о структуре ловушки становится весьма существенным для понимания механизма стабилизации.

В [44] была исследована модуляция спада сигнала первичного ЭСЭ захваченных электронов в специально синтезированных дейтеропроизводных МТГФ (рис. 6.28, б). Спад сигнала ЭСЭ для МТГФ- $d_3$ , облученного дозой 0,2 Мрад при 77К, приведен на том же рисунке. Регистрация проведена на спектрометре ЭСЭ, разработанном в ИХКиГ СО АН СССР, для двух значений напряженности СВЧ-поля в резонаторе: при  $H_1 = 3 \text{ Э}$  и  $H_1 = 9 \text{ Э}$ . В последнем случае помимо модуляции от ядер дейтерия (2 МГц) имеется

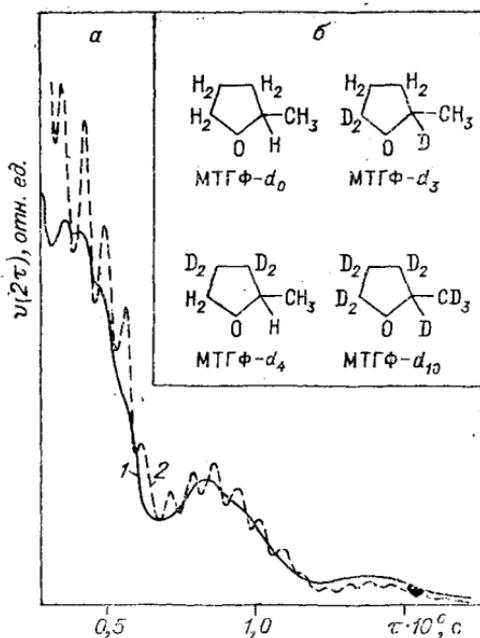


Рис. 6.28. Спад сигнала первичного ЭСЭ для электронов, стабилизированных в облученном при 77К метилтетрагидрофуране.

а — спад сигнала первичного ЭСЭ при  $H_1 = 3 \text{ Э}$  (1), при  $H_1 = 9 \text{ Э}$  (2); б — изученные в [44] дейтеропроизводные МТГФ

также и модуляция от ядер водорода матрицы с частотой  $\sim 14$  МГц (кривая 2 на рис. 6.28, а). Ее глубина, однако, мала по сравнению с глубиной модуляции от ядер дейтерия. Этот эффект, который достаточно часто наблюдается в водородсодержащих матрицах, обусловлен тем, что при  $H_1 = 9$  Э амплитуда СВЧ-поля в резонаторе становится достаточной для возбуждения спутных линий не только от дейтерия, но и от атомов водорода.

Так же, как и при исследовании ловушки для атомов водорода в замороженных растворах серной кислоты, в [44] проводился анализ только модуляционных эффектов, обусловленных ядрами дейтерия. Глубокая модуляция на частоте 2 МГц и слабый, но надежно детектируемый эффект удвоения, наблюдаемый при  $\tau > 0,5$  мкс, — характерные особенности для модуляции за счет ядер, расположенных на расстояниях, лежащих от 3 до 5 Å в полиориентированной матрице. Нормализованные модуляционные кривые для захваченных электронов в дейтеросодержащих МТГФ приведены на рис. 6.29 (точки, полученные в результате усреднения многократных записей кривых спада сигнала первичного ЭСЭ на самописце). Здесь же даны кривые модуляции, расчет которых проведен на ЭВМ.

Параметры для расчета выбраны на основании следующих качественных соображений. По глубине и форме модуляционные кривые для МТГФ- $d_3$  и МТГФ- $d_4$  практически совпадают, а небольшое увеличение глубины модуляции для МТГФ- $d_4$  связано с увеличением числа атомов дейтерия в этом соединении. Совпадение формы этих кривых (см. рис. 6.29) означает, что захваченный электрон расположен в ловушке таким образом, что эквивалентно взаимодействует с любым из атомов дейтерия в кольце МТГФ. Модуляционная кривая для электрона в МТГФ- $d_{10}$ , как показал анализ, в хорошем приближении может быть представлена как произведение функций, описывающих модуляцию МТГФ- $d_3$  и МТГФ- $d_4$ . Отсюда следует, что захваченный электрон значительно слабее взаимодействует с группой  $CD_3$ , чем с дейтерием в кольце МТГФ- $d_{10}$ , и вкладом

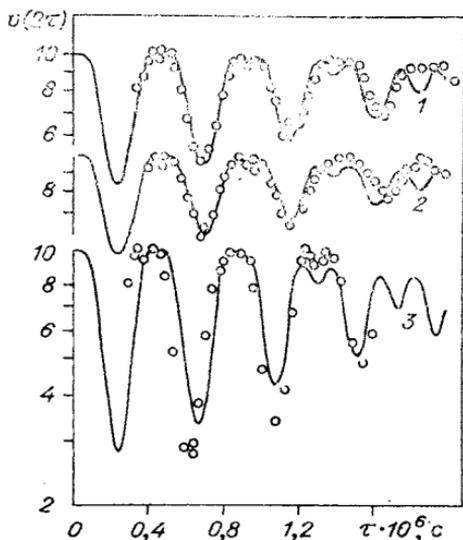


Рис. 6.29. Нормализованный спад первичного ЭСЭ в дейтеропроизводных МТГФ.

Точки — экспериментальные данные; рассчитанные модуляционные кривые: 1 — для МТГФ =  $d_4$ ; 2 — для МТГФ =  $d_3$ ; 3 — для МТГФ =  $d_{10}$ .

$CD_3$ -групп в модуляцию при расчете можно пренебречь.

Таким образом, при расчете предполагалось, что захваченный электрон находится на одном и том же среднем расстоянии от всех молекул МТГФ ближайшего окружения и взаимодействует с атомами D, находящимися в кольце МТГФ. Расчет был проведен по формуле (5.56), приведенной в гл. 5. Варьировались следующие параметры:  $r_0$  — расстояние до ядер дейтерия;  $N$  — число молекул МТГФ в ближайшем окружении захваченного электрона;  $p$  — параметр изотропного СТВ.

Наилучшее приближение к экспериментально наблюдаемым модуляционным кривым (см. рис. 6.29) для МТГФ- $d_3$ , МТГФ- $d_4$  и МТГФ- $d_{10}$  было получено при следующих наборах параметров:

I	$N = 3$	$r_0 = 3,6 \text{ \AA}$	$p = 0,1$
II	$N = 4$	$r_0 = 3,8 \text{ \AA}$	$p = 0,1$

Расчет показал также, что для  $N = 2$  и  $N = 5$  согласие с опытом не достигается при любых  $r_0$ . Согласие с экспериментом ухудшается для больших интервалов  $\tau$ . Некоторое несоответствие в глубине расчетной и экспериментальной модуляции для МТГФ- $d_{10}$  (см. рис. 6.29, кривая 3) связано, по-видимому, с небольшим вкладом от дейтерия  $CD_3$ -групп, который, как уже отмечалось, в расчетах не принимался во внимание.

Таким образом, проведенный анализ позволяет достаточно определенно установить величину  $r_0 = 3,6 \div 3,8 \text{ \AA}$  для ловушки, но не позволяет сделать выбор между  $N = 3$  и  $N = 4$  в ближайшем окружении захваченного электрона. Вероятно, это связано с тем, что в действительности существуют конфигурации ловушки как с  $N = 3$ , так и с  $N = 4$ . Интересно отметить, что полученные результаты содержат также и информацию об ориентации молекул МТГФ относительно центра ловушки.

Поскольку вклад  $CD_3$ -групп в модуляцию мал, а атомы D кольца эквивалентно взаимодействуют с захваченным электроном, плоскость МТГФ должна быть ориентирована таким образом, чтобы группа  $CD_3$  лежала на расстоянии, большем, чем  $3,8 \text{ \AA}$ . Структура ловушки такого типа для  $N = 4$  представлена на рис. 6.30. Дополнительные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу предложенной структуры ловушки

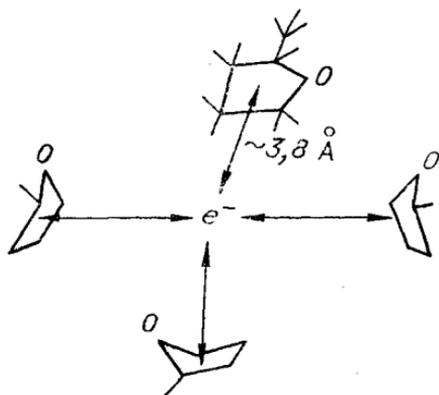


Рис. 6.30. Предполагаемая структура ближайшего окружения захваченных электронов в МТГФ.

ки захваченных электронов, были получены в той же работе [44] на основании анализа ширины линий стационарных спектров ЭПР облученных дейтеропроизводных МТГФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Воеводский В. В.* Физика и химия элементарных химических процессов. М., «Наука», 1969. 414 с.
2. *Лебедев Я. С., Муромцев В. И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М., «Химия», 1972. 255 с.
3. *Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д.* К вопросу о применении метода стационарного насыщения для изучения пространственного распределения парамагнитных частиц.—«Теор. и экспер. химия», 1971, т. 7, с. 848—850.
4. *Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д., Жидомиров Г. М., Хмелинский В. Е., Семенов А. Г.* Изучение спинового эха свободных радикалов в твердых матрицах.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 172, с. 895.
5. *Voevodsky V. V.* ESR relaxation methods for free radical investigation (plenary lecture).—VIII Intern. symposium on free radicals. Novosibirsk, 1967. 21 с.
6. *Цветков Ю. Д., Райцимринг А. М., Жидомиров Г. М., Салихов К. М., Воеводский В. В.* Изучение распределения радикалов в облученных органических матрицах методом электронного спинового эха.—«Химия высоких энергий», 1968, т. 2, с. 529—535.
7. *Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д., Моралев В. М.* Влияние ЛПЭ на выходы и пространственное распределение радикалов в облученном при 77К метаноле. Исследование методами ЭПР и ЭСЭ.—«Int. J. Radiation Phys. Chem.», 1973, v. 5, p. 249—269.
8. *Райцимринг А. М., Моралев В. М., Цветков Ю. Д.* Изучение методом ЭСЭ детальной структуры трека в облученных замороженных водных растворах серной и фосфорной кислот.—«Химия высоких энергий», 1975, т. 9, с. 517—522.
9. *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Бычков С. Ф., Цветков Ю. Д.* Спиновая и спектральная диффузия при 4,2К за счет диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров.—ФТТ, 1975, т. 18, с. 484—491.
10. *Райцимринг А. М.* Канд. дис. Новосибирск, 1971. 138 с.
11. *Райцимринг А. М., Моралев В. М., Цветков Ю. Д.* Изучение методом ЭСЭ пространственного распределения радикалов при  $\alpha$ - и  $\gamma$ -радиоллизе метанола и водного раствора  $H_2SO_4$  при 77К.—«Химия высоких энергий», 1970, т. 4, с. 180—182.
12. *Райцимринг А. М., Помяткин А. П., Цветков Ю. Д.* О пространственном распределении радикалов при  $\gamma$ -облучении метанола при 77К.—«Химия высоких энергий», 1970, т. 4, с. 369—370.
13. *Tsvetkov Yu. D., Raitsimring A. M.* Electron spin echo technique for spatial radical distribution investigation in irradiated solid substances: influence of LET and spur effects.—«Radiation effects», 1970, v. 3, p. 61—64.
14. *Райцимринг А. М., Моралев В. М., Цветков Ю. Д.* Пространственное распределение и выходы радикалов, образующихся под действием излучений с ЛПЭ от 1 до 600 эв/А в некоторых полярных соединениях.—«Химия высоких энергий», 1973, т. 7, с. 125—128.
15. *Цветков Ю. Д.* Докт. дис. Т. 2. Новосибирск, 1971. 165 с.
16. *Семенов А. Г., Хмелинский В. Е.* Спектрометр ЭПР института химической кинетики и горения СО АН СССР.— В кн.: Свободнорадикальные состояния в химии. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 236—240.
17. *Шелимов Б. Н., Фок Н. В., Воеводский В. В.* Фотохимическое разложение спиртов при низких температурах. Кинетика разложения ме-

- тилового спирта.—«Кинетика и катализ», 1963, т. 4, с. 539—548.
18. *Livingston R., Weinberger A. J.* Atomic and molecular hydrogen yields from irradiated acids.—«J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, p. 499—507.
  19. *Милов А. Д., Хмелинский В. Е., Щиров М. Д., Цветков Ю. Д.* ЭСЭ как метод изучения быстропотекающих фотохимических процессов. Тезисы докл. на 2-м Всесоюз. совещании по фотохимии. М., Изд-во МГУ, 1974, с. 99.
  20. *Милов А. Д., Щиров М. Д., Хмелинский В. Е., Цветков Ю. Д.* ЭСЭ как метод изучения короткоживущих парамагнитных частиц.—«Докл. АН СССР», 1974, т. 218, с. 878—881.
  21. *Carlson S. A., Hercules D. M.* Studies on some intermediates and products of photoreduction of 9, 10-anthraquinone.—«Photochem. Photobiol.», 1973, v. 17, p. 123—132.
  22. *Schmidt J.* Electron spin echoes in photo-excited triplet states of organic molecules in zero magnetic field.—«Chem. Phys. Lett.», 1972, v. 14, p. 411—414.
  23. *Van't Hof, Schmidt J., Verbeek P. J. F., Van der Waals J.* Multiple spin-echoes in a photo-excited triplet state.—«Chem. Phys. Lett.», 1973, v. 21, p. 437—441.
  24. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение. М., «Мир», 1970. 348 с.
  25. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963. 551 с.
  26. *Харахашьян Э. Г., Черкасов Ф. Г., Витол А. А., Кессель А. Р., Юданов В. Ф.* Наблюдение спинового эха на электронах проводимости в металлическом литии.—«Письма в ЖЭТФ», 1972, т. 15, с. 156—159.
  27. *Жихарев В. А., Кессель А. Р., Харахашьян Э. Г., Черкасов Ф. Г., Шеварц К. К.* Спиновое эхо на электронах проводимости в металлах.—ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 1356—1365.
  28. *Жихарев В. А., Кессель А. Р., Харахашьян Э. Г., Черкасов Ф. Г., Юданов В. Ф., Витол А. Я.* О законе затухания спинового эха электронов проводимости в металлах.—«Письма в ЖЭТФ», 1974, т. 19, с. 162—164.
  29. *Mims W. B.* Pulsed endor experiments.—«Proc. Roy. Soc.», (London), 1965, v. 283, p. 452—457.
  30. *Mims W. B.* Electron spin echoes.— In: Electron paramagnetic resonance. Ed. by S. Geschwind. N. Y., Plenum Press, 1972, p. 263—351.
  31. *Liao P. F., Hartmann S. R.* Determination of Cr — Al hyperfine and electric quadrupole interaction parameters in ruby using spin-echo electron-nuclear double resonance. — «Phys. Rev.», 1973, v. 8B, p. 69—80.
  32. *Torrey H. C.* Transient nutation in nuclear magnetic resonance.— «Phys. Rev.», 1949, v. 76, p. 1059—1068.
  33. *Laurance N., McIrvine E. C., Lambe J.* Aluminum hyperfine interactions in ruby.—«J. Phys. Chem. Solids.», 1962, v. 23, p. 515—533.
  34. *Салтыков Ю. П.* Дипл. работа. Новосибирск, НГУ — ИХКИ СО АН СССР, 1974. 40 с.
  35. *Holton W. C., Blum H.* Paramagnetic resonance of F centers in alkali halides.—«Phys. Rev.», 1962, v. 125, p. 89—100.
  36. *Браун, Слуп.* Импульсный ЭПР-спектрометр.—«Приборы для научных исследований», 1970, т. 12, с. 78—81.
  37. *Mims W. B.* Electric field effects in spin echoes.—«Phys. Rev.», 1964, v. 133, p. A835—A840.
  38. *Mims W. B., Peisach J.* Linear electric field-induced shifts in electron paramagnetic resonance: a new method for study of ligands of cytochrome P-450.—«Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1973, v. 70, p. 2979—2982.
  39. *Мимс.* Измерение линейного эффекта электрического поля в ЭПР с помощью метода спинового эха.—«Приборы для научных исследований», 1974, № 12, с. 93—102.

40. *Trammell G. T., Zeldes H., Livingston R.* Effect of environmental nuclei in electron spin resonance spectroscopy.—«Phys. Rev.», 1958, v. 110, p. 630—633.
  41. *Жидомиров Г. М., Салихов К. М., Цветков Ю. Д., Юданов В. Ф., Райцимринг А. М.* Изучение взаимодействия парамагнитных частиц с магнитными ядрами окружающих молекул методом электронного спинового эха.—«Журн. структ. химии», 1968, т. 9, с. 807—812.
  42. *Юданов В. Ф.* Канд. дис. Красноярск, 1971. 110 с.
  43. *Юданов В. Ф., Гришин Ю. А., Цветков Ю. Д.* Изучение методом ЭСЭ структуры ловушки захваченных при 77К атомов водорода в серной кислоте.—«Журн. структ. химии», 1976, т. 17, с. 70—75.
  44. *Kevan L., Bowman M. K., Naragana P. A., Voeckman R. K., Yudanov V. F., Tsvetkov Yu. D.* Electron spin echo envelope modulation of trapped radicals in disordered glassy systems: application to the molecular structure around excess electrons in  $\gamma$ -irradiated 2-methyltetrahydrofuran glass.—«J. Chem. Phys.», 1975, v. 63, p. 409—418.
  45. *Аликин А. А., Гречишкин В. С., Гречишкина Р. В., Гусаров В. М.* Возбужденные состояния в комплексах тетрацианохинодимертана с различными донорами.—«Оптика и спектр.», 1971, т. 31, с. 249—252.
  46. *Bazhina I. N., Versilov V. S., Grechishkin V. S., Grechishkina R. V., Gusarov V. M., Petrova L. S.* Electrical and magnetic properties of some organic charge transfer complexes.—«Org. Magn. Res.», 1972, v. 4, p. 449—451.
-

Предисловие. . . . .	3
<i>Глава 1.</i> Основные положения теории . . . . .	5
§ 1. Векторная модель формирования сигнала ЭСЭ . . . . .	6
1.1. Нутация и свободная прецессия . . . . .	7
1.2. Первичное спиновое эхо . . . . .	12
1.3. Форма сигнала свободной прецессии и спино- вого эха . . . . .	15
1.4. Стимулированное эхо . . . . .	20
§ 2. Кинетика спада сигнала спинового эха. Спектральная диффузия . . . . .	24
2.1. Продольная и поперечная релаксация . . . . .	—
2.2. Модель $T_1 - T_2$ . . . . .	25
2.3. Метод последовательных серий . . . . .	29
2.4. Спектральная диффузия . . . . .	30
2.5. Статистика случайных процессов спектральной диффузии . . . . .	32
2.6. Обобщение уравнений модели $T_1 - T_2$ . . . . .	36
2.7. Кинетика спада сигналов ЭСЭ за счет спектраль- ной диффузии. Примеры . . . . .	39
2.8. Некоторые характерные особенности проявления спектральной диффузии в кинетике спада сигналов спинового эха . . . . .	54
2.9. Метод Карра — Парселла . . . . .	58
§ 3. Квантовомеханическая формулировка теории спинового эха. . . . .	60
3.1. Общее выражение для сигналов спинового эха . . . . .	62
3.2. Полное и частичное возбуждение спектра . . . . .	63
Литература . . . . .	64
<i>Глава 2.</i> Экспериментальная техника ЭСЭ . . . . .	66
§ 1. Устройство спектрометров ЭСЭ . . . . .	—
§ 2. Пороговая чувствительность идеального спектрометра . . . . .	71
§ 3. Пороговая чувствительность реального спектрометра ЭСЭ . . . . .	78
§ 4. Защита СВЧ-приемника и «мертвое время» спектро- метра ЭСЭ . . . . .	88
§ 5. Спектрометры ЭСЭ. . . . .	90
Литература . . . . .	94
<i>Глава 3.</i> Исследование с помощью ЭСЭ процессов парамагнитной релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах . . . . .	95
§ 1. Исследование спин-решеточной релаксации . . . . .	96
§ 2. Перенос спинового возбуждения между парамагнитны- ми центрами . . . . .	108

2.1. Передача энергии парамагнитным центрам с короткими временами релаксации . . . . .	112
2.2. Теоретическая оценка масштаба скорости спиновой диффузии в системе спинов, слабо связанных с решеткой . . . . .	119
2.3. Передача энергии от атомов водорода к парамагнитным ионам . . . . .	125
2.4. Спиновая диффузия в системе атомов водорода . . . . .	128
§ 3. Вклад диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров в фазовую релаксацию спинов . . . . .	134
3.1 Кинетика спада сигналов ЭСЭ за счет диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров . . . . .	136
3.2. Спектральная диффузия в образцах типа $T_1$ . . . . .	140
3.3. Сопоставление теорий спектральной диффузии в образцах типа $T_1$ . . . . .	145
3.4. Вклад парамагнитных примесей с короткими временами релаксации в спад сигналов ЭСЭ . . . . .	148
3.5. Спектральная диффузия в образцах типа $T_2$ . . . . .	150
3.6. Спад сигнала первичного ЭСЭ за счет механизма мгновенной диффузии . . . . .	153
§ 4. Вклад магнитных ядер матрицы в фазовую релаксацию электронных спинов в твердых телах . . . . .	160
§ 5. Экспериментальные данные по фазовой релаксации в магнитно-разбавленных твердых телах . . . . .	165
5.1. Вклад магнитных ядер матрицы . . . . .	166
5.2. Вклад диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами в спад сигнала ЭСЭ . . . . .	172
Литература . . . . .	191
<i>Глава 4. Исследование с помощью ЭСЭ процессов парамагнитной релаксации свободных радикалов в жидкости . . . . .</i>	<i>195</i>
§ 1. Релаксация, вызванная диполь-дипольным взаимодействием свободных радикалов . . . . .	197
§ 2. Проявление диполь-дипольного взаимодействия спинов в спаде сигналов ЭСЭ . . . . .	209
§ 3. Спиновый обмен в растворах свободных радикалов . . . . .	213
§ 4. Проявление спинового обмена в спаде сигналов ЭСЭ . . . . .	218
§ 5. Проявление в спаде сигналов ЭСЭ суммарного вклада обменного и диполь-дипольного взаимодействия . . . . .	222
§ 6. Экспериментальные данные по ЭСЭ растворов свободных радикалов . . . . .	225
Литература . . . . .	234
<i>Глава 5. Модуляционные явления в ЭСЭ . . . . .</i>	<i>236</i>
§ 1. Модуляция спада сигнала ЭСЭ, обусловленная анизотропным СТВ . . . . .	237
1.1. Модуляция спада сигнала первичного ЭСЭ . . . . .	239
1.2. Определение тензора СТВ из угловой зависимости частот модуляции ЭСЭ . . . . .	245
1.3. Модуляционные эффекты за счет СТВ с $\alpha$ -протоном . . . . .	248
1.4. Модуляция в стимулированном ЭСЭ . . . . .	251
1.5. Модуляционные эффекты за счет СТВ с $\beta$ -протонами . . . . .	253
1.6. Модуляция ЭСЭ, обусловленная магнитными ядрами матрицы . . . . .	257
2. Изучение бирадикальных систем методом ЭСЭ . . . . .	267
2.1. Расчет модуляции огибающей спада сигналов ЭСЭ . . . . .	—

2.2. Экспериментальные данные. . . . .	269
§ 3. Численные расчеты модуляции ЭСЭ . . . . .	273
Литература. . . . .	280
<i>Глава 6. Физико-химические приложения метода ЭСЭ . . . . .</i>	<i>283</i>
§ 1. Исследование пространственного распределения свободных радикалов в облученных стеклах . . . . .	—
1.1. Трековые эффекты в облученных органических соединениях . . . . .	288
1.2. Пространственное распределение радикалов в $\gamma$ -облученных органических соединениях . . . . .	296
1.3. Изучение трековых эффектов в облученных замороженных водных растворах серной и фосфорной кислот . . . . .	298
§ 2. Применение ЭСЭ для изучения короткоживущих свободных радикалов. . . . .	301
§ 3. Электронное спиновое эхо триплетных возбужденных состояний . . . . .	305
§ 4. Спиновое эхо электронов проводимости в металлах . . . . .	309
§ 5. Импульсный двойной электроно-ядерный резонанс (ИДЭЯР) . . . . .	311
§ 6. Исследование парамагнитного Штарк-эффекта с помощью ЭСЭ . . . . .	324
§ 7. Изучение структуры ловушки атомов водорода и стабилизированного электрона . . . . .	331
Литература . . . . .	337

Кев Минуллинович Салихов,  
Анатолий Григорьевич Семенов,  
Юрий Дмитриевич Цветков

**ЭЛЕКТРОННОЕ  
СПИНОВОЕ ЭХО  
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

Ответственный редактор  
*Юрий Николаевич Молин*

Редактор *Н. В. Свобода*  
Художественный редактор *Т. Ф. Камиллина*  
Художник *В. Л. Бушуг*  
Технический редактор *Г. Я. Герасимчук*  
Корректоры *В. К. Тришина, М. В. Ржевцева*

---

Сдано в набор 12 сентября 1975 г. Подписано в печать 21 июля 1976 г. МН 10464. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 2. 21,5 печ. л. 22 уч.-изд. л. Тираж 1700 экз. Заказ № 661.  
Цена 2 р. 43 к.

---

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.