

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.113

ТЕМПЕРАТУРА СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭЛЕКТРОННОМ ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

В. А. Ацаркин, М. И. Родак

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Температура спин-спиновых взаимодействий	4
2. Способы изменения спин-спиновой температуры	7
3. Форма линии ЭПР в условиях насыщения	9
4. Электронно-ядерные взаимодействия	13
5. Новые аспекты кросс-релаксации	19
6. Кросс-релаксация в системе спиновых пакетов и проблема неоднородного уширения	22
Цитированная литература	26

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время развивался новый подход к проблеме динамического поведения спиновых систем в твердом теле, основанный на выделении энергии относительно слабых спин-спиновых взаимодействий в отдельный «резервуар», обладающий собственной температурой (T_{ss})^{1, 2}. Введение такого «спин-спинового резервуара» (SS -резервуара), как оказалось, существенно меняет традиционные представления о поведении спиновых систем. В частности, приходится признать ограниченность или даже неприменимость в ряде случаев таких установившихся положений, как теория насыщения Бломбергена — Перселла — Паунда³, теории кросс-релаксации⁴ и спектральной диффузии⁵, модель динамической поляризации ядер^{6, 7} и т. п. С другой стороны, развитие идеи о спин-спиновом резервуаре привело к предсказанию ряда новых, часто весьма неожиданных физических эффектов, связанных с насыщением линий магнитного резонанса, передачей возбуждения по спектру, электронно-ядерными спин-спиновыми взаимодействиями и пр.

Применимость концепции SS -резервуара к ядерному магнитному резонансу (ЯМР) была подтверждена экспериментально уже довольно давно (см., например, работы⁸⁻¹⁰); между тем в электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) такая экспериментальная проверка сильно задержалась. В связи с этим в исследованиях по ЭПР роль спин-спинового резервуара долгое время не учитывалась (см., например, работы¹¹⁻¹³). Эксперименты, указывающие на реальное существование и большое значение SS -резервуара в ЭПР, были проведены лишь в самое последнее время (1967—1971 гг.).

Настоящий обзор посвящен главным образом именно этим последним результатам, однако в него включена и общая часть (гл. 1—2), целью которой является изложение физических основ концепции спин-спиновой температуры и которая предназначена для широкого круга физиков, в то время как вторая часть обзора (гл. 3—6) носит несколько более специальный характер.

1. ТЕМПЕРАТУРА СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

При изучении парамагнитного резонанса в твердых телах объект исследования обычно представляет собой спиновую систему в кристалле, помещенном во внешнее магнитное поле H_0 . Если все спины одинаковы и перпендикулярно полю H_0 приложено переменное магнитное поле с амплитудой $2H_1$ и частотой ν , то гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\gamma H_0 \hat{S}_z + \hbar\gamma H_1 \hat{S}_x \cos 2\pi\nu t + \hat{\mathcal{H}}_{ss}; \quad (1)$$

здесь \hat{S}_z и \hat{S}_x — операторы суммы проекций всех спинов системы на направления H_0 и H_1 соответственно, $\gamma H_0 \equiv \nu_0$ и γH_1 — ларморовские частоты прецессии спинов вокруг полей H_0 и H_1 , γ — фактор спектроскопического расщепления (в $g\mu/\hbar$). Для простоты мы пока не рассматриваем членов, соответствующих действию внутрискристаллического поля, а также квадрупольному и сверхтонкому взаимодействиям.

Первые два члена в (1) представляют собой зеемановскую энергию спинов в полях H_0 и H_1 соответственно, третий описывает спин-спиновое (магнитное диполь-дипольное и обменное) взаимодействие, которое можно характеризовать среднеквадратичным локальным полем H_L (см., например, работы ^{8, 9, 14}).

В условиях парамагнитного резонанса обычно $H_0 \gg H_1, H_L$, так что в первом приближении собственные значения гамильтониана (1) определяются первым членом и соответствуют большому числу вырожденных эквидистантных уровней, разделенных промежутками $\hbar\nu_0$. Спин-спиновое взаимодействие снимает вырождение, расщепляя каждый уровень в квазинепрерывную полосу, переходы внутри которой соответствуют частотам порядка γH_L .

В традиционной теории парамагнитного резонанса ^{3, 14}, явно или неявно предполагается, что вероятность n_i нахождения спиновой системы на ее энергетическом уровне E_i определяется каноническим распределением

$$n_i = \text{const} \cdot \exp(-E_i/kT_S), \quad (2)$$

где величина T_S называется спиновой температурой.

Установление распределения (2), т. е. внутреннего термодинамического квазиравновесия с температурой T_S , происходит в результате спин-спиновых взаимодействий за время спин-спиновой релаксации τ_2 , которое в твердых телах обычно много короче времени спин-решеточной релаксации τ_1 .

Введение спиновой температуры позволило при решении многих задач рассматривать (2) как больцмановское распределение населенностей в простой двухуровневой схеме, соответствующей спектру индивидуального спина в поле H_0 . Используя понятие населенностей, можно описать поведение спиновой системы простыми скоростными уравнениями, которые широко применяются во всех областях, связанных с парамагнитным резонансом (см., например, работы ^{7, 11-13}).

В частности, рассматривая насыщение резонанса переменным полем, говорят о неограниченном повышении T_S , что означает стремление к нулю

разности населенностей. Напротив, уменьшение поля H_0 , проводимое быстро по сравнению с τ_1 , но медленно по сравнению с τ_2 (так что «в каждый момент» успевает установиться квазиравновесие), уменьшает энергетический зазор $\hbar\nu_0$, сохраняя неизменной разность населенностей, что означает понижение T_S . Интересно, что такое размагничивание, вплоть до $H_0 = 0$, оказывается, как показал опыт, обратимым: при последующем увеличении поля магнитный момент системы полностью восстанавливается. Это означает, что данный процесс является термодинамически адиабатным, т. е. изэнтропическим^{14, 15}, причем упорядоченность спинов в поле H_0 полностью переходит при $H_0 \rightarrow 0$ в их упорядоченность в локальных полях, создаваемых ими же; этот эффект отражает глубокий физический смысл температуры T_S .

Несмотря на очевидные успехи в использовании понятия спиновой температуры, ее введение не всегда правомерно. В самом деле, для существования в спиновой системе внутреннего квазиравновесия необходимо, чтобы время его установления τ_2 было много короче времен всех остальных взаимодействий. Это требование наиболее очевидно нарушается при $H_1 \gg H_L$, когда действие переменного поля не менее эффективно, чем действие \mathcal{H}_{SS} . Однако и при $H_1 \ll H_L$ (именно этот случай мы и будем рассматривать в дальнейшем) единая температура T_S устанавливается далеко не всегда. Дело в том, что при $H_0 \gg H_L$ непосредственный обмен энергией между подсистемами Z и SS , соответствующими первому и третьему членам в (1), весьма маловероятен из-за сильного различия их собственных частот ($\nu_0 \gg \gamma H_L$). Поэтому, если исключить случай $H_0 \sim H_L$, когда для установления единой температуры T_S нет препятствий, можно считать подсистемы Z и SS изолированными друг от друга и пренебрегать несекулярными членами в операторе \mathcal{H}_{SS} (точно так же, как это делают при расчете формы линии поглощения¹⁶). Таким образом, при $H_0 \gg H_L$ для существования в совокупной спиновой системе единой температуры T_S нет, собственно говоря, никаких оснований, если только мы не имеем дела с тривиальным случаем теплового равновесия всей системы с решеткой ($T_S = T_0$).

Тем не менее, Редфилду¹⁷ с помощью перехода к системе координат, вращающейся вокруг H_0 с частотой ν , удалось свести задачу о сильном насыщении парамагнитного резонанса к привычному представлению об единой спиновой температуре. Во вращающейся системе координат переменное поле $H_1 \cos 2\pi\nu t$ оказывается статическим; складываясь с уменьшенным (в результате изменения координатной системы) постоянным магнитным полем, оно образует «эффективное поле» $H_{\text{эфф}}$, имеющее компоненты $H_{\text{эфф}}^z = (\nu_0 - \nu)/\gamma$ и $H_{\text{эфф}}^x = H_1$ и играющее во вращающейся системе координат роль поля H_0 . Следовательно, в этой системе зеemannовская и спин-спиновая энергии сравнимы по величине, и при сильном насыщении (когда взаимодействие спинов с полем H_1 много сильнее, чем с решеткой) там должна устанавливаться единая спиновая температура T_S^* ^{17, 18}; естественно, это отнюдь не означает существования единой спиновой температуры в лабораторной системе координат.

Теория Редфилда нашла убедительное подтверждение в экспериментах по сильному насыщению ЯМР в твердых телах (см. ¹⁷⁻²⁰ и др.), позволив, в частности, объяснить обратимость изэнтропического прохождения резонансной линии в условиях насыщения¹⁹. Однако в общем случае произвольной степени насыщения сохранить «однотемпературное» описание оказывается уже невозможным.

Решение проблемы было предложено в работах Провоторова¹, который использовал представление о двух в общем различных спиновых

температурах T_Z и T_{SS} , описывающих квазиравновесие в каждой из подсистем Z и SS (последняя соответствует только секулярной части $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$, обозначаемой через $\hat{\mathcal{H}}_{SS}^0$). Такой подход, разумеется, предполагает выполнение неравенств

$$H_1 \ll H_L, \quad \tau_2 \ll \tau_1,$$

выражающих требование эффективности спин-спиновых взаимодействий, ответственных за установление квазиравновесия, по сравнению с остальными. Подчеркнем, что в твердых телах первое из этих неравенств отнюдь не исключает возможности сильного насыщения, для которого достаточно

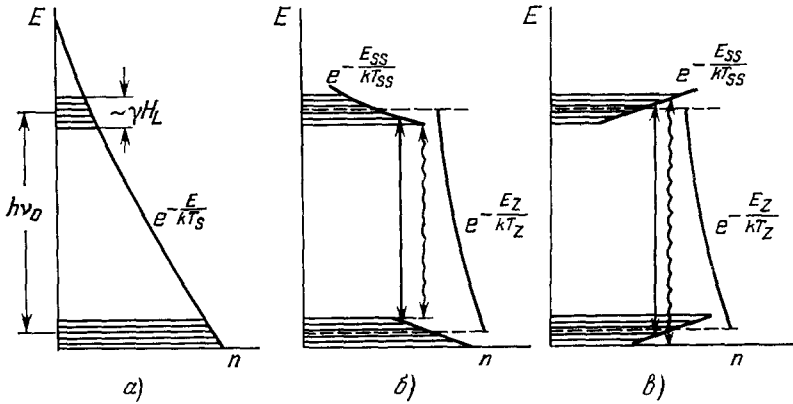


Рис. 1. Распределение населенностей n по уровням энергии в моделях единой спиновой температуры T_S (а) и двух температур T_Z и T_{SS} (б, в).

лишь условия $w\tau_1 \gg 1$ (w — вероятность индуцированного перехода под действием поля H_1), вполне совместимого с $H_1 \ll H_L$ при $\tau_1 \gg \tau_2$.

Описанный подход, который мы будем для краткости называть «концепцией T_{SS} », формально соответствует введению квазиравновесной матрицы плотности вида

$$\hat{\rho}(t) = \text{const} \cdot \exp [-(\hat{\mathcal{H}}_Z/kT_Z) - (\hat{\mathcal{H}}_{SS}^0/kT_{SS})]. \quad (3)$$

В парамагнитном резонансе обычно $h\nu \ll kT$, что позволяет линеаризовать (3):

$$\hat{\rho}(t) \approx \text{const} \cdot [1 - (\hat{\mathcal{H}}_Z/kT_Z) - (\hat{\mathcal{H}}_{SS}^0/kT_{SS})].$$

При очень низких температурах ($h\nu \gtrsim kT$) упорядоченность спиновой системы резко возрастает и появляется корреляция между состояниями подсистем Z и SS , так что вопрос об использовании понятий T_Z и T_{SS} требует специального рассмотрения²¹.

Различие между традиционным представлением об единой спиновой температуре T_S и концепцией T_{SS} иллюстрируется на рис. 1, где показаны распределения населенностей для обоих случаев. Заметим, что обратные температуры T_Z^{-1} и T_{SS}^{-1} характеризуют не только среднюю энергию подсистем Z и SS , но и степень их упорядоченности, причем увеличение T_Z^{-1} соответствует упорядочению спинов в поле H_0 («по» и «против» поля), а рост $|T_{SS}^{-1}|$ — упорядочению в локальных полях (т. е. пространственной корреляции в ориентации спинов).

Из выражения для матрицы плотности в работе¹ были получены скоростные уравнения для T_Z и T_{SS} :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{v_0}{T_Z} &= -w(\Delta) \left(\frac{v_0}{T_Z} + \frac{\Delta}{T_{SS}} \right) - \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{v_0}{T_Z} - \frac{v_0}{T_0} \right), \\ \frac{d}{dt} \frac{\Delta}{T_{SS}} &= -\frac{\Delta^2}{(\gamma H_L)^2} w(\Delta) \left(\frac{v_0}{T_Z} + \frac{\Delta}{T_{SS}} \right) - \frac{1}{\tau'_1} \left(\frac{\Delta}{T_{SS}} - \frac{\Delta}{T_0} \right); \end{aligned} \quad (4)$$

здесь $\Delta = v - v_0$, $w(\Delta) \sim \gamma^2 H_L^2 g(\Delta)$, где $g(\Delta)$ — функция формы равновесной линии поглощения, однородно уширенной спин-спиновыми взаимодействиями, τ_1 и τ'_1 — времена спин-решеточной релаксации резервуаров Z и SS соответственно, T_0 — температура решетки.

Коэффициент резонансного парамагнитного поглощения $\mathcal{P}(\delta)$ на частоте $v_0 + \delta$, близкой к v_0 , оказывается теперь пропорциональным сумме бoльцмановских факторов v_0/T_Z и δ/T_{SS} , определяющих разности населенностей в подсистемах Z и SS :

$$\mathcal{P}(\delta) \sim g(\delta) [(v_0/T_Z) + (\delta/T_{SS})]. \quad (5)$$

При симметричной относительно v_0 функции $g(\delta)$ сигнал $\mathcal{P}(\delta)$ состоит, таким образом, из симметричной и антисимметричной частей. Ясно, что при $T_{SS} = T_Z$ (в частности, если $T_{SS} = T_Z = T_0$), вследствие малости δ по сравнению с v_0 второе слагаемое в (5) пренебрежимо мало, и мы возвращаемся к традиционным представлениям о форме линии^{3, 16}. Однако если создать условия, при которых $|T_{SS}^{-1}| \gg |T_Z^{-1}|$, то формула (5) сразу же приведет к весьма необычному резко асимметричному виду линии поглощения.

Этот интересный результат является лишь одним из многочисленных следствий из концепции T_{SS} . Прежде чем перейти к их анализу, остановимся на способах, позволяющих получить состояние с $|T_0/T_{SS}| \gg 1$.

2. СПОСОБЫ ИЗМЕНЕНИЯ СПИН-СПИНОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим сначала насыщение линии магнитного резонанса на частоте $v = v_0 + \Delta \neq v_0$ («не строго резонансное насыщение»). Поскольку зеемановская подсистема в нашем случае имеет единственную резонансную частоту v_0 , каждый акт поглощения кванта $h\nu$ совокупной спиновой системой должен сопровождаться передачей «остатка» энергии $h\Delta$ SS -резервуару (или извлечением из него энергии $|h\Delta|$, если $\Delta < 0$). Поскольку отношение теплоемкостей спин-спиновой и зеемановского резервуаров $C_{SS}/C_Z = (\gamma H_L)^2/v_0^2 \ll 1$, в процессе не строго резонансного насыщения можно ожидать резкого изменения T_{SS} . При $\Delta > 0$ SS -резервуар будет «нагреваться» вплоть до преимущественного заселения его верхних энергетических уровней ($T_{SS} < 0$) (см. рис. 1, е), а при $\Delta < 0$ — «охлаждаться» (см. рис. 1, б).

Эти качественные рассуждения подтверждаются решением уравнений (4). В условиях сильного насыщения ($w(\Delta) \gg \tau_1^{-1}$, $\tau_1'^{-1}$) получается²²

$$T_0/T_{SS} = -(v_0/\Delta) (T_0/T_Z) \approx -(v_0/\Delta) [1 + (\Delta_0/\Delta)^2]^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\Delta_0 \equiv \Delta_0^\infty = \gamma H_L (\tau_1/\tau_1')^{1/2} \quad (7)$$

для стационарного режима и

$$\Delta_0 \equiv \Delta_0^0 = \gamma H_L \quad (8)$$

непосредственно после завершения насыщения, но до проявления спин-решеточной релаксации (в последнем случае предполагается, что до насыщения было $T_Z = T_{SS} = T_0$). Из (6)–(8) видно, что максимум $|T_0/T_{SS}|$

достигается при $\Delta = \Delta_0$ и равен

$$|T_0/T_{SS}|_{\max} = \nu_0/2\Delta_0, \quad (9)$$

т. е. рост $|T_{SS}^{-1}|$ должен составить два-три порядка и может сохраниться в стационарном режиме, если отношение τ_1/τ'_1 не слишком велико (часто его считают равным 2—3¹⁴).

Значение $|T_0/T_{SS}|$ можно увеличить еще вдвое по сравнению с (9), если, начав сильное насыщение при $|\Delta| \gg \gamma H_L$, и обеспечивая его в каждый момент, изменять Δ непрерывно вплоть до нуля (всю процедуру следует проводить при изоляции от решетки, т. е. быстро по сравнению с τ_1 и τ'_1). Этот процесс (его называют процессом ADRF, от начальных букв слов выражения «adiabatic demagnetization in rotating frame» — «адиабатическое размагничивание во вращающейся системе координат») удобнее описать в терминах теории Редфилда¹⁷, которая при $H_1 \ll H_L$ дает такие же результаты, как и теория Провоторова при сильном насыщении. Во вращающихся координатах уменьшение Δ до нуля означает соответствующее уменьшение $H_{\text{эфф}}$, и ADRF оказывается аналогичным адиабатическому (изэнтропическому) размагничиванию в лабораторной системе координат (см. гл. 1): в обоих случаях упорядоченность спинов во внешнем поле (в случае ADRF — в поле $H_{\text{эфф}}$) переходит в упорядоченность в локальных полях.

Изменение T_{SS} может быть достигнуто и в процессе кросс-релаксации, которая заключается в обмене энергией между подсистемами Z и SS , обусловленном действием несекулярной части оператора $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$. В полях $H_0 \gg H_L$ время кросс-релаксации $\tau_{\text{кр}}$ может оказаться короче τ_1 только в том случае, если спектр содержит несколько резонансных линий с почти равными или почти кратными частотами $\nu_\alpha, \nu_\beta, \dots$. Элементарный акт кросс-релаксации 1-го порядка состоит из одновременного переворота двух близких по частоте спинов α и β в разные стороны; очевидно, разность энергий $\hbar\Delta_{\alpha\beta} = \hbar(\nu_\beta - \nu_\alpha)$ должна при этом передаваться общему SS -резервуару, вызывая изменение T_{SS} (при этом, естественно, предполагается, что $\tau_{\text{кр}} \gg \tau_2$).

Учет изменения T_{SS} при кросс-релаксации был проведен в работе², в которой получены скоростные уравнения для T_{SS} и зеemanовских температур $T_{Z\alpha}$ и $T_{Z\beta}$. Если одна из зеemanовских подсистем (например, Z_α) насыщена переменным полем и если $\tau_{\text{кр}} \ll \tau_1, \tau'_1$, то стационарные значения T_0/T_{SS} и $T_0/T_{Z\beta}$ даются формулами²², аналогичными (6), но с заменой $\Delta \rightarrow \Delta_{\alpha\beta}$ и параметра Δ_0^∞ на

$$\Delta_0^{\text{кр}} = \gamma H_L [(\tilde{N}/\tilde{N}_\beta) (\tau_1^{(\beta)}/\tau'_1)]^{1/2}, \quad (10)$$

где $\tilde{N}_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} S_{\alpha,\beta} (S_{\alpha,\beta} + 1)$, $\tilde{N} = \tilde{N}_\alpha + \tilde{N}_\beta$, $N_{\alpha,\beta}$ и $S_{\alpha,\beta}$ — соответственно количество и величина спинов частиц сортов α и β , а γ и H_L усреднены по всем спином, обладающим общим SS -резервуаром^{8, 9, 14}. Таким образом, и в этом случае должно произойти увеличение $|T_{SS}^{-1}|$, почти столь же существенное, как и при не строго резонансном насыщении. Отметим, что аналогия между двумя этими способами воздействия на SS -резервуар (не строго резонансное насыщение однородной линии и насыщение одной из линий, вовлеченных в кросс-релаксацию) оказывается довольно глубокой (см. гл. 6).

Принципиально иные способы увеличения $|T_{SS}^{-1}|$ предложены в работах Джинера и др.⁹. В одном из них («адиабатическое размагничивание с последующим внезапным намагничиванием») упорядоченность спинов в локальных полях достигается адиабатическим уменьшением поля H_0 до нуля (см. гл. 1); при этом образуется единая, и притом весьма низкая,

спиновая температура T_S . Если последующее новое включение поля H_0 будет достаточно быстрым (не адиабатическим), то эта упорядоченность сохранится, но будет характеризовать уже только SS -резервуар, причем T_S обратится в T_{SS} . Отметим, что этот метод, как и другой — метод двух импульсов⁹, применялся пока лишь в ЯМР.

Таким образом, имеется ряд способов сильного изменения T_{SS} . Однако проявления такого изменения были первоначально исследованы лишь в опытах по ЯМР, где линии обычно уширены спин-спиновыми взаимодействиями (однородно), и поэтому теория Редфилда — Провоторова непосредственно применима (см., например, работы^{8-10, 14, 17-20}). Хаотичность распределения парамагнитной примеси в электронных парамагнетиках и в особенности существенная роль, которую играет в ЭПР неоднородное уширение линий (из-за несовершенства кристалла, сверхтонкой структуры (СТС) от взаимодействия с ядерными спинами парамагнитных ионов и решетки и пр.), долгое время вызывали сомнения в применимости концепции T_{SS} к электронным спинам. Однако в последние годы в ряде экспериментов по ЭПР (см.²³⁻²⁵ и др.) были обнаружены эффекты, связанные с существованием электронного SS -резервуара. Они оказались даже интереснее, чем в ЯМР, из-за большей роли, которую играет в ЭПР кросс-релаксация, а также в связи с обнаружением новых механизмов динамической поляризации и спин-решеточной релаксации ядер в парамагнитных кристаллах. Перейдем теперь к изложению этих результатов.

3. ФОРМА ЛИНИИ ЭПР В УСЛОВИЯХ НАСЫЩЕНИЯ

Эксперимент по исследованию формы линии ЭПР при насыщении можно проводить двумя способами:

а) Линия насыщается в определенной точке ее контура (на частоте $\nu = \nu_0 + \Delta$), а остальная часть линии индицируется достаточно слабым (ненасыщающим) СВЧ сигналом.

б) Насыщение и индикация производятся одним и тем же СВЧ сигналом.

Способ а), несмотря на несколько большую сложность, предпочтительнее, поскольку индицируемая форма линии поглощения $\mathcal{F}(\delta)$ здесь непосредственно характеризует состояние спиновой системы, т. е. населенности ее энергетических уровней.

Выражая T_{SS} через T_Z из (6) и подставляя в (5), получаем

$$\mathcal{F}(\delta) = \mathcal{F}_0(\delta) (T_0/T_Z) / [1 - (\delta/\Delta)], \quad (11)$$

где T_Z определяется из (6), а $\mathcal{F}_0(\delta)$ — значение $\mathcal{F}(\delta)$ при $T_Z = T_{SS} = T_0$. Форма линии, определяемая (11), показана на рис. 2 (пунктир — равновесная линия; области отрицательного и увеличенного поглощения заштрихованы). Видно, что в противоречии с традиционной теорией³, согласно которой насыщение в любой точке контура однородной линии ведет к $\mathcal{F}(\delta) \rightarrow 0$ для всех δ , теперь $\mathcal{F}(\delta)$ обращается в нуль только в точке насыщения ($\delta = \Delta$). Наиболее интересными особенностями рис. 2 являются области отрицательного поглощения (т. е. индуцированного излучения) и увеличенного (по сравнению с \mathcal{F}_0) поглощения на противоположных крыльях линии²². Возникновение этих участков непосредственно следует из распределения населенностей, показанного на рис. 1, б и в (сплошными стрелками на рисунках б и в показаны точки насыщения (б) $\Delta < 0$, в) $\Delta > 0$), волнистыми — сигнал индуцированного излучения на крыле линии).

Следует отметить, что формула (11) верна для любого момента t после завершения насыщения на частоте $\nu_0 + \Delta$ ²²; при этом T_z будет, очевидно, функцией t , поскольку в процессе спин-решеточной релаксации резервуаров Z и SS параметр Δ_0 в формуле (6) изменится с Δ_0^0 на Δ_0^∞ .

Из соотношения (5) ясно, что восстановление равновесной формы линии после выключения насыщающего сигнала должно происходить по двум экспонентам: антисимметричная составляющая, пропорциональная T_{SS}^1 , будет исчезать с постоянной времени τ_1' , а симметричная (зеемановская) — стремиться к $\mathcal{P}_0(\delta)$ с постоянной времени τ_1 . Поскольку обычно $\tau_1' < \tau_1$, первый процесс закончится раньше второго.

Первые опыты, в которых удалось обнаружить показанные на рис. 2 эффекты, были проведены, по-видимому, в работе²³ на кристаллах $K_3Co(CN)_6$ с примесью 0,6% ионов Fe^{3+} (эффективный спин 1/2) при 1,8°K

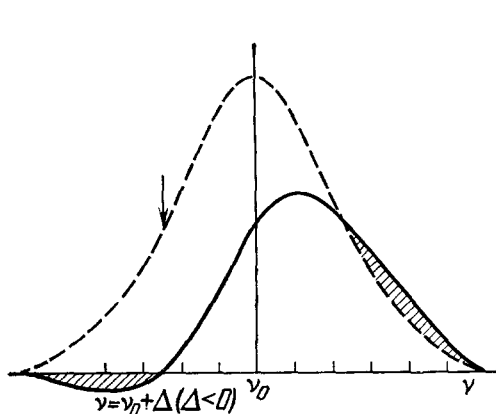


Рис. 2. Теоретическая форма линии поглощения $\mathcal{P}(\delta)$ в условиях насыщения на частоте $\nu_0 + \Delta$ (стрелка).

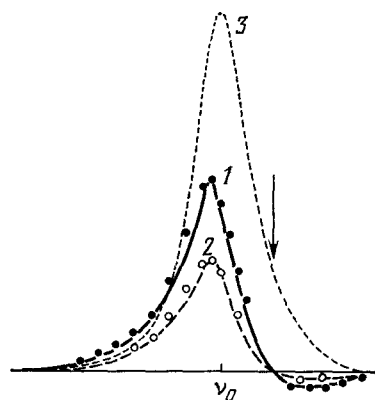


Рис. 3. Форма линии поглощения ЭПР иона Se^{3+} в $CaWO_4$ при насыщении в точке, указанной стрелкой.

в диапазоне волн 3 см. Насыщение на частоте $\nu_0 + \Delta$ создавалось короткими импульсами СВЧ при $H_1 \ll H_L$, а индикация линии проводилась в промежутках между импульсами с помощью слабого непрерывного СВЧ сигнала при развертке магнитного поля, быстрой по сравнению с τ_1 . На крыльях линии были обнаружены участки индуцированного излучения и увеличенного поглощения, достаточно хорошо соответствующие соотношениям (6) и (11), что дало основание сделать вывод о принципиальной применимости концепции T_{SS} к ЭПР.

Более подробные исследования такого же рода были проведены на кристаллах $CaWO_4$, содержащих 10^{18} см⁻³ ионов Se^{3+} (эффективный спин 1/2)³¹. На рис. 3 показаны некоторые экспериментальные результаты, полученные при 1,8°K в диапазоне 3 см; видно, что они хорошо согласуются с формулой (11) как в первый момент после насыщения (1), так и в стационарном режиме (2) (значки — эксперимент, кривые 1, 2 — теория (см. формулу (11)), 3 — равновесная линия). Исследование зависимости T_z и T_{SS} от Δ и анализ процессов установления стационарного насыщения и спин-решеточной релаксации³¹ также подтвердили выводы теории, в частности соотношения (6).

Как видно из рис. 3, эффект индуцированного излучения при не строго резонансном насыщении относительно мал. Это объясняется тем, что для достижения максимального значения $|T_0/T_{SS}|$ следует насыщать линию с расстройкой $\Delta = \Delta_0 \gg \gamma H_L$, а в разведенных парамагнетиках γH_L

намного превышает полуширину однородной линии $\delta\nu$ ³⁶; в результате точка $\nu_0 + \Delta_0$ оказывается на далеком крыле линии, где $\mathcal{P}(\delta)$ очень мало. Отметим, что в ЯМР, где форма линии близка к гауссовой и $\gamma H_L \sim \delta\nu$, излучение на крыле оказывается значительно более сильным³⁷.

Увеличение излучения может быть достигнуто путем насыщения линии сначала на крыле, а затем в центре. Такая процедура, проводимая за время $t \ll \tau_1, \tau'_1$, обращает в нуль зеемановскую энергию ($T_0/T_Z = 0$), и сигнал $\mathcal{P}(\delta)$ должен, как видно из (5), стать антисимметричным относительно центра линии. Этот результат также был экспериментально получен в работе³¹; возникновение индуцированного излучения при перемещении точки насыщения от крыла до центра линии иллюстрируется кадрами киносъемки (см. рис. 4, где кадры следуют через $1/8$ сек, вертикальная линия отмечает точку насыщения в момент a).

Показанный на рис. 4 опыт близок к упомянутому в гл. 2 явлению ADRF, наблюдавшемуся ранее в ЯМР²⁰. Дальнейшее передвижение точки насыщения по линии (вплоть до ее противоположного крыла) дает симметричную, но инвертированную относительно $\mathcal{P}_0(\delta)$ кривую поглощения. Это явление также описано в ЯМР^{19, 20} и представляет собой адиабатическое (в термодинамическом смысле, т. е. изэнтропическое) прохождение линии^{14, 15}; его не следует смешивать с быстрым адиабатическим (в квантовомеханическом смысле) прохождением, описанным Блохом³⁸. В последнем случае для получения инверсии существенно синхронная прецессия всех спинов образца около направления эффективного поля во вращающейся системе координат; при этом, очевидно, необходимо закончить прохождение за время $t \ll \tau_2$, а поле H_1 должно быть много больше поля H_L . В нашем случае для успеха опыта нужны прямо противоположные условия, поскольку в каждый момент изэнтропического прохождения во вращающейся системе координат предполагается существование единой температуры T_S^* (см. гл. 1); это связано с полной потерей синхронности в движении спинов, и поэтому должно быть $t \gg \tau_2$ и $H_1 \lesssim H_L$ (в частности, и $H_1 \ll H_L$).

Следует отметить, что инверсия линии поглощения при ее прохождении за время $t > \tau_2$ наблюдалась в ЭПР и ранее, однако этот эффект тогда не связывался с изэнтропичностью прохождения и объяснялся путем неправомерного соединения уравнений Блоха³⁸ с результатами теории Редфилда¹⁷ (см., например, работы^{11-13, 39}).

В упомянутых работах^{23, 31} эффекты, подтверждающие концепцию T_{SS} , наблюдались на линиях, форма которых определялась не только спин-спиновыми взаимодействиями, но и, в не меньшей степени, неоднородным уширением. В работе²⁸ опыты, сходные с описанными выше, были проведены на кристаллах $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,36 - 1$),

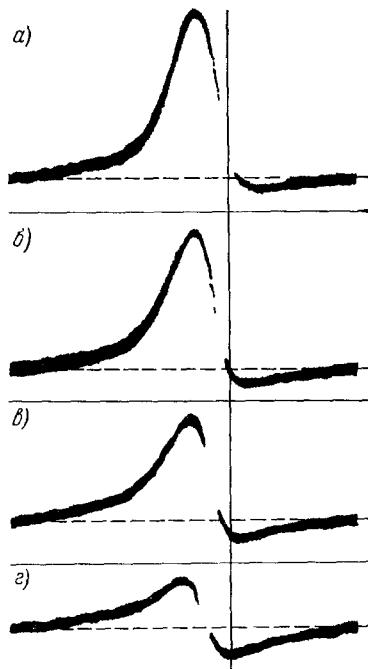


Рис. 4. Изменение формы линии поглощения ЭПР иона Ce^{3+} в CaWO_4 при перемещении точки насыщения (разрыв в кривых) от крыла (а) до центра (г) линии.

где ширина линии ЭПР практически полностью определялась спин-спиновыми взаимодействиями Ce^{3+} . В этих опытах также было зафиксировано соответствие формы линии $\mathcal{F}(\delta)$ при не строго резонансном насыщении формуле (11) и, в частности, наблюдалось индуцированное излучение на крыле линии.

Интересной особенностью последнего эксперимента является возникновение «перегрева фоонов», обусловленного сильной связью спиновой системы с фоонами, имеющими такую же частоту, как и сигнал ЭПР («прямые процессы» спин-решеточной релаксации; см. например, работу ⁴⁰). Чтобы учесть это явление с позиций концепции T_{SS} , авторы работы ²⁸ предположили, что рождение фоонов в прямых спин-решеточных процессах зависит от состояния обеих спиновых подсистем Z и SS и так же, как и резонансное поглощение СВЧ энергии, определяется формой кривой $\mathcal{F}(\delta)$, изображенной на рис. 2 (точнее, отклонением $\mathcal{F}(\delta)$ от $\mathcal{F}_0(\delta)$). Это означает, что в пределах линии ЭПР «температура» фоонов $T_{ph}(\delta)$ будет различной: в точке пересечения $\mathcal{F}(\delta)$ с $\mathcal{F}_0(\delta)$ (см. рис. 2) она останется равной T_0 , а в области увеличенного поглощения следует даже ожидать ее понижения. С другой стороны, известно, что состояние спиновой системы, приводящее к отрицательному поглощению (т. е. к излучению) энергии СВЧ поля, в условиях «перегрева фоонов» может вызывать весьма сильное повышение T_{ph} (так называемую «фоонную лавину» ⁴¹). Учет изменения T_{ph} , проведенный в работе ²⁸, позволил объяснить некоторые отклонения экспериментальных данных от предсказаний теории ¹.

Эффектный результат был получен в работе казанских исследователей, непосредственно определивших величину T_{ph} в этих же кристаллах методом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна с использованием лазера ⁴². В условиях не строго резонансного насыщения линии ЭПР иона Ce^{3+} при 1,5 °К ими была зафиксирована «фоонная лавина», приводящая к стационарному повышению T_{ph} на частоте ЭПР до значений 250° К, а в импульсном режиме — до 8000° К. Интересно, что этот значительный по величине эффект является, по-видимому, следствием относительно небольшого сигнала индуцированного излучения на крыле линии.

Различие между традиционной теорией ³ и концепцией T_{SS} должно проявляться и в опытах по регистрации формы линии самим насыщающим сигналом СВЧ, т. е. с применением метода б). В этом случае коэффициент поглощения (т. е. мнимая часть χ'' парамагнитной восприимчивости) не столь явно связан с T_Z и T_{SS} ; для его нахождения можно использовать баланс между энергией СВЧ поля, поглощаемой спиновой системой на частоте $\nu = \nu_0 + \Delta$, и энергией, передаваемой решетке за счет спин-решеточной релаксации. Поскольку последняя, как легко показать, определяется только отклонением T_Z от T_0 , имеем при сильном насыщении ^{1, 14, 28}

$$\chi''(\Delta) = (H_0^2/P_{\text{пад}}\tau_1) \chi_0 [(T_0/T_Z) - 1], \quad (12)$$

где χ_0 — статическая парамагнитная восприимчивость при температуре T_0 , а $P_{\text{пад}}$ — падающая на образец СВЧ мощность.

Традиционная теория ³ также приводит к формуле (12), но тогда под T_Z следует понимать единственную спиновую температуру T_S . Поскольку при этом T_S , а следовательно, и χ'' не зависят от Δ , формула (12) будет означать неограниченный рост ширины линии при насыщении. С другой стороны, подставляя в (12) выражение (6) для T_Z , мы видим, что в этом случае линия поглощения должна иметь лоренцеву форму с полушириной Δ_0^∞ .

Использование концепции T_{SS} при вычислении действительной части парамагнитной восприимчивости χ' , пропорциональной регистрируемо-

му сигналу дисперсии, также дает результаты, отличные от традиционной теории. Так, предположение о том, что при сильном насыщении полный магнитный момент спиновой системы M отличен от нуля и направлен вдоль $H_{\text{эфф}}$ во вращающейся системе координат^{17, 18}, сразу же приводит к выводу об отличии от нуля и компоненты M_x , пропорциональной χ' . Простой расчет дает для этого случая

$$\chi' = -\chi_0 (v_0/\Delta) [1 + (\Delta_0/\Delta)^2]^{-1},$$

и таким образом, сигнал дисперсии не стремится к нулю при $P_{\text{пад}} \rightarrow \infty$, т. е. оказывается ненасыщенным.

Опыты по регистрации формы линии поглощения насыщающим сигналом проводились в ряде кристаллов со спин-спиновым уширением линии ЭПР: в комплексном соединении двухвалентной меди (без диамагнитного разбавителя) при 4,2 °K²⁶, в цериево-магниево-двойном нитрате (концентрированном, а также разбавленном диамагнитными ионами лантана) при 1,4 °K²⁸, в кристаллах алмаза с примесью атомов азота при комнатной температуре³⁵. Результаты всех этих экспериментов хорошо описываются соотношением (12), подтверждая, таким образом, «концепцию T_{SS} ».

Выводы теории Редфилда — Провоторова нашли подтверждение и при исследовании сигнала парамагнитной дисперсии χ' в рубине²⁶ и в обугленной декстозе⁴³ (в последнем случае, однако, опыт проводился лишь при $H_1 \gg H_L$).

4. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Концепция электронной спин-спиновой температуры T_{SS} позволяет по-новому подойти к вопросу о динамической поляризации ядер (ДПЯ) и их спин-решеточной релаксации в кристаллах с парамагнитными примесями.

В обычно применяющихся на практике магнитных полях ($10^3 - 10^4$ э) и при концентрациях парамагнитных центров $10^{18} - 10^{19}$ см⁻³ частота ЯМР для большинства ядерных спинов попадает в тот же диапазон частот, что и скорость электронной спин-спиновой релаксации: $\nu_n \sim \tau_{2e}^{-1} \sim \sim 10^6 - 10^7$ сек⁻¹ (здесь и далее индексы n и e означают соответственно ядерную и электронную системы). Это совпадение приводит к тому, что переменные локальные поля, создаваемые электронными спинами, имеют в своем частотном спектре значительную компоненту на частоте ν_n , которая индуцирует переходы в ядерной зеемановской системе Z_n . «Посредником» между электронами и ядрами является в данном случае электронно-ядерное магнитное диполь-дипольное взаимодействие, оператор которого не коммутирует с гамильтонианами систем SS_e и Z_n ⁴⁴.

Из предположения о существовании квазиравновесия в каждой из систем SS_e и Z_n следует, что такой обмен энергией между ними эквивалентен прямому тепловому контакту с тенденцией к выравниванию температур этих резервуаров T_{SS} и T_{Zn} . Если каким-либо способом (не строго резонансное насыщение линии ЭПР, кросс-релаксация и т. д.; см. гл. 2) увеличить $|T_0/T_{SS}|$, то прямой тепловой контакт ядерных спинов с электронным SS -резервуаром должен привести к соответствующему росту $|T_0/T_{Zn}|$, т. е. к ДПЯ^{21, 44, 45}. Этот механизм ДПЯ иногда называют «динамическим охлаждением» ядерных спинов²¹.

Для характеристики скорости установления теплового равновесия между SS_e и Z_n вводят времена τ_{Sn} и τ_{nS} , характеризующие соответственно релаксацию системы SS_e к Z_n и наоборот. Легко показать⁴⁵, что

$$\tau_{Sn}/\tau_{nS} = C_{SS}/C_{Zn} = (N_e/N_n) [(\gamma H_L)^2/\nu_n^2] [S(S+1)/I(I+1)], \quad (13)$$

где N_e , S и N_n , I — количество и спин электронов и ядер соответственно, а C_{SS} и C_{Zn} — теплоемкости систем SS_e и Z_n .

Для вычисления времени τ_{ns} можно воспользоваться хорошо известной теорией спин-решеточной релаксации ядер в кристаллах с парамагнитными примесями^{46, 47}. Поскольку, однако, система Z_n в данном случае обменивается энергией не с решеткой, а с электронным SS -резервуаром, необходимое для расчета время корреляции τ_c величины S_Z должно определяться не спин-решеточной, а спин-спиновой релаксацией электронов, т. е. имеет порядок τ_{2e} , а не τ_{1e} .

Пользуясь результатами работ⁴⁷, можно получить

$$\tau_{ns} = \frac{5}{2} (H_0 / \delta \bar{H})^2 a \tau_{2e} [1 + (2\pi \nu_n a \tau_{2e})^{-2}], \quad (14)$$

где $\delta \bar{H}$ — среднеквадратичное локальное магнитное поле, создаваемое электронами в местах расположения ядерных спинов (способ усреднения определяется деталями процесса спиновой диффузии⁴⁷) и $a = \tau_c / \tau_{2e} \approx 3$ ^{38, 48}.

Кроме описанного механизма прямого теплового контакта систем SS_e и Z_n , имеется и другая возможность выравнивания температур T_{SS} и T_{Zn} , связанная с насыщением СВЧ полем «запрещенных» электронно-ядерных переходов на частотах $\nu_e + \nu_n$ или $\nu_e - \nu_n$. Как известно, такое насыщение само по себе ведет к ДПЯ («солид-эффект»^{6, 7}); в работах^{49–51} показано, что если то же самое СВЧ поле одновременно насыщает и основную («разрешенную») линию ЭПР (это возможно, если $\nu_n \ll \delta \nu_e$), ядерные спины принимают температуру T_{SS} , определяемую в данном случае условиями не строго резонансного насыщения на частоте $\nu_e + \Delta$. В этом механизме роль «посредника» между SS_e и Z_n играет СВЧ поле, насыщающее «запрещенные» переходы, а скорости релаксации SS_e к Z_n и наоборот оказываются соответственно порядка w_e^\pm и w_n^\pm , где

$$w_e^\pm = [N_n I (I + 1) / N_e S (S + 1)] w_n^\pm = (\delta \bar{H} / H_0)^2 w_e$$

— вероятность «запрещенного» перехода.

Учитывая оба механизма связи резервуаров SS_e и Z_n , можно записать скоростные уравнения для температур T_{Ze} , T_{SS} и T_{Zn} ^{45, 25}:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\nu_e}{T_{Ze}} &= -w_e \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} + \frac{\Delta}{T_{SS}} \right) - w_e^+ \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} + \frac{\nu_n}{T_{Zn}} + \frac{\Delta - \nu_n}{T_{SS}} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{\tau_{1e}} \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} - \frac{\nu_e}{T_0} \right), \\ \frac{d}{dt} \frac{1}{T_{SS}} &= -\frac{\Delta}{(\gamma H_L)^2} w_e \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} + \frac{\Delta}{T_{SS}} \right) - \frac{\Delta - \nu_n}{(\gamma H_L)^2} w_e^+ \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} + \frac{\nu_n}{T_{Zn}} + \frac{\Delta - \nu_n}{T_{SS}} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{\tau_{Sn}} \left(\frac{1}{T_{SS}} - \frac{1}{T_{Zn}} \right) - \frac{1}{\tau_{1e}} \left(\frac{1}{T_{SS}} - \frac{1}{T_0} \right), \\ \frac{d}{dt} \frac{\nu_n}{T_{Zn}} &= -w_n^+ \left(\frac{\nu_e}{T_{Ze}} + \frac{\nu_n}{T_{Zn}} + \frac{\Delta - \nu_n}{T_{SS}} \right) - \frac{1}{\tau_{nS}} \left(\frac{\nu_n}{T_{Zn}} - \frac{\nu_n}{T_{SS}} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{\tau_{nI}} \left(\frac{\nu_n}{T_{Zn}} - \frac{\nu_n}{T_0} \right), \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

где τ_{nI} — время ядерной спин-решеточной релаксации за счет любых механизмов, кроме теплового контакта систем Z_n и SS_e . Здесь предполагается, что $\Delta > 0$, так что $w_e^- \ll w_e^+$.

Смысл этих уравнений иллюстрируется рис. 5, где связь между резервуарами SS_e и Z_n схематически представлена в виде теплового контакта

тел с определенными теплоемкостями (двойные стрелки — прямой тепловой контакт, одинарные — результат насыщения «запрещенных» переходов, волнистые — связь с решеткой, штриховая — дополнительный канал ядерной спин-решеточной релаксации; рядом со стрелками указаны времена соответствующих процессов).

Из стационарного решения уравнений (15) в случае сильного насыщения «разрешенного» перехода ЭПР следует ²⁵, что условием выравнивания температур T_{Zn} и T_{SS} является выполнение хотя бы одного из неравенств

$$\tau_{nS} \ll \tau_{nl}, \quad (16)$$

$$(\omega_n^\pm)^{-1} \ll \tau_{nl}. \quad (17)$$

Условия (16) и (17) имеют очень простой физический смысл и непосредственно вытекают из рассмотрения схемы теплового контакта (см. рис. 5).

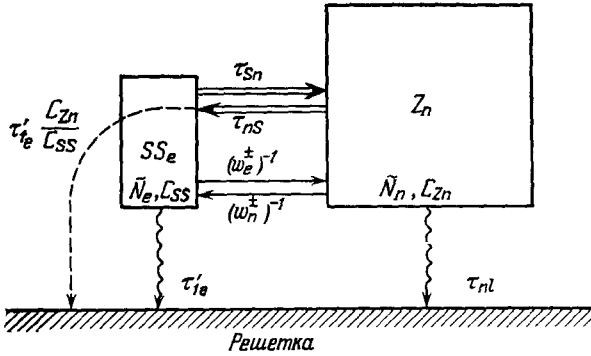


Рис. 5. Схема контакта систем SS_e и Z_n .

Если τ_{nl} определяется «запрещенными» электронно-ядерными переходами, сопровождающими спин-решеточную релаксацию парамагнитной примеси ⁴⁶, и тем самым описывается выражением, подобным (14), но с заменой в нем $a\tau_{2e}$ на τ_{1e} , то условие (16) принимает вид

$$a\tau_{2e} [1 + (2\pi\nu_n a\tau_{2e})^{-2}] \ll \tau_{1e} \quad (18)$$

(различием между усреднением $\overline{\delta H}$ при вычислении τ_{nS} и τ_{nl} ⁴⁷, незначительным при низких температурах, мы здесь пренебрегаем и, кроме того, полагаем $\tau_{1e}\nu_n \gg 1$). Из тех же уравнений (15) следует, что при условии

$$C_{SS}/C_{Zn} \gg \tau'_{1e}/\tau_{nl} \quad (19)$$

ядерные спины решетки не влияют на стационарное значение T_{SS} , задаваемое насыщением ЭПР (формула (6)) или кросс-релаксацией, и могут поэтому играть роль своеобразного термометра для измерения T_{SS} .

При выполнении неравенств (16) и (19) может быть достигнуто максимальное для метода «динамического охлаждения» усиление ядерной поляризации E , определяемое соотношением (9). Сравнивая это значение с максимальным усилением поляризации при «солид-эффекте» ^{6, 7}, равным ν_e/ν_n , можно заключить, что поляризация ядер посредством контакта с SS_e -резервуаром может, в принципе, оказаться эффективнее «солид-эффекта», если только $2\gamma H_L (\tau_1/\tau'_1)^{1/2} < \nu_n$ ²¹. Однако из-за хаотического распределения парамагнитных центров величина γH_L оказывается обычно довольно большой по сравнению с τ_{2e}^{-1} , и последнее неравенство, по-видимому, трудно совместить с условием хорошего теплового контакта (18).

Экспериментальное исследование нового механизма ДПЯ было проведено на кристаллах рубина (Al_2O_3) с примесью ионов Cr^{3+} в работах²⁵. Для исключения возможности обычного «солид-эффекта» насыщение линии ЭПР проводилось в этих опытах без расстройки относительно центра, т. е. точно на частоте ν_e , а сдвиг T_{SS} получался в результате кросс-релаксации между различными переходами спектра ЭПР рубина.

На рис. 6 показаны экспериментальные значения усиления поляризации E ядер ^{27}Al , полученные при строгом резонансном насыщении перехода 2—3 спектра ЭПР (нумерация энергетических уровней иона Cr^{3+}

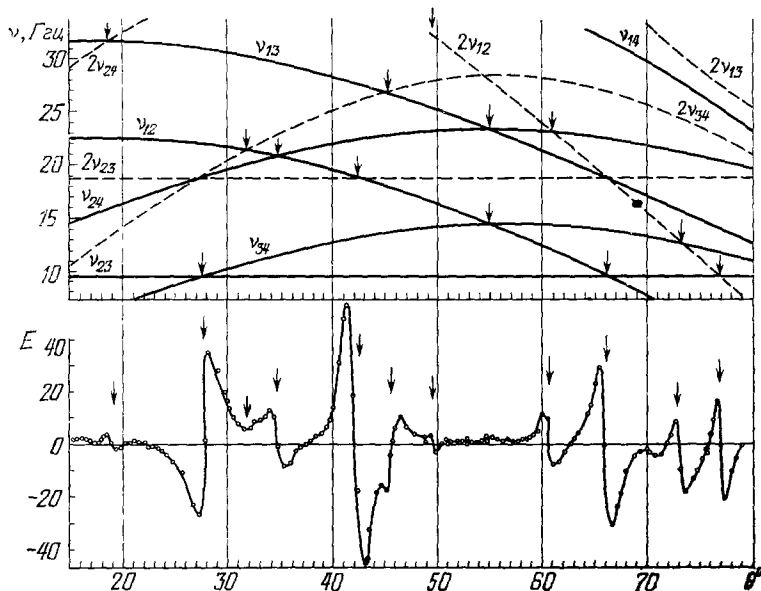


Рис. 6. Кросс-релаксационная поляризация ядер ^{27}Al в рубине в условиях насыщения центра перехода 2—3 спектра ЭПР Cr^{3+} ($C = 0,03\%$, $T_0 = 1,8^\circ\text{K}$).

снизу вверх), в зависимости от угла θ между полем \mathbf{H}_0 и осью рубина²⁵. В верхней части рисунка приведена диаграмма резонансных частот спектра ЭПР при $\nu_{23} = \text{const}$ (штриховыми линиями показаны удвоенные частоты; стрелками указаны области кросс-релаксации). Видно, что во всех областях, где имеет место сближение частот различных переходов иона Cr^{3+} (или кратных им величин), возникает усиление ядерной поляризации ^{27}Al , причем знак E везде соответствует ожидаемому знаку T_{SS} (этот эффект можно назвать КРПЯ — кросс-релаксационной поляризацией ядер).

Оценки показали²⁵, что в условиях этих экспериментов должны выполняться неравенства (16), (18), и, следовательно, следует ожидать выравнивания температур T_{SS} и T_{Zn} . Это предсказание теории было проверено в ряде опытов²⁵, где температура T_{SS} измерялась, в частности, путем анализа формы линии ЭПР, индицируемой слабым СВЧ сигналом, в условиях импульсного насыщения центра линии. Поскольку при этом $T_{Ze}^{-1} = 0$, то, как ясно из (5), индицируемый сигнал поглощения должен быть антисимметричным относительно ν_e , что и наблюдалось на опыте (см. рис. 7, где слева — включение насыщающего импульса в момент прохождения центра линии, справа — форма линии поглощения, наблюдаемая через 10 мсек при обратном ходе развертки магнитного поля;

пунктир - равновесная линия). Температура T_{SS} , определенная по величине этого сигнала с помощью соотношения (5), оказалась практически равной величине T_{Zn} , непосредственно измеренной по сигналу ЯМР ^{27}Al . Этот же результат был получен в серии экспериментов, где для определения T_{SS} использовалась электронная кросс-релаксация (см. гл. 5).

Следует отметить, что во всех этих опытах импульсы СВЧ не насыщали «запрещенных» переходов на частотах $\nu_e \pm \nu_n$, и, таким образом, выравнивание T_{SS} и T_{Zn} было обусловлено, по-видимому, механизмом прямого теплового контакта.

Свидетельства существования механизма ДПЯ за счет выравнивания температур T_{Zn} и T_{SS} были получены и на других парамагнитных кристаллах. Так, в туттоновой соли цинка с примесью ионов Cu^{2+} при гелиевых температурах в работе ²⁹ был обнаружен «аномальный» двухэкспоненциальный ход установления поляризации протонов при не строго резонансном насыщении ЭПР ионов меди. Эта особенность, как оказалось, может быть объяснена в рамках уравнений (15), если предположить выравнивание T_{Zn} и T_{SS} за счет насыщения «запрещенных» переходов.

В опытах с кристаллами лантан-магниевого нитрата с примесью 2% ионов Nd^{3+} в условиях увеличенной поляризации протонов при $H_0 = 2,5$ кэ и $T_0 = 1,5$ °К наблюдалось искажение формы линии ЭПР, обусловленное антисимметричным членом в (5) ³⁰. После выключения СВЧ поля, обеспечивающего ДПЯ, это искажение исчезало за время ядерной спин-решеточной релаксации τ_{1n} , т. е. синхронно с возвращением системы Z_n к равновесию с решеткой. Хотя в работе ³⁰ не сообщается о количественном сравнении температур T_{SS} и T_{Zn} , этот результат, несомненно, свидетельствует в пользу механизма прямого теплового контакта SS_e и Z_n ; важно, что в данном случае этот контакт существует в отсутствие каких-либо насыщающих СВЧ полей.

По-видимому, механизм «динамического охлаждения» ядерных спинов играет важную роль и в ряде других экспериментов по ДПЯ ^{52, 53}, где часто наблюдаются значительные отклонения от традиционной картины «солид-эффекта». Заметим, что возможность поляризации ядер при электронной кросс-релаксации была рассмотрена еще в работах ⁵². В то время, однако, концепция спин-спиновой температуры еще не получила должной разработки и авторы этих работ не могли правильно учесть изменение энергии спин-спиновых взаимодействий, ограничившись поэтому только анализом специального случая $|\nu_\alpha - \nu_\beta| = \nu_n$.

Прямой тепловой контакт между системами Z_n и SS_e создает также дополнительный канал для спин-решеточной релаксации ядер. Если в начальный момент $T_{Zn} \neq T_0$ (например, если ядра предварительно поляризованы или же насыщены ВЧ полем), то электронный SS -резервуар, связанный с решеткой гораздо сильнее, чем система Z_n ($\tau'_{1e} \sim \tau_{1e} \ll \tau_{1n}$), оказывается посредником между ядерными спинами и решеткой. Здесь возможны два предельных случая. Если «узким горлом» релаксации по каналу $Z_n \rightarrow SS_e \rightarrow$ решетка будет участок $Z_n \rightarrow SS_e$, т. е. если

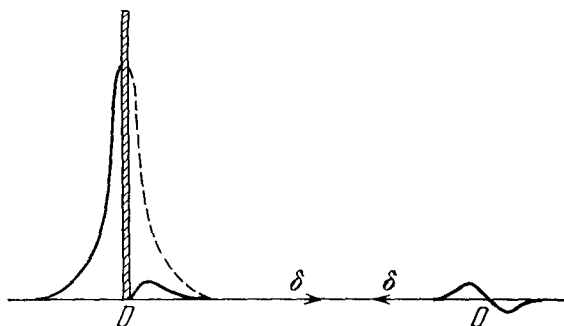


Рис. 7. Форма линии ЭПР иона Cr^{3+} в рубине в условиях поляризации ядер ^{27}Al ($E = 25$, $T_0 = 1,8$ °К).

$\tau'_{1e} \ll \tau_{Sn}$ (см. рис. 5), то в процессе релаксации ядер резервуар SS_e практически не отклонится от равновесия с решеткой. В этом случае, очевидно, данный механизм обусловит время ядерной спин-решеточной релаксации $\tau_{nSl} \approx \tau_{nS}$.

Напротив, при $\tau'_{1e} \gg \tau_{Sn}$ «узким горлом» процесса релаксации окажется участок $SS_e \rightarrow$ решетка и температура T_{SS} все время будет близка к T_{Zn} . При этом, как легко видеть из элементарного анализа переходных процессов при тепловом контакте нескольких тел (см. рис. 5),

$$\tau_{nSl} = [(C_{Zn} + C_{SS})/C_{SS}] \tau'_{1e} \approx (C_{Zn}/C_{SS}) \tau'_{1e} \quad (20)$$

(второе равенство является следствием обычного для разведенных парамагнетиков соотношения $C_{Zn} \gg C_{SS}$). Эти же выражения для τ_{nSl} получаются строго из уравнений (15), в которых опущены члены, учитывающие действие СВЧ полей⁴⁵.

Очевидно, что роль резервуара SS_e в спин-решеточной релаксации ядер будет решающей при условии

$$\tau_{nSl} \ll \tau_{nI}. \quad (21)$$

Если τ_{nI} определяется «традиционным» механизмом ядерной релаксации, обусловленным спин-решеточной релаксацией парамагнитной примеси⁴⁶, с учетом (14) можно заключить, что в случае «узкого горла» на участке $Z_n \rightarrow SS_e$ неравенство (21) практически сводится к требованию $\tau_{2e} \ll \tau_{1e}$ и обычно выполняется с большим запасом; если же «узким горлом» является участок $SS_e \rightarrow$ решетка, то влияние SS_e -резервуара на спин-решеточную релаксацию ядер будет существенным лишь при не слишком малом отношении C_{SS}/C_{Zn} .

Возможность спин-решеточной релаксации ядер через резервуар SS_e теоретически обсуждалась уже довольно давно⁵⁴, но эксперименты, однозначно идентифицирующие этот релаксационный механизм, были проведены лишь в 1968 г., также на кристаллах рубина²⁵. В этих опытах было показано, что экспериментально измеряемое время τ_{1n} ядер ^{27}Al при температурах жидкого гелия в полях 1000—4000 э оказывается на три порядка короче времени, к которому приводит расчет на основе «традиционного» механизма^{46, 47}, но зато хорошо согласуется с формулой (20) (отношение C_{Zn}/C_{SS} оказалось здесь порядка 10^2). Существование в данном случае «узкого горла» на участке $SS_e \rightarrow$ решетка было подтверждено и оценкой величин τ_{nS} и τ_{nI} .

«Узкое горло» на втором участке релаксации по каналу $Z_n \rightarrow SS_e \rightarrow$ решетка было обнаружено также в лантан-магниево-нитрате с примесью Nd^{3+} , где была отмечена зависимость $\tau_{1n}^{-1} \propto C_{SS}$ ³⁴, в этилсульфате иттрия с примесью Dy^{3+} (см. ⁵⁵) и др.

Остановимся теперь еще на одном интересном следствии теплового контакта систем SS_e и Z_n — тепловом смешивании ядерных спинов, имеющих различные резонансные частоты $\nu'_n \neq \nu''_n$, которые попадают, однако, в диапазон $\sim \tau_{2e}^{-1}$. Очевидно, что если каждая из ядерных зеемановских систем Z'_n и Z''_n эффективно связана с резервуаром SS_e , то зеемановские температуры T'_{Zn} и T''_{Zn} будут выравниваться между собой. В частности, насыщение одной из ядерных систем (например, Z'_n) резонансным полем на частоте ν'_n будет через систему SS_e передаваться к второй ядерной системе (Z''_n), что можно обнаружить методом двойного ЯМР.

Влияние насыщения ядерных спинов одного сорта на сигнал ЯМР ядер другого сорта наблюдалось в экспериментах⁵⁶, выполненных еще до развития концепции T_{SS} (эти опыты относились к передаче насыщения от ядерных спинов самих парамагнитных центров к ядрам решетки). Естественно, что их авторы не могли дать этому явлению удовлетвори-

тельную интерпретацию, ограничившись неопределенными ссылками на «спиновую диффузию».

Идея объяснения этих результатов на базе представлений о тепловом смешивании через резервуар SS_e была высказана в работе ²⁴ и проверена на кристаллах Al_2O_3 ²⁷, причем в качестве «различных» ядерных спинов здесь использовались пять переходов спектра ЯМР ^{27}Al , разделенных квадрупольным расщеплением. В кристалле, содержащем 0,03% ионов Cr^{3+} , при 1,9 °K наблюдалась передача насыщения (тепловое смешивание) между этими переходами, тогда как в контрольном опыте с чистым Al_2O_3 такая передача отсутствовала. Условия эффективного теплового смешивания легко могут быть получены из схемы типа рис. 5 и скоростных уравнений для T'_{Zn} , T'_{Zn} и T_{SS} ²⁷.

В последнее время тепловое смешивание ядерных спинов наблюдалось уже в ряде экспериментов ⁵⁷⁻⁵⁹ и использовалось, в частности, для резкого повышения чувствительности метода акустического ЯМР (акустическое насыщение ядер ^{53}Cr в рубине регистрировалось по изменению сигнала ЯМР ядер ^{27}Al) ⁵⁸. Отметим также возможность установления единой спиновой температуры T_{Zn} при тепловом смешивании ядерных спинов, разделенных «диффузионным барьером», т. е. находящихся в существенно различных локальных полях, создаваемых парамагнитными центрами. По-видимому, тепловой контакт этих ядер с резервуаром SS_e в значительной мере сказывается в явлении «удаленного» двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), которое заключается в передаче насыщения от основной массы ядер решетки к ближайшим соседям парамагнитного центра, определяющим форму линии ЭПР ^{56, 60}.

5. НОВЫЕ АСПЕКТЫ КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ

В гл. 2 уже указывалось, что при наличии в кристалле двух спиновых систем α и β , имеющих частоты $\nu_\alpha \approx \nu_\beta$ (или $m\nu_\alpha \approx n\nu_\beta$), существенную роль играет взаимодействие между Z_α , Z_β и общим SS -резервуаром (кросс-релаксация) ⁴. Поскольку частоты этих трех подсистем различны, энергетический баланс при их взаимодействии требует одновременного изменения разностей населенностей во всех трех резервуарах (например, n спинов « α » переходят на нижний зеемановский уровень, n спинов « β » — на верхний, а n порций энергии $\hbar\Delta_{\alpha\beta} \equiv \hbar\nu_\beta - \hbar\nu_\alpha$ передается SS -резервуару). Динамическое равновесие во всей системе в целом наступает поэтому при равенстве нулю алгебраической суммы всех трех больцмановских факторов ² — «стимулятора» кросс-релаксации:

$$\sigma_{\alpha\beta} \equiv (\nu_\beta/T_{Z\beta}) - (\nu_\alpha/T_{Z\alpha}) - (\Delta_{\alpha\beta}/T_{SS}) = 0. \quad (22)$$

При этом, вообще говоря, все три температуры $T_{Z\alpha}$, $T_{Z\beta}$ и T_{SS} могут быть различны ^{9, 22}, и в условиях сильного сдвига T_{SS} соотношение (22) отнюдь не означает выравнивания зеемановских температур $T_{Z\alpha}$ и $T_{Z\beta}$, предсказываемого «традиционной» теорией ⁴.

Будем здесь и в дальнейшем (гл. 6) называть кросс-релаксацию эффективной, если она преобладает над спин-решеточной релаксацией, т. е. если

$$\tau_{кр} \ll \tau_1, \tau'_1. \quad (23)$$

Скоростные уравнения для температур в общем случае кросс-релаксации между многими линиями записаны в гл. 6; здесь же мы приведем их решение для случая двух линий, α и β . При выполнении (23) и сильном насыщении линии α точно в центре, в стационарном режиме имеет место ²²

$$1/T_{Z\beta} = (\Delta_{\alpha\beta}/\nu_\beta)/T_{SS} = 1/T_0[1 + (\Delta_0^{кр}/\Delta_{\alpha\beta})^2], \quad (24)$$

где $\Delta_0^{\text{кр}}$ определяется выражением (10). Из (24) видно, что насыщение линии α не приводит к обращению в нуль величины $T_{Z\beta}^{-1}$, пропорциональной коэффициенту поглощения на частоте ν_β . Более того, при $|\Delta_{\alpha\beta}| > \Delta_0^{\text{кр}}$ передача насыщения от спинов α к спинам β должна быть, согласно (24), незначительной ($T_0/T_{Z\beta} > 1/2$), и единственным существенным результатом эффективной кросс-релаксации будет в этом случае увеличение $|T_0/T_{SS}|$. Важно, что необходимое для этого условие (23) может выполняться даже при очень больших расстройках $\Delta_{\alpha\beta}$, если только температура T_0 достаточно низка.

Заметим, что если увеличение $|T_{SS}^{-1}|$ вызвано другим фактором, действующим одновременно с кросс-релаксацией (например, насыщением

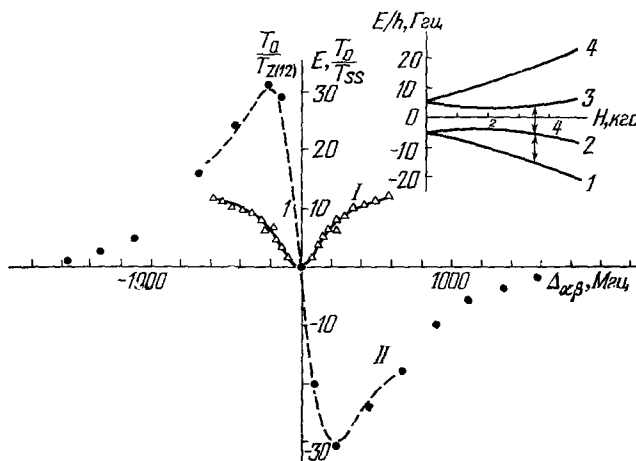


Рис. 8. Зависимость обратной температуры перехода 1—2 спектра ЭПР рубина от $\Delta_{\alpha\beta} = \nu_{23} - \nu_{12}$ в условиях насыщения линии 2—3.

линии α на частоте $\nu_\alpha + \Delta$), линия β может оказаться не только «неполностью насыщенной», но даже «охлажденной» ($T_0/T_{Z\beta} > 1$) ⁶¹ или инвертированной, в зависимости от соотношения знаков Δ и $\Delta_{\alpha\beta}$.

Предсказание теории об ограничивающем действии сдвига T_{SS} на передачу насыщения по спектру ЭПР получило первое экспериментальное подтверждение в опытах на рубине ²⁴. Изучая ход восстановления сигнала ЭПР ионов Cr^{3+} после его импульсного насыщения в условиях кросс-релаксации, авторы этой работы обнаружили неэкспоненциальный участок, описываемый законом $t^{-1/2}$. Поскольку такая зависимость характерна для ядерной спиновой диффузии ⁴⁷, полученный результат был объяснен релаксацией резервуара SS_e , сильно отклоненного от равновесия с решеткой, к системе Z_n ядер ^{27}Al . Именно этот процесс, видимо, и ограничивает здесь скорость выравнивания температур переходов, вовлеченных в кросс-релаксацию.

Более прямые доказательства были получены (также на рубине) в уже упоминавшихся работах ²⁵. Так, рис. 6, демонстрирующий эффект КРПЯ, не только указывает на прямой тепловой контакт между резервуарами Z_n и SS_e , но и подтверждает возникновение сильного сдвига T_{SS} при кросс-релаксации. Связь этого сдвига с передачей насыщения по спектру ЭПР была специально исследована ²⁵ на примере переходов 1—2 и 2—3 иона Cr^{3+} в рубине при $T = 1,8^\circ\text{K}$.

На рис. 8 показана зависимость величины T_0/T_Z (1—2) (измерявшейся по коэффициенту поглощения на переходе 1—2) от расстройки $\Delta_{\alpha\beta} = \nu_{23} - \nu_{12}$ в условиях насыщения линии 2—3 (кривая I, левая шкала;

наверху — диаграмма энергетических уровней Cr^{3+} в рубине при $\theta = 66^\circ$ ²⁵); эти данные были использованы для вычисления T_{SS} в соответствии с (24), и результаты расчета сопоставлены с измеренной на опыте температурой T_{Zn} ядер ^{27}Al (кривая II, правая шкала; пунктир — расчет T_0/T_{SS} по формуле (6) с использованием кривой I, точки — экспериментальные значения усиления поляризации E ядер ^{27}Al).

На рис. 8 видно, что в широком диапазоне расстройек ($|\Delta_{\alpha\beta}| \leq 700 \text{ МГц}$) расчетные значения T_{SS} хорошо совпадают с измеренной величиной T_{Zn} , которая вследствие прямого контакта между SS_e и Z_n (см. гл. 3) равна истинной температуре электронного SS -резервуара. Это означает, что передача насыщения в данном случае действительно ограничивается не из-за увеличения $\tau_{кр}$, а из-за сдвига T_{SS} ; отметим, что этот сдвиг, ведущий к поляризации ядер, может служить весьма чувствительным индикатором при исследовании электронной кросс-релаксации.

Соотношения (22) может быть использовано для направленного воздействия на ход и результат кросс-релаксации путем принудительного изменения T_{SS} . Так, например, насыщение сигнала ЯМР ядер решетки ($T_{Zn}^{-1} \rightarrow 0$) при хорошем контакте систем Z_n и SS_e должно привести и к насыщению (хотя бы частичному) SS_e -резервуара ($T_{SS}^{-1} \rightarrow 0$). Из (22) очевидно, что при этом следует ожидать усиления передачи насыщения по спектру ЭПР. Это явление, получившее название «стимулированной спектральной диффузии» (ССД), экспериментально наблюдалось в рубине^{25, 32} и фториде бария с примесью ионов Er^{3+} ³³. В работе³² показано, что ССД при насыщении ЯМР ядер ^{27}Al в рубине может привести к повышению эффективности некоторых распространенных схем квантовых парамагнитных усилителей, в которых кросс-релаксация используется для одновременного насыщения нескольких переходов «накачки». Отметим, что сходный эффект наблюдался ранее⁶², но тогда не получил никакого объяснения.

Укажем, наконец, еще на одно следствие соотношения (22) — сокращение времени τ_{1n} ядерной спин-решеточной релаксации в условиях кросс-релаксации в спектре ЭПР парамагнитной примеси^{24, 25}. В гл. 4 отмечалось, что при релаксации ядер по каналу $Z_n \rightarrow SS_e \rightarrow$ решетка «узким горлом» процесса может оказаться второй участок, при этом $T_{SS} \approx T_{Zn}$ и $|T_0/T_{SS}| \gg 1$. Электронная кросс-релаксация связывает, согласно (22), величину T_{SS} со значениями $T_{Z\alpha}$ и $T_{Z\beta}$. В процессе спин-решеточной релаксации температуры $T_{Z\alpha}$ и $T_{Z\beta}$ устремляются к T_0 , увлекая за собой, в соответствии с (22), и T_{SS} . Тем самым возникает дополнительный канал $SS_e \rightarrow$ решетка, «расширяющий» «узкое горло» и сокращающий τ_{1n} .

Этот эффект, проявляющийся, очевидно, только при $\Delta_{\alpha\beta} \neq 0$, можно рассматривать как обратный по отношению к КРПЯ. Его наблюдали в ряде работ (на рубине⁶³, на SrF_2 с примесью Eu^{2+} ⁶⁴ и лантан-магниево нитрате с примесью Nd^{3+} ⁶⁵), однако лишь недавно²⁵ была исследована

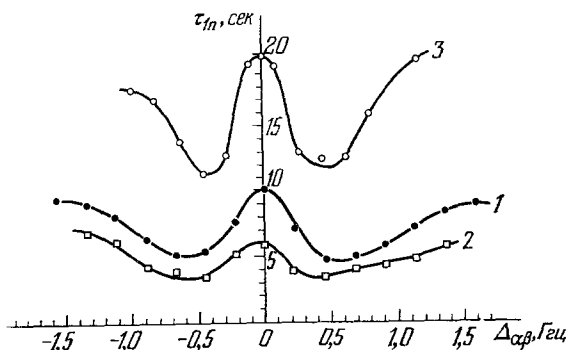


Рис. 9. Зависимость времени спин-решеточной релаксации τ_{1n} ядер ^{27}Al в рубине от расстройки $\Delta_{\alpha\beta}$ между переходами 2—3 и 1—2 спектра ЭПР Cr^{3+} ($\theta = 66^\circ$, $H_0 = 3400 \text{ э}$).

характерная зависимость τ_{in} от $\Delta_{\alpha\beta}$ (см. рис. 9, где 1 — $C = 0,03\%$, $T_0 = 1,9^\circ\text{K}$, 2 — $C = 0,03\%$, $T_0 = 4,2^\circ\text{K}$, 3 — $C = 0,02\%$, $T_0 = 1,9^\circ\text{K}$) и был проведен соответствующий расчет, подтвердивший правильность предложенной в работе ²⁴ интерпретации.

6. КРОСС-РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ СПИНОВЫХ ПАКЕТОВ И ПРОБЛЕМА НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ

Как уже указывалось (гл. 2), линии ЭПР в кристаллах часто уширены неоднородно (главным образом из-за сверхтонкой структуры и несовершенства кристалла), поэтому необходимо рассмотреть поведение и роль SS -резервуара в магнитном резонансе с неоднородным уширением. Теоретические исследования этого вопроса обычно, по традиции ^{5, 66}, представляли неоднородную линию состоящей из однородных частей, образованных группами одинаковых спинов (спиновыми пакетами). Вначале пакеты считали невзаимодействующими и каждому из них приписывался свой спин-спиновый резервуар ⁶⁷. Это соответствует, в частности, случаю пространственной разобщенности пакетов (например, при макроскопической неоднородности кристалла или неоднородности внешнего поля); при этом характеристики магнитного резонанса сводятся к сумме по независимым пакетам, в которых учитывается возможность изменения их T_{SS} . Однако в типичном случае пространственной перемешанности пакетов есть веские основания, теоретические ⁶⁸ и экспериментальные ^{9, 69}, полагать, что все пакеты обладают общим SS -резервуаром; это и предполагалось в работах, к которым мы переходим.

Обозначим число пакетов через m ; тогда, на основании теории ^{1, 2}, уравнения для зеемановских температур T_i каждого из них и для T_{SS} , с учетом кросс-релаксации между пакетами i и j с вероятностью w_{ij}^{KP} , спин-решеточной релаксации и действия переменного поля на частоте ν , можно записать в виде ⁷⁰

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\nu_i}{T_i} = & -w_i \left(\frac{\nu_i}{T_i} + \frac{\nu - \nu_i}{T_{SS}} \right) + \sum_{j \neq i}^m \frac{\tilde{N}_j}{\tilde{N}} w_{ij}^{KP} \sigma_{ij} - \\ & - \frac{1}{\tau_1^{(i)}} \left(\frac{\nu_i}{T_i} - \frac{\nu_i}{T_0} \right), \quad i = 1, \dots, m, \\ \frac{d}{dt} \frac{1}{T_{SS}} = & - \sum_i^m \frac{\tilde{N}_i}{\tilde{N}} \frac{\nu - \nu_i}{(\gamma H_L)^2} w_i \left(\frac{\nu_i}{T_i} - \frac{\nu - \nu_i}{T_{SS}} \right) + \\ & + \sum_{i < j}^m \frac{\tilde{N}_i \tilde{N}_j}{\tilde{N}_{ij} \cdot \tilde{N}} \frac{\Delta_{ij}}{(\gamma H_L)^2} w_{ij}^{KP} \sigma_{ij} - \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{1}{T_{SS}} - \frac{1}{T_0} \right); \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

здесь ν_i — частота пакета i , $w_i \equiv w_i(\nu - \nu_i)$ — вероятность перехода под действием поля частоты ν на пакет i , σ_{ij} определено в (22), $\tilde{N}_i = N_i \cdot S_i (S_i + 1)/3$, где N_i и S_i — количество и величина спинов частиц, образующих пакет i , $\tilde{N}_{ij} = \tilde{N}_i + \tilde{N}_j$, \tilde{N} — сумма \tilde{N}_i по всем частицам, обладающим общим SS -резервуаром (очевидно, число их сортов $\geq m$), $\gamma^2 = \sum \tilde{N}_i \gamma_i^2 / \tilde{N}$. Подчеркнем, что уравнения (25) относятся как к единой неоднородной линии, состоящей из перекрывающихся однородных частей, так и к совокупности отдельных, спектрально разрешенных линий с близкими частотами; требуется лишь, очевидно, чтобы время τ_2 образования всех температур было много короче времени процессов, описываемых системой (25).

Общего решения уравнений (25) опубликовано не было, подробно исследованы лишь предельные случаи. Так, из рассмотрения стационарного насыщения системы невзаимодействующих пакетов (когда кросс-релаксация между ними *) не быстрее спин-решеточной релаксации) следует ⁶⁸, что при непосредственном насыщении малой доли спектра, относящегося к общему SS -резервуару, пропорционально меньше оказывается и возрастание величины $|T_{SS}^{-1}|$; таков же результат и в том случае, когда относительно малое число пакетов охвачено эффективной кросс-релаксацией. Тем не менее, величина $|T_0/T_{SS}|$ может быть все же существенно больше единицы, что проявится, например, в эффекте ДПЯ ⁷¹, тогда как форма спектрального провала в линии ЭПР должна мало отличаться от традиционной картины «выжигания дыры» ⁶⁶.

Проявления SS -резервуара наиболее существенны в системе пакетов, кросс-релаксация между которыми эффективна (условие (23)); такая система оказывается в большой мере аналогичной системе одинаковых спинов. Действительно, как показано в работе ⁷², анализ уравнений (25), укороченных до «чистой» кросс-релаксации, т. е. только с членами σ_{ij} в правых частях, позволяет выделить из полной спиновой энергии всех m пакетов две ее части — высокочастотную $E_{ВЧ}$ и низкочастотную $E_{НЧ}$, являющиеся в процессе кросс-релаксации интегралами движения и обращающиеся в результате ее в энергии двух новых резервуаров с единственной температурой каждый. При этом ВЧ резервуару соответствует одна частота ν_0 центра тяжести системы m линий, а его теплоемкость $C_{ВЧ} = (h^2/k) \tilde{N}^{(m)} \nu_0^2$, где $\tilde{N}^{(m)} = \sum_i \tilde{N}_i$. НЧ резервуар образован путем смешивания спин-спиновой энергии E_{SS} и определенной части E_{Δ} («разностной», связанной с различием Δ_{ij} частот пакетов) зеемановской энергии всех спинов; его спектр квазинепрерывен в диапазоне $\sim \gamma H_L$, Δ_{ij} , а теплоемкость $C_{НЧ}$ есть сумма спин-спиновой $C_{SS} = (h^2/k) \tilde{N} (\gamma H_L)^2$ и «разностной» $C_{\Delta} = (h^2/k) \tilde{N}^{(m)} M_2$ теплоемкостей, где M_2 — второй центральный момент распределения спинов по пакетам.

ВЧ и НЧ резервуары являются аналогами соответственно резервуаров Z и SS в случае одинаковых спинов, с тем различием, что последние создаются быстрее, за время $\tau_2 \ll \tau_{кр}$. Подобно матрице плотности (3) для квазиравновесия по спин-спиновым взаимодействиям одинаковых спинов, можно теперь записать матрицу плотности $\hat{\rho}_{кр}$ для квазиравновесия по кросс-релаксационным взаимодействиям

$$\hat{\rho}_{кр} = \text{const} \cdot \exp \{ [-\hat{\mathcal{H}}_{ВЧ}/kT(\nu_0)] - [(\hat{\mathcal{H}}_{\Delta} + \hat{\mathcal{H}}_{SS})/kT_{SS}] \}. \quad (26)$$

Здесь $T(\nu_0)$ и T_{SS} — температуры соответственно ВЧ и НЧ резервуаров с гамильтонианами $\hat{\mathcal{H}}_{ВЧ} = h\nu_0 \sum_i \hat{S}_{iz}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{НЧ} = \hat{\mathcal{H}}_{\Delta} + \hat{\mathcal{H}}_{SS}$, $\hat{\mathcal{H}}_{\Delta} = h \sum_i (\nu_i - \nu_0) \hat{S}_{iz}$, а индекс i означает номер пакета.

Отметим, что понятие НЧ резервуара, близкое к полученному выше, введено для частного случая сверхтонкой структуры в работе ⁷³, а в работе ²⁸ высказывалась идея квазиравновесия с матрицей плотности типа (26).

Из сказанного ясно, что в системах с эффективной кросс-релаксацией, если $\tau_1^{(i)} = \tau_1$, спин-решеточная релаксация должна протекать так же, как

*) Мы употребляем термин «кросс-релаксация в пределах неоднородной линии» вместо традиционного «спектральная диффузия», так как с учетом SS -резервуара взаимодействие между пакетами уже не описывается, вообще говоря, диффузионным уравнением типа ⁵.

в системе одинаковых спинов, причем скорость релаксации ВЧ резервуара есть τ_1^{-1} , а НЧ резервуара — новая величина $\tau_1'^{-1}$, образованная простым усреднением по обеим его частям ⁷²: $\tau_1'^{-1} = (C_{\Delta}\tau_1^{-1} + C_{SS}\tau_1'^{-1})/C_{\text{нч}}$.

Менее ясно, как использовать представление о ВЧ и НЧ резервуарах в условиях насыщения, когда действие переменного поля может быть как медленнее, так и быстрее кросс-релаксации. Однако анализ уравнений (25), взятых сначала без спин-решеточных членов, а затем и полных, показал ^{70, 72}, что сильное насыщение хотя бы одной из m линий при условии (23) эквивалентно непосредственному сильному насыщению всех m линий на частоте ν благодаря их перекрыванию. В обоих случаях процесс сводится просто к тепловому смешиванию энергии SS -резервуара с зеemannовскими энергиями всех m пакетов во вращающейся с частотой ν системе координат, с установлением там единой спиновой температуры $T_S^* = T_{SS}$ ⁷⁴, как и в случае одинаковых спинов ¹⁷. Из этого следует ⁷², что результат совместного действия насыщения и кросс-релаксации не должен зависеть от соотношения скоростей этих процессов и, в частности, всегда будет таким же, как в случае, когда уже до начала насыщения эффективная кросс-релаксация образует ВЧ и НЧ резервуары. Это означает, что магнитный резонанс в системе пакетов, связанных условием (23), должен (с точностью до промежутков времени $\sim \tau_{\text{кр}}$) описываться теми же формулами (5)—(9), что и в случае одинаковых спинов, с соответствующей заменой в них параметров

$$(\gamma H_L)^2 \rightarrow (\tilde{N}/\tilde{N}^{(m)})(\gamma H_L)^2 + M_2, \quad \tau_1' \rightarrow \tau_1'. \quad (27)$$

Естественно, что под T_Z и T_{SS} теперь следует понимать температуры ВЧ и НЧ резервуаров (в работе ⁷² показано, что этот вывод справедлив при произвольной степени насыщения). В частности, форма сигнала $\mathcal{F}(\delta)$ при насыщении на частоте $\nu \neq \nu_0$ должна быть сходной с показанной на рис. 2: по одну сторону от ν_0 , за точкой насыщения, все пакеты будут инвертированы, а по другую, начиная с определенной частоты, поглощение превысит равновесное ⁷⁰. Можно говорить и об аналоге ADRF (см. гл. 2), дающем наибольшее увеличение $|T_{SS}^{-1}|$; теперь такое (изэнтропическое) прохождение совокупности линий в условиях насыщения должно оканчиваться в центре тяжести ν_0 и проводиться медленно по сравнению с $\tau_{\text{кр}}$ (и, очевидно, быстро по сравнению с τ_1, τ_1').

Идея об эквивалентности (по проявлениям SS -резервуара) группы линий, связанных эффективной кросс-релаксацией, и единой однородной линии со спин-спиновым уширением, полностью подтвердилась в ряде экспериментальных результатов, успешно интерпретированные с помощью теории Провоторова, были получены на объектах с существенной долей неоднородного уширения ^{23-25, 27, 31}. Добавим, что данные работы ³¹ (см. рис. 3 и 4) оказались в хорошем количественном согласии с формулами (5) и (6), в которых параметр $(\Delta_0^\infty)^2$ был заменен, в соответствии с (27), суммой $(\Delta_0^\infty)^2 + M_2$ (при $\tilde{N}^{(m)} = \tilde{N}$). Еще более убедительные аргументы были получены при изучении групп спектрально разрешенных линий ЭПР в условиях кросс-релаксации ^{33, 73}. Так, в опытах по ДПЯ и ДЭЯР на кристаллах туттоновой соли цинка с примесью Cu^{2+} ⁷³ все поведение четырех линий СТС от обоих изотопов меди оказалось возможным описать в терминах двух температур, относящихся (в наших обозначениях) к ВЧ и НЧ резервуарам. При этом в НЧ резервуар в данном случае была включена и зеemannовская система ядер водорода, входящих в решетку кристалла и находящихся в хорошем тепловом контакте с резервуаром SS_e .

В работе ³³ в качестве модели спиновых пакетов, образующих неоднородную линию, были использованы спектрально разрешенные линии ЭПР

от магнитно-неэквивалентных ионов Er^{3+} в кристалле BaF_2 , связанные кросс-релаксацией. Вид этого спектра в условиях насыщения одной из линий (рис. 10) весьма напоминает форму однородной линии при не строго резонансном насыщении (см. рис. 2); характерно появление на насыщаемом «крыле» спектра (за точкой насыщения) индуцированного излучения. На рис. 10 тонкая линия соответствует равновесию с решеткой, жирная — условиям частичного насыщения средней линии (указана стрелкой); треугольником показан центр тяжести спектра; линия справа образована наложением двух линий. Как оказалось, коэффициенты поглощения в центрах всех линий практически совпадают с результатами расчета \mathcal{P} (8) для однородной линии по формуле (5) (горизонтальные отрезки на рис. 10), в которой в качестве g (8) был взят фактор формы всего спектра, рассматриваемого как единая линия (величина T_{SS} изменялась по поляризации ядер ^{19}F , играющих здесь роль «термометра»; см. гл. 4). В этих же опытах было обнаружено предсказываемое теорией увеличение излучения на «крыле» спектра при перемещении точки насыщения к его центру тяжести и подтверждена необходимость замены (27) в формуле (7).

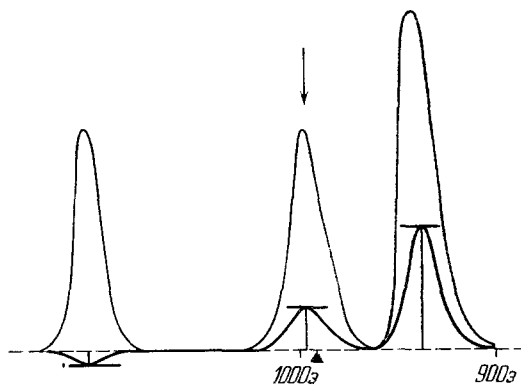


Рис. 10. Спектр ЭПР иона Er^{3+} в BaF_2 в условиях насыщения одной из линий.

Изложенные выше результаты теоретического рассмотрения поведения неоднородной линии, охваченной кросс-релаксацией, можно получить и другим путем, не прибегая к модели спиновых пакетов. В работе ²⁶ эта задача решается на основе уравнения для матрицы плотности путем введения понятия «резервуара локальных полей \hat{L} », по существу совпадающего с НЧ резервуаром, образованным кросс-релаксацией между пакетами. Предполагается, что спин-спиновые взаимодействия устанавливают в \hat{L} квазиравновесие с единой температурой за время $\tau_3 \gg \tau_2$, т. е. фактически постулируется состояние, описываемое матрицей плотности $\rho_{\text{кр}}$. При этом, естественно, оказалось, что в интересующих нас условиях $H_1 \ll H_L$ из работы ²⁶ можно получить такие же результаты, как и из рассмотрения модели пакетов.

Подход, примененный в работе ²⁶, позволяет обобщить концепцию T_{SS} на практически важные случаи, когда выделение спиновых пакетов в пределах неоднородной линии невозможно, и, в частности, на случай $\tau_{\text{кр}} \sim \tau_2$, который является промежуточным между случаем однородной линии и случаем охваченного эффективной кросс-релаксацией набора пакетов (именно этот случай реализуется, видимо, в условиях опытов ^{23-25, 27, 31}). Таким образом, независимо от конкретного механизма обмена энергией в системе как близких по частоте, так и одинаковых спинов можно ожидать установления квазиравновесия по спин-спиновым взаимодействиям, описываемого двумя температурами. Поведение таких систем в условиях магнитного резонанса оказывается одинаковым, если только спин-спиновые взаимодействия эффективны (сильнее спин-решеточных) и если переменные поля не вносят вклада в теплоемкость спиновой системы (для чего, безусловно, достаточно $H_1 \ll H_L$). При этом разница между

однородной и неоднородной линиями сводится лишь к изменению в масштабе времени установления квазиравновесия (τ_2 или же $\tau_{\text{кр}}$, τ_3).

В заключение отметим, что хаотическое распределение парамагнитных центров, свойственное разведенным электронным парамагнетикам, приводит к тому, что линии ЭПР всегда, даже в случае чисто спин-спинового уширения, по существу не вполне однородны. Отражением этого является, в частности, обычное для ЭПР соотношение $^{36} \gamma H_L \gg \tau_2^{-1}$ (в отличие от ЯМР, где $\gamma H_L \sim \tau_2^{-1}$; см. гл. 3, 4), а крайним выражением — появление в спектре ЭПР дополнительных линий от так называемых «обменных пар»⁷⁵. В связи с этим вывод о существенной роли спин-спиновой температуры при неоднородном уширении линий приобретает большое значение для ЭПР вообще.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ 41, 1582 (1961); ФТТ 4, 2940 (1962); Phys. Rev. 128, 75 (1962).
2. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ 42, 882 (1962).
3. N. Bloembergen et al., Phys. Rev. 73, 679 (1948).
4. N. Bloembergen et al., ibid. 114, 445 (1959).
5. A. M. Portis, ibid. 104, 584 (1956); A. Kiel, ibid. 120, 137 (1960).
6. A. Abragam, W. G. Proctor, C. R. Ac. Sci. 246, 2253 (1958).
7. К. Джеффрис, Динамическая ориентация ядер, М., «Мир», 1965, гл. VII.
8. W. J. Goldburg, Phys. Rev. 128, 1554 (1962).
9. J. Jeener et al., ibid. A133, 478 (1964); J. Jeener et al., ibid. A139, 1959 (1965); J. Jeener, — Advances in Magnetic Resonance, v. 3, ed by J. S. Waugh, N. Y., Academic Press, 1968.
10. M. Goldman, Spin-Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, N. Y., Oxford Univ. Press, 1970.
11. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, М., Физматгиз, 1961.
12. Н. В. Карлов, А. А. Маненков, Квантовые усилители, М., Изд. ВИНТИ, 1966.
13. А. Сигмен, Мазеры, М., «Мир», 1966.
14. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963, гл. V и XII.
15. A. Abragam, W. G. Proctor, Phys. Rev. 109, 1441 (1958).
16. J. H. Van Vleck, ibid. 74, 1168 (1948).
17. A. G. Redfield, ibid. 98, 1787 (1955).
18. A. G. Redfield, Science 164, 1015 (1969).
19. C. P. Slichter W. C. Holton, Phys. Rev. 122, 1701 (1961).
20. A. G. Anderson, S. R. Hartmann, ibid. 128, 2023 (1962).
21. М. А. Кожушнер, ЖЭТФ 56, 246 (1969).
22. М. И. Родак, ФТТ 6, 521 (1964).
23. В. А. Ацаркин, С. К. Моршнев, Письма ЖЭТФ 6, 578 (1967).
24. R. L. Kuhl, B. D. Nagaswara-Rao, Phys. Rev. 158, 284 (1967).
25. В. А. Ацаркин и др., Письма ЖЭТФ 6, 942 (1967); Phys. Lett. A27, 57 (1968); ЖЭТФ 55, 1671 (1968).
26. S. Clough, C. A. Scott, J. Phys. C1, 919 (1968).
27. В. А. Ацаркин, М. И. Родак, ФТТ 11, 613 (1969).
28. J. C. Gill, N. P. Vinnall, J. Phys. C2, 1512 (1969).
29. W. Th. Wenskebach et al., Phys. Lett. A26, 203 (1968).
30. W. Th. Wenskebach et al., Phys. Rev. Lett. 22, 581 (1969).
31. В. А. Ацаркин, ЖЭТФ 58, 1884 (1970).
32. В. А. Ацаркин, ФТТ 12, 1776 (1970).
33. В. А. Ацаркин, ЖЭТФ 59, 769 (1970).
34. G. M. Van den Heuvel et al., Phys. Lett. A27, 38 (1968); Physica 56, 365 (1971).
35. Л. А. Шульман и др. ФТТ 12, 2853 (1970).
36. C. Kittel, E. A. Abragams, Phys. Rev. 90, 238 (1953).
37. А. Е. Мефёд, М. И. Родак, ЖЭТФ 59, 404 (1970).
38. F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
39. В. М. Файн, Я. И. Ханин, Квантовая радиофизика, М., «Сов. радио», 1965, стр. 305—306 и 316.

40. B. W. Faughnan, M. W. F. Strandberg, J. Phys. Chem. Sol. **19**, 155 (1961).
41. W. J. Brua, P. E. Wagner, Phys. Rev. **157**, 400 (1967).
42. С. А. Альтшулер и др., Письма ЖЭТФ **13**, 535 (1971) ЖЭТФ **62**, 639 (1972).
43. G. Lhoté et al., C. R. Ac. Sci. **258**, 2771 (1964).
44. М. А. Кожушнер, Б. Н. Провоторов, — Радиоспектроскопия твердого тела (Труды Всесоюзного совещания по исследованию свойств твердого тела методами магнитного резонанса, Красноярск, 1964), М., Атомиздат, 1967, стр. 5.
45. Л. Л. Буишвили, ЖЭТФ **49**, 1868 (1965).
46. N. Bloembergen, Physica **15**, 386 (1949); A. Abragam, Phys. Rev. **98**, 1729 (1955).
47. Г. Р. Хуцишвили, УФН **87**, 211 (1965); **96**, 441 (1968).
48. М. Г. Меликия, ФТТ **10**, 858 (1968).
49. I. Solomon, Magnetic and Electric Resonance and Relaxation (Proc. XI Colloquie AMPERE), ed by J. Smidt, Amsterdam, North-Holland, 1963, p. 25.
50. М. А. Кожушнер, Б. Н. Провоторов, ФТТ **6**, 1472 (1964).
51. А. Abragam, M. Borghini, Progress in Low Temperature Physics, v. 4, ed by C. Gorter, Amsterdam, North-Holland, 1964, p. 384 (см. перевод в приложении к ⁷).
52. А. В. Кессених и др., ФТТ **5**, 443 (1963); А. В. Кессених и др., *ibid.* **6**, 827 (1964).
53. L. F. Hwang, D. A. Hill, Phys. Rev. Lett. **18**, 110 (1967); D. A. Hill et al., *ibid.* **23**, 460 (1969).
54. M. Goldman, Phys. Rev. **A138**, 1675 (1965).
55. Н. В. Бром, W. J. Huiskamp, Magnetic Resonance and Related Phenomena (Proc. XVI Colloquie AMPERE), ed by I. Ursu, Bucharest, Publ. House of the Academy of S. R. Romania, 1971, p. 1127.
56. J. Lambé et al., Phys. Rev. **122**, 1161 (1961).
57. А. Г. Ахмедов, Р. А. Даутов, ФТТ **7**, 915 (1965).
58. В. А. Голенищев-Кутузов и др., *ibid.* **12**, 3100 (1970).
59. E. E. Hundt et al., — ⁵⁵, p. 953.
60. W. Th. Wendkebach et al., Physica **52**, 455 (1971).
61. М. И. Родак, ЖЭТФ **45**, 730 (1963).
62. G. Makhov et al., J. Appl. Phys. **31**, 936 (1960).
63. H. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan **20**, 623 (1965).
64. C. M. Verber et al., Phys. Rev. Lett. **20**, 852 (1968).
65. B. E. Vogel, O. S. Leifson, Bull. Am. Phys. Soc. **14**, 1183 (1969).
66. A. M. Portis, Phys. Rev. **91**, 1071 (1953).
67. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ **50**, 1641 (1966); О. П. Жидков, ФТТ **9**, 3229 (1967).
68. Л. Л. Буишвили и др., ЖЭТФ **56**, 290 (1969).
69. М. Е. Жаботинский и др., Письма ЖЭТФ **11**, 482 (1970).
70. М. И. Родак, ФТТ **12**, 478 (1970).
71. Л. Л. Буишвили и др., ЖЭТФ **54**, 876 (1968).
72. М. И. Родак, *ibid.* **61**, 832 (1971).
73. W. Th. Wendkebach et al., Physica **46**, 303; **50**, 289 (1970).
74. M. Borghini, Phys. Rev. Lett. **20**, 419 (1968).
75. H. Statz et al., J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 3. 218 (1961).