538(061.3)

ДОСТИЖЕНИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

(по материалам XVII Конгресса AMPERE, Турку, Финляндия, 21—26 августа 1972 г.)

В. А. Ацаркин

За последние годы произошло существенное расширение возможностей радиоспектроскопии твердого тела, базирующееся в основном на результатах фундаментальных работ по динамике парамагнитных спиновых систем. Поскольку методы магнитного резонанса (электронного (ЭПР), ядерного (ЯМР), акустического (АПР), двойного электронно-ядерного (ДЭЯР), ядерного квадрупольного (ЯКР) и т. д.) находят, как известно, широкое применение в науке и технике, представляется полезным хотя бы кратко ознакомить читателей журнала с основными достижениями последних лет и некоторыми актуальными проблемами в этой области.

Следуя в основном материалам недавнего XVII Конгресса AMPERE, являющегося наиболее представительной конференцией по радиоспектроскопии, мы будем привлекать и некоторый дополнительный материал, необходимый для ясности изложения. С другой стороны, в соответствии с основной целью этих заметок, мы сосредоточим внимание лишь на наиболее новых и интересных проблемах, воздерживаясь от подробного освещения традиционных направлений. В список литературы включены, как правило, только новейшие работы, по возможности обзорного характера.

Характерной чертой современной радиоспектроскопии твердого тела является все более широкое использование динамических методов, основанных на представлении о квантовании спиновых систем во вращающейся системе координат (ВСК) в сочетании с современной концепцией спиновой температуры [1-3]. Наиболее важными прикладными следствиями этих идей можно в настоящее время считать резкое повышение чувствительности и разрешающей способности спектроскопии ЯМР в твердом теле.

Возможность детектирования сигналов ЯМР (и ЯКР) от спинов (S), присутствующих в весьма малом количестве (или обладающих малым магнитным моментом), основана на обмене энергией между ними и ядерными спинами другого сорта (I), концентрация которых в том же веществе достаточна для уверенного наблюдения резонанса. Поскольку ларморовские частоты ω_S и ω_I спинов S и I во внешнем магнитном поле H_0 различны, в обычных условиях контакт между ними отсутствует, и для его установления используется резонанс в ВСК. Как известно (см., например, [1]), поведение спиновой системы, находящейся в поле H_0 (направленном по оси z) и перпендикулярном к нему достаточно сильном высокочастотном поле $2H_1 \cos \omega t$ ($\omega \approx \omega_0 = \gamma H_0$, где γ — гиромагнитное отношение парамагнитной частицы), адекватно описывается в системе координат, вращающейся вокруг z с частотой ω, причем роль постоянного магнитного поля в ВСК играет «эффективное поле» $H_{эфф} = \{[H_0 - (\omega/\gamma)]^2 + H_1^2\}^{1/2}$, образующее с осью z угол $\theta = \mathrm{arctg}\,\{H_1/[H_0 - (\omega/\gamma)]\}$. Для осуществления взаимодействия между спинами S и I на образец накладываются два высокочастотных поля, амплитуды и частоты которых обеспечивают выполнение условия резонанса в «эффективных полях»[4]: $\gamma_I\,(H_{эфф})_I = \gamma_S\,(H_{эфф})_S$.

Если одним из известных методов [3] предварительно сообщить системе I низкую спиновую температуру в ВСК, то такое взаимодействие вызывает значительное «охлаждение» (т. е. поляризацию) спинов S, облегчая тем самым их детектирование [5]; с другой стороны, применение неадиабатических вариаций насыщающего поля на частоте ω_S приводит к «нагреванию» I-спинов, что также может быть зарегистрировано стандартными способами [4]. Развитие и совершенствование этой методики (в частности, переход от первоначального импульсного варианта к непрерывному и замена точного резонанса в «эффективных полях» тепловым контактом спинов S с охлажденной системой дипольных спин-спиновых взаимодействий, имеющей квазинепрерывный спектр [6, 7]) позволяет в настоящее время детектировать резонансные сигналы ядер, относительная концентрация которых составляет менее 10^{-3}%, что примерно на три порядка лучше чувствительности обычного ЯМР. Это дает возможность получать уникальные сведения о градиентах электрических полей вблизи примесей и дефектов структуры [7], определять магнитные моменты редких изотопов (например, ^{40}K [6]) и т. д.

Другим крупным достижением современной ЯМР-спектроскопии является разработка методов ЯМР высокого разрешения в твердом теле. Как известно, ширина линий ЯМР в твердых телах относительно велика ($\sim 10^4$ *гц*) и определяется магнитными диполь-дипольными взаимодействиями между спинами. Для уменьшения этого уширения используется то обстоятельство, что важнейшая («секулярная») часть диполь-

дипольного взаимодействия между спинами i и j пропорциональна величине $(1-3\cos^2\theta_{ij})$, где θ_{ij} — угол между H_0 и прямой, соединяющей взаимодействующие спины. При $\theta_{ij} = \arccos(1/\sqrt{3}) = \theta_м$ («$\theta_м$ — магический угол») эта величина обращается в нуль, а достаточно быстрое вращение образца вокруг оси, наклоненной к H_0 под углом $\theta_м$, ведет к усреднению диполь-дипольного взаимодействия и тем самым к резкому уменьшению ширины линии. Этот метод сейчас доведен до уровня, позволяющего улучшить разрешение до величин порядка $2\cdot10^{-6}$ и с высокой точностью определять найтовские сдвиги различных изотопов и параметры косвенного ядерно-ядерного взаимодействия в металлах [8].

Еще более эффективен, однако, другой подход, заменяющий механическое вращение образца вращением его магнитного момента вокруг поля $H_{эфф}$ в ВСК при $\theta = \theta_м$ (см., например, [9]). Подавление дипольного уширения не сопровождается в этом случае пространственным усреднением анизотропного тензора химического сдвига, что позволяет использовать спектры ЯМР для определения характера и направления химических связей в твердых телах. В современных вариантах этого метода исследуемое вещество подвергается действию серии когерентных высокочастотных импульсов, последовательно ориентирующих суммарный ядерный магнитный момент параллельно и антипараллельно осям x, y и z в ВСК (так что его среднее направление как раз соответствует углу $\theta_м$), в результате чего дипольное уширение подавляется до возмущений второго порядка и обеспечивается разрешение до 10 *гц* [10, 11].

Наконец, недавно предложены «гибридные» методы, сочетающие высокую чувствительность, свойственную двойному резонансу в ВСК, с эффективным подавлением диполь-дипольного уширения линий [5] (на Конгрессе этой теме был посвящен один из центральных докладов, представленный группой сотрудников Массачусетского технологического института во главе с Дж. Уо). Использование «магического угла» в данном случае необязательно, поскольку ширина линии ЯМР «редких» спинов (S) обусловлена главным образом локальными магнитными полями «распространенных» спинов (I), и для ее сужения достаточно непрерывно и быстро переориентировать спины I с помощью сильного поля на резонансной частоте ω_I. Применение этих методов к ядрам ^{13}C (естественная распространенность 1,1%) открывает широкие перспективы изучения структуры химических связей в твердых органических соединениях.

Нельзя не упомянуть и о другой недавней работе группы Уо, результаты которой произвели своего рода сенсацию среди специалистов [12]. Ее авторы с помощью набора специальных высокочастотных импульсов осуществили восстановление поперечной компоненты ядерной намагниченности твердого вещества (M_x) после ее исчезновения в процессе свободной поперечной релаксации, причем, в отличие от обычного эффекта «спинового эха», обусловленного неоднородным уширением, этот опыт проводился на системе с однородной дипольной шириной линии ЯМР. Как известно, обращение в нуль в процессе поперечной релаксации средних значений всех наблюдаемых величин, имеющих в z-представлении недиагональные операторы (в том числе и $\langle M_x\rangle$), позволяет говорить об установлении канонического распределения, характеризуемого спиновой температурой [3]. По аналогии с «обычной» термодинамикой, этот процесс принято было считать необратимым, что и было опровергнуто блестящими опытами группы Уо. Этот парадоксальный, на первый взгляд, результат демонстрирует интереснейшие особенности спиновых систем и показывает, что при всей полезности концепции спиновой температуры в описании очень широкого круга явлений, она все же не всегда соответствует обычным термодинамическим представлениям.

Основные выводы современной многочастичной теории спиновых систем, давшие столь ценные практические результаты в ЯМР, с успехом переносятся в последнее время на электронные спины и электронно-ядерные взаимодействия. Одно из наиболее интересных направлений представлено здесь исследованиями по динамической поляризации ядерных спинов (ДПЯ) в кристаллах с электронными парамагнитными примесями. К хорошо известному «солид-эффекту» (см., например, [13]) за последние годы прибавились новые механизмы ДПЯ, основанные на обмене энергией между ядерными спинами решетки и резервуаром электронных диполь-дипольных взаимодействий примеси [14]; гораздо яснее стала роль пространственной диффузии ядерной спиновой температуры [15]. Большие успехи достигнуты и в практическом получении высокой ядерной поляризации, основной областью применения которой являются поляризованные мишени для нужд физики элементарных частиц. Недавно удалось создать углеводородные мишени с поляризацией протонов свыше 80% (см., например, [16]); имеются сообщения о приближении этого числа к 100%.

Новые интересные идеи в этой области реализует группа А. Абрагама (Французский Центр ядерных исследований), доложившая на Конгрессе об экспериментальном обнаружении «ядерного псевдомагнетизма» [17]. Суть явления заключается в том, что при взаимодействии поляризованных протонов мишени с падающими на нее нейтронами последние испытывают действие «псевдомагнитного поля» протонов. Это поле (оно оказалось равным примерно 25 *кэ*) удалось измерить по сдвигу частоты нейтронного парамагнитного резонанса, причем необходимое для его детектирования высокочастотное поле большой амплитуды было весьма остроумно получено за счет того же

протонного псевдомагнетизма, но уже во вращающейся системе координат. Этот важный результат, наряду с недавней работой той же группы по созданию ядерного антиферромагнетизма [18], демонстрирует разнообразие возможных применений поляризованных ядерных объектов.

Применение концепции спиновых температур к ЭПР и ДЭЯР разрабатывается сейчас в основном в работах лейденской школы (см., например, [19]), представленных на Конгрессе обзорным докладом В. Венкебаха и Н. Поулиса. Подробное освещение этой проблемы содержится в обзоре [20]. Следует, однако, отметить, что своеобразие примесных электронных спиновых систем (существенная роль неоднородного уширения линий, большие значения средней энергии дипольных взаимодействий, короткие времена поперечной релаксации и т. д.) не позволяет пока перенести в ЭПР виртуозные методы ЯМР-спектроскопии во вращающихся координатах; эта задача будет, видимо, решаться в ближайшем будущем.

Из других актуальных проблем в области электронного резонанса следует отметить изучение механизмов спин-фононного взаимодействия. Несмотря на значительное количество работ и появление новых оригинальных идей (см., например, [21]), до сих пор нет полной ясности в вопросе о природе концентрационного ускорения электронной спин-решеточной релаксации в примесных парамагнитных кристаллах. По-видимому, один из путей к решению этой задачи (как и ряда других) лежит в использовании акустического парамагнитного резонанса, теория и практика которого сейчас интенсивно развиваются (см., например, [22-24]). Большой вклад в исследование спин-фононных взаимодействий дает метод рассеяния света Мандельштама — Бриллюэна (с помощью лазера), позволяющий непосредственно измерить спектр «горячих» фононов, образующихся при спин-решеточной релаксации в условиях «узкого фононного горла». В частности, этим методом недавно был обнаружен эффект «фононной лавины» (регенеративного усиления фононов определенной частоты), возникающий при насыщении крыла линии ЭПР и связанный с сильным понижением спиновой температуры электронных диполь-дипольных взаимодействий [25] (доклад группы казанских физиков на эту тему вызвал на Конгрессе большой интерес).

Применение оптических методов оказывается весьма плодотворным и в других разделах ЭПР-спектроскопии. Так, в последнее время привлекают общее внимание работы по ЭПР на оптически возбужденных триплетных состояниях в молекулярных кристаллах, дающие богатую информацию о структуре энергетического спектра триплетов и синглет-триплетных взаимодействиях. В этих опытах было, в частности, обнаружено значительное отклонение от равновесного распределения спинов по магнитным подуровням возбужденного триплета (эффект «оптической электронной поляризации» (ОЭП) [26]) и была зарегистрирована инверсная населенность, вызвавшая индуцированное излучение в диапазоне СВЧ. В ряде случаев эффект ОЭП сопровождается также и динамической поляризацией протонов кристалла [27], механизм которой пока не вполне ясен.

Нет смысла подробно излагать здесь многочисленные (и часто весьма полезные) результаты применения ЭПР, ЯКР, ДЭЯР и других стандартных методов радиоспектроскопии для исследования структуры, локальной симметрии, степени ковалентности и прочих параметров различных примесных центров и дефектов в кристаллах, поскольку такие работы являются достаточно традиционными. Отметим лишь, что за последнее время этими методами получены ценные сведения о поведении твердых тел вблизи точек фазовых переходов (магнитных, электрических и структурных), включая данные о параметрах упорядоченности, вращении атомных групп, спектрах флуктуаций и т. д. (см., например, [28, 29]). Новым направлением является исследование сходных явлений в жидких кристаллах [30], играющих, как известно, большую роль в биологически важных системах и находящих в последнее время все более широкое применение в технике (см., например, [31]).

Новые перспективы открывает недавно возникший метод параэлектрического резонанса (ПЭР), позволяющий изучать спектры примесных центров, обладающих постоянными электрическим дипольным моментом (например, OH^-, Li^+, Ag^+ в KCl) в диапазоне СВЧ [32]. Расщепление уровней параэлектрического центра во внутрикристаллическом поле обусловлено туннелированием дипольного момента между эквивалентными равновесными ориентациями и обычно имеет порядок нескольких $см^{-1}$. Внешнее электрическое поле (или упругое напряжение) сдвигает эти уровни, подобно тому как это происходит в парамагнетике под действием магнитного поля. Спектры ПЭР отличаются значительной шириной резонансных линий (10^8—10^{10} *гц*), что обусловлено их высокой чувствительностью к неоднородностям внутрикристаллического поля и сильной диполь-фононной связью (см., например, [33]). Последнее обстоятельство было недавно успешно использовано для генерации и детектирования СВЧ фононов [34].

В заключение отметим, что быстрое совершенствование методов современной радиоспектроскопии основано не только на успехах теории, но и на резком усложнении и повышении качества исследовательской аппаратуры, которая теперь, как правило, включает элементы вычислительной техники, накопители сигналов, фурье-преобразователи и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Redfield, Phys. Rev. **98**, 1787 (1955).
2. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961).
3. М. Гольдман, Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М., «Мир», 1972.
4. A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **56**, 1776 (1972).
5. S. R. Hartmann, E. L. Hahn, Phys. Rev. **128**, 2042 (1962).
6. E. P. Jones, S. R. Hartmann, ibid. **B6**, 757 (1972).
7. P. R. Spencer, H. D. Schmid, C. P. Slichter, ibid. **B1**, 2989 (1970).
8. E. R. Andrew, Progr. Nucl. Magn. Res. Spectrosc. 8, 1 (1971).
9. M. Lee, W. I. Goldburg, Phys. Rev. **A140**, 1261 (1965).
10. U. Haeberlen, J. S. Waugh, Phys. Rev. **175**, 453 (1968).
11. P. Mansfield, J. Phys. **C4**, 1444 (1971).
12. W. K. Rhim, A. Pines, J. S. Waugh, Phys. Rev. **B3**, 684 (1971).
13. К. Джеффрис, Динамическая ориентация ядер, М., «Мир», 1965.
14. М. А. Кожушнер, ЖЭТФ **56**, 246 (1969).
15. Г. Р. Хуцишвили, УФН **96**, 441 (1968).
16. M. Odehnal, V. Bouffard, J. de Phys. **32**, 699 (1971).
17. A. Abragam et al., C. R. Ac. Sci. **B274**, 423 (1972).
18. M. Chapellier et al., J. Appl. Phys. **41**, 849 (1970) (см. перевод в «Дополнении» в книге [3]).
19. W. Th. Wenckebach et al., Physica **52**, 455 (1971).
20. В. А. Ацаркин, М. И. Родак, УФН **107**, 3 (1972).
21. S. A. Peskovatskii, Phys. Stat. Sol. **B44**, 551 (1971).
22. C. M. Bowden, H. C. Meyer, P. L. Donoho, Intern. J. Quantit. Chem. **5**, 395 (1971).
23. C. A. Bates et al., J. Phys. **C5**, L136 (1972).
24. Р. В. Сабурова, В. А. Голенищев-Кутузов, Н. А. Шамуков, ЖЭТФ **59**, 1460 (1970).
25. С. А. Альтшулер и др., ЖЭТФ **62**, 639 (1972).
26. H. Sixl, M. S. Schwoerer, Zs. Naturforsch. **25a**, 1383 (1970).
27. H. Schuch, D. Stehlik, K. H. Hausser, ibid. **26a**, 1944 (1971).
28. Th. von Waldkirch et al., Phys. Rev. Lett. **28**, 503 (1972).
29. R. Blinc, et al., J. Chem. Phys. **56**, 3566 (1972).
30. A. Saupe, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. **16**, 87 (1972).
31. А. А. Грошев, В. Б. Сергеев, УФН **107**, 503 (1972).
32. F. Bridges, Phys. Rev. **B5**, 3321 (1972).
33. L. M. Sander, H. B. Shore, ibid. **B3**, 1472 (1971).
34. T. R. Larson, R. H. Silsbee, ibid. **B6**, 3927 (1972).