

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.143.4:537.226

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В. А. Ацаркин

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Механизмы ДПЯ при электронно-ядерном дипольном взаимодействии	4
а) Объект исследования (4). б) Солид-эффект с разрешенной структурой (5). в) Роль спиновой диффузии и посторонних примесей (7). г) Другой подход: тепловое смешивание во вращающейся системе координат (9). д) Электронно- ядерная кросс-релаксация (ЭЯКР) (11). е) Динамическое охлаждение (ДО) (13).	
2. ДПЯ в системах с неоднородно уширенной линией ЭПР	17
а) Неоднородное уширение (17). б) Солид-эффект в неоднородной линии (18). в) ЭЯКР в неоднородной линии (19). г) Механизм ДО при неоднород- ном уширении (20). д) Обратное влияние ДПЯ на электронную поляриза- цию (22).	
3. ДПЯ при очень низких температурах	24
4. Эксперименты по ДПЯ при электронно-ядерном дипольном взаимодействии	26
а) Идентификация механизмов ДПЯ (26). б) Получение высокой ядерной поляризации и применения ДПЯ (31).	
5. Другие методы и механизмы ДПЯ	34
Заключение	35
Цитированная литература	35

ВВЕДЕНИЕ

Под термином «динамическая поляризация ядер» (ДПЯ) понимают совокупность явлений и методов, состоящих в принудительной ориентации ядерных спинов вещества в заданном направлении под действием высокочастотных полей.

Получение объектов с высокой поляризацией ядер представляет значительный интерес для физики элементарных частиц, позволяя изучать спиновую зависимость ядерных сил в опытах по рассеянию. Кроме того, исследование ДПЯ существенно расширяет наши представления о динамике спиновых систем и, в частности, дает ценную информацию об электронно-ядерных взаимодействиях, спин-решеточной релаксации, энергетическом спектре и других важных характеристиках вещества.

Методы ДПЯ, берущие свое начало от открытия эффекта Оверхаузера¹, за последнее десятилетие испытали бурное развитие как «вширь», так и «вглубь». С одной стороны, за эти годы были достигнуты рекордные абсолютные значения ядерной поляризации (вплоть до 100% для протонов), что позволило создать высокоэффективные поляризованные мишени и поляризаторы нейтронов для нужд ядерной физики², а также наблюдать такие уникальные физические явления, как ядерный ферро- и анти-

ферромагнетизм³; с другой стороны, глубокое изучение природы ДПЯ в твердых телах привело к осознанию изящной физической картины этого явления, основанной на современных представлениях о спиновой температуре⁴. Все эти достижения относятся в основном к твердым диэлектрикам, где эффект ДПЯ основан на магнитных дипольных взаимодействиях ядер матрицы с неспаренными электронами парамагнитной примеси («солид-эффект» и его разновидности). Именно этим методам посвящена подавляющая часть теоретических и экспериментальных работ по ДПЯ (см., например,^{2, 4-7}); им же будет уделено основное внимание в предлагаемом обзоре *).

Одна из основных целей данной статьи — дать ясное толкование различных механизмов ДПЯ, выявив как их отличительные особенности, так и общую основу, которую мы связываем с моделью теплового смешивания во вращающейся системе координат. Чтобы сделать изложение максимально доступным, мы исключили из него вопросы, связанные с квантостатистическим обоснованием теории, ограничившись по возможности простыми и наглядными физическими соображениями. Желющие ознакомиться с более строгой трактовкой, и, в частности, с основами концепции спиновых температур, могут сделать это, например, по работам^{4, 8-11}.

1. МЕХАНИЗМЫ ДПЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОМ ДИПОЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

а) О б ъ е к т и с с л е д о в а н и я

Объектом рассмотрения в опытах по ДПЯ является твердый диэлектрический образец, содержащий в единице объема n_I ядер, обладающих спином I , и n_S неспаренных электронов со спином S , помещенный в постоянное магнитное поле H_0 , направленное вдоль оси z . Неспаренные электроны («электронные спины») могут принадлежать примесным парамагнитным ионам (например, Cr^{3+} , Nd^{3+} и т. д.), свободным радикалам, оптически возбужденным триплетным молекулам и т. п.; в дальнейшем предполагается, что $N \equiv n_I/n_S \gg 1$.

Чтобы избежать непринципиальных осложнений, примем $S = I = 1/2$ и будем считать электронный g -фактор изотропным. В этом случае рассматриваемая система характеризуется спиновым гамильтонианом вида

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_S + \hat{\mathcal{H}}_I + \hat{\mathcal{H}}_{SS} + \hat{\mathcal{H}}_{II} + \hat{\mathcal{H}}_{SI}, \quad (1.1)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_S = \hbar\omega_S\hat{S}^z$ и $\hat{\mathcal{H}}_I = -\hbar\omega_I\hat{I}^z$ — зеемановские энергии спинов S и I в поле H_0 , причем $\omega_S = -\gamma_S H_0$ и $\omega_I = \gamma_I H_0$ — их ларморовы частоты, а γ_S , γ_I — гиромагнитные отношения (принимая $\gamma_S < 0$, $\gamma_I > 0$); \hat{S}^z и \hat{I}^z — операторы суммарных проекций спинов S и I на ось z ; $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$, $\hat{\mathcal{H}}_{II}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{SI}$ — гамильтонианы диполь-дипольных взаимодействий между соответствующими спинами.

Спин-решеточное взаимодействие, не включенное в гамильтониан (1.1), обычно учитывают с помощью феноменологических времен релаксации τ_{SI} и τ_{II} для спинов S и I соответственно. Предполагается, что поле H_0 достаточно велико, чтобы характеризовать энергетические уровни системы волновыми функциями $|m_S, m_I\rangle$, где m_S и m_I — магнитные квантовые числа электронов и ядер.

*) В обзоре учтены работы, опубликованные до марта 1977 г.

Поляризации ядер и электронов в направлении z задаются величинами

$$p = \frac{\langle I^z \rangle}{I} = \frac{n_I^+ - n_I^-}{n_I},$$

$$P = \frac{\langle S^z \rangle}{S} = \frac{n_S^+ - n_S^-}{n_S},$$

где n_I^\pm , n_S^\pm — населенности энергетических уровней ядер и электронов с m_I , $m_S = \pm 1/2$ соответственно. В равновесии с решеткой при температуре T_0 имеем

$$p^0 = \text{th} \frac{\hbar \gamma_I H_0}{2kT_0} \approx \frac{\hbar \gamma_I H_0}{2kT_0}, \quad P^0 = \text{th} \frac{\hbar \gamma_S H_0}{2kT_0} \approx \frac{\hbar \gamma_S H_0}{2kT_0}$$

(приближенные равенства соответствуют «высокотемпературному» случаю $p^0, P^0 \ll 1$; это условие практически реализуется при $H_0/T_0 \lesssim 3 \text{ кэ/}^\circ\text{К}$ и ниже будет считаться выполненным вплоть до гл. 3).

Отсюда видно, что в равновесных условиях электронная поляризация превышает ядерную в $|\gamma_S/\gamma_I|$ раз, т. е. примерно на три порядка величины. Все механизмы ДПЯ сводятся в конечном счете к передаче высокой электронной поляризации ядерным спинам образца, а различие между этими механизмами заключается, в частности, в числе частиц, участвующих в элементарном акте такой передачи. Так, в солид-эффекте (СЭ) ¹² результат достигается благодаря электронно-ядерным переходам, в каждом из которых участвует всего два спин: S и I ; при ДПЯ за счет электронно-ядерной кросс-релаксации (ЭЯКР) происходят одновременные перевороты спинов трех частиц (двух электронов и одного ядра) ¹³; наконец, в механизме динамического охлаждения (ДО) ^{10, 14-16} поляризация ядер происходит за счет передачи им коллективной энергии электронных спин-спиновых взаимодействий, т. е. мы сталкиваемся с существенно многочастичным эффектом. Мы рассмотрим каждый из этих трех основных механизмов ДПЯ в «чистом» виде, чтобы с максимальной ясностью выявить их отличительные особенности.

б) С о л и д - э ф ф е к т с р а з р е ш е н н о й с т р у к т у р о й

Механизм СЭ, впервые описанный в работах ^{12, 17}, многократно излагался в обзорах и монографиях (см., например, ^{5, 6, 18}). Эффект ДПЯ достигается здесь путем наложения на рассматриваемый образец высокочастотного поля $2H_1 \cos \omega_p t$, линейно поляризованного перпендикулярно к H_0 , и возбуждения с его помощью индуцированных переходов на частотах $\omega_S + \omega_I$ или $\omega_S - \omega_I$, соответствующих одновременным переворотам одного электронного и одного ядерного спинов в противоположных или одинаковых направлениях. Без учета члена $\hat{S}\hat{\sigma}_{SI}$ в (1.1) такие переходы запрещены; электронно-ядерное взаимодействие (а именно, члены $\hat{S}^z \hat{I}^\pm$), частично снимают этот запрет, так что вероятность таких «запрещенных» переходов для выделенной пары спинов S_i, I_j равна

$$W_{ij}^\pm(\Delta_p) = \sigma_{ij} W(\Delta_p \mp \omega_I),$$

где $\Delta_p = \omega_p - \omega_S$; $W(x) = (\pi/2) (\gamma_S H_1)^2 g(x)$ — вероятность обычного «разрешенного» перехода с изменением только m_S ; $g(x)$ — форм-фактор линии ЭПР и σ_{ij} — «фактор запрета», равный

$$\sigma_{ij} = \frac{9}{4} \frac{(\hbar \gamma_S)^2}{r_{ij}^6 H_0^2} \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij},$$

где r_{ij} — радиус-вектор, соединяющий S_i и I_j , а θ_{ij} — угол между H_0 и r_{ij} (часто используют также обозначение $\Gamma_{ij}^{\pm} \equiv W_{ij}^{\pm} r_{ij}^{\pm}$). При типичных условиях ($H_0 \sim 10^3$ — 10^4 э; $r_{ij} > 3$ — 5 Å) величина $\sigma_{ij} \ll 1$.

Чтобы условия опыта соответствовали «чистому» СЭ, нужно индуцировать только «запрещенные» переходы какого-либо одного знака, без возбуждения чисто электронных переходов. Это возможно лишь тогда, когда оба типа переходов спектрально разрешены, т. е. ширина δ_S линии ЭПР много меньше ω_I . В этом разделе мы будем считать, что это условие

выполнено и, кроме того, $\omega_p = \omega_S \pm \omega_I$.

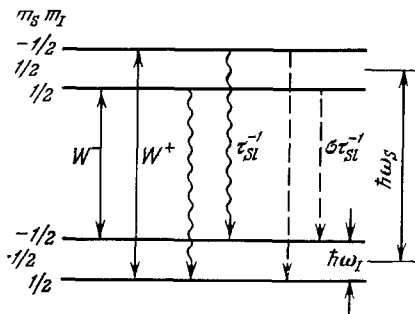


Рис. 1. Энергетические уровни электрона и ядра в поле H_0 .

Сплошные прямые стрелки — индуцированные запрещенные переходы; волнистые стрелки — электронная спин-решеточная релаксация; штриховые — релаксационные запрещенные переходы.

решеточная релаксация также осуществляется посредством «запрещенных» электронно-ядерных переходов, но индуцированных не высокочастотным полем, а колебаниями решетки^{5, 6}. При обычно выполняющемся условии $(\tau_{sl}\omega_I)^2 \gg 1$ для той же пары S_i, I_j имеем

$$(\tau_{Il})_{ij}^{-1} = \sigma_{ij}\tau_{sl}^{-1} = C_{ij}r_{ij}^{-6}, \quad (1.2)$$

где C_{ij} определяется аналогично Γ_{ij} . Таким образом, W_{ij}^{\pm} и $(\tau_{Il})_{ij}^{-1}$ быстро убывают с ростом r_{ij} , поэтому можно учитывать взаимодействие каждого ядра лишь с ближайшим к нему электроном и вместо всего образца рассматривать одну «сферу влияния» с центром в узле i и средним радиусом $R = [(4/3)\pi n_s]^{-1/3}$.

Во-вторых, благодаря взаимодействию $\hat{\mathcal{H}}_{II}$ (а именно, членам вида $\hat{I}_i^{\pm}\hat{I}_j^{\pm}$) происходят взаимные перевороты соседних ядер, приводящие к распространению ядерной поляризации в пространстве по диффузионному закону¹⁹⁻²¹. Предположим сначала, что спиновая диффузия происходит достаточно быстро, чтобы за время, меньшее, чем $(\tau_{Il})_{ij}$ и $(W_{ij}^{\pm})^{-1}$, выровнять значения p_j во всей сфере влияния, кроме малого объема радиуса d вокруг спина S_i . Величина d называется радиусом диффузионного барьера^{20, 21} и определяется из условия, что при $r_{ij} < d$ смещение ларморовых частот соседних ядер за счет статического локального поля спина S_i превышает ширину линии ЯМР, в результате чего такие ядра не участвуют ни в спиновой диффузии, ни в индуцированных «запрещенных» переходах. В этом случае σ_{ij} , W_{ij}^{\pm} , Γ_{ij}^{\pm} , $(\tau_{Il})_{ij}^{-1}$ и C_{ij} можно заменить значениями σ , W^{\pm} , Γ^{\pm} , τ_{Il}^{-1} и C , усредненными по шаровому слою с радиусами d и R :

$$\sigma = \frac{3}{10} \frac{(\hbar\gamma_S)^2}{H_0^2} (dR)^{-3}, \quad W^{\pm} = \sigma W \equiv \Gamma^{\pm} (dR)^{-3}, \quad \tau_{Il}^{-1} = \sigma\tau_{sl}^{-1} = C (dR)^{-3}.$$

Обычно $d \ll R$, поэтому подавляющее большинство ядер можно характеризовать единым значением p . Применяя принцип детального равновесия, легко получить следующие уравнения:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{\tau_{II}}(p - p^0) - W^\pm(p \mp P), \quad \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau_{SI}}(P - P^0) - NW^\pm(P \mp p). \quad (1.3)$$

В стационарном режиме значение ядерной поляризации равно

$$p_{st} = p^0 \frac{1 + fs^\pm}{1 + s^\pm(1 + f)} \pm p^0 \frac{s^\pm}{1 + s^\pm(1 + f)}, \quad (1.4)$$

где $s^\pm = \Gamma^\pm/C$ — фактор насыщения «запрещенных» переходов и $f = N\tau_{SI}/\tau_{II} = N\sigma$ — так называемый фактор утечки (можно показать, что в отсутствие посторонней ядерной релаксации $f \ll 1$ ²²). При сильном насыщении ($s^\pm \gg 1$)

$$p_{st}^\infty = \pm p_{SI}^\infty = \pm \frac{p^0}{1 + f}, \quad (1.5)$$

т. е. усиление ядерной поляризации по сравнению с равновесной, $E = p/p^0$, составляет

$$E^\infty = \pm \frac{\gamma_S}{\gamma_I(1 + f)}, \quad (1.6)$$

достигая при $f \ll 1$ своего предельного значения $E_{\max} = \pm \gamma_S/\gamma_I$.

Процесс установления стационарного состояния, как ясно из (1.3), описывается зависимостью, состоящей из двух экспонент, однако при начальных условиях $p(0) = p^0$, $P(0) = P^0$ функция $p(t)$ содержит практически одну экспоненту с постоянной времени

$$\tau_p^{-1} = \tau_{II}^{-1} \left(1 + \frac{s^\pm}{1 + fs^\pm} \right).$$

При $s^\pm \rightarrow \infty$ имеем

$$\tau_p^\infty = \tau_{II} \frac{f}{1 + f}, \quad (1.7)$$

однако при $f \ll 1$ практически трудно довести s^\pm до значений порядка $1/f$, поэтому интерес представляет случай $s^\pm \ll 1/f$, в котором

$$\tau_p \approx \frac{\tau_{II}}{1 + s^\pm} = \frac{R^3 d^3}{C(1 + s^\pm)}. \quad (1.8)$$

в) Роль спиновой диффузии и посторонних примесей

Если ядерная спиновая диффузия не столь эффективна, как предполагалось выше, ее следует учитывать явно. Этот вопрос подробно исследован^{20,21,23-27}, поэтому мы ограничимся лишь сводкой основных результатов.

При $r_{ij} \gg a$ (a — минимальное расстояние между ядрами) можно заменить истинное пространственное распределение ядерной поляризации $p(r_{ij})$ непрерывным $p(r)$, для которого в условиях СЭ справедливо диффузионное уравнение (ограничимся одной сферой влияния)

$$\frac{\partial p(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(r, t) - \frac{C}{r^6} [p(r, t) - p^0] - \frac{\Gamma^\pm}{r^6} [p(r, t) \mp P(t)], \quad (1.9)$$

где $D \sim 0,1 \text{ а}^2 \tau_{2I}^{-1}$ — коэффициент спиновой диффузии, τ_{2I} — время поперечной релаксации спинов I . В принципе, (1.9) следует решать совместно с соответствующим уравнением для $P(t)$, однако здесь обычно пренебрегают влиянием ядерной поляризации на электронную, считая, что установление P_{st} заканчивается гораздо быстрее, чем p_{st} (при быстрой диффузии это действительно так, если $s^\pm \ll 1/f$). В этом приближении в уравнении (1.9) можно заменить $P(t)$ на $P_{st} = P_0$, и для средней

по объему ядерной поляризации \bar{p} получается простое уравнение

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{1}{\tau_p} (\bar{p} - p_{st}).$$

Величина p_{st} определяется здесь той же формулой (1.4), что и в случае быстрой диффузии; это понятно, поскольку в отсутствие посторонней ядерной релаксации отношение $W_{ij}^{\pm}/(\tau_{il})_{ij}^{-1}$ не зависит от r_{ij} , так что в стационарном режиме все p_j одинаковы и спиновая диффузия не играет никакой роли. Что же касается времени τ_p , то оно зависит от соотношения между d и «псевдопотенциальным радиусом»²⁰,

$$b = 0,68 \left(\frac{C + \Gamma^{\pm}}{D} \right)^{1/4}.$$

При $a, b \ll d \ll R$ получается старый результат (1.8); если же $a, d \ll b \ll R$ («ограниченная диффузия»), то τ_p отличается от (1.8) лишь заменой d^3 на $1,6 b^3$, что ведет к характерной зависимости τ_p от мощности накачки: $\tau_p \propto (1 + s^{\pm})^{-1/4}$. Наконец, при $b \leq R$ переходные процессы становятся существенно неэкспоненциальными (см., например,²⁸).

Забегая вперед, заметим, что при других механизмах ДПЯ (ЭЯКР и ДО) спиновую диффузию учитывают аналогичным образом, поэтому в дальнейшем мы не будем на этом задерживаться. Отметим, однако, что в этих случаях допущение о независимой эволюции $p(t)$ и $P(t)$ становится менее обоснованным; эта проблема еще ждет своего решения.

Теперь приведем оценочные формулы для d ^{20, 24–26}:

$$d = \begin{cases} (\gamma_S/\gamma_I)^{1/4} a & \text{при } \tau_S^z > \tau_{2I}, \\ (P\gamma_S/\gamma_I)^{1/4} a & \text{при } \tau_S^z < \tau_{2I}, \end{cases} \quad (1.10)$$

где τ_S^z — полное время корреляции величины S^z ,

$$(\tau_S^z)^{-1} = \tau_{Sl}^{-1} + \tau_{S1}^{-1},$$

а τ_S — время корреляции S^z за счет электронных спин-спиновых взаимодействий. Из (1.10) видно, что уменьшение P (например, при насыщении разрешенных переходов) ведет к «разрушению» диффузионного барьера²⁶; это обстоятельство особенно существенно для механизмов ЭЯКР и ДО. Кроме того, в действительности величина d анизотропна и для некоторых углов Θ_{ij} резко уменьшается. Наконец, спиновая диффузия оказывается возможной (хотя и замедленной) даже при $r_{ij} < d$, причем разность энергий пары переворачивающихся ядерных спинов может компенсироваться в этом случае за счет решетки^{29, 30}, либо энергии H_{SS}^{\pm} ³¹. Все это серьезно ослабляет роль диффузионного барьера при ДПЯ.

До сих пор мы полагали, что спины S являются единственным источником ядерной спин-решеточной релаксации. Если имеются другие релаксационные механизмы, и если они пространственно-однородны (квадрупольная релаксация, движение ядер и пр.), то соответствующую скорость следует просто прибавить к τ_{Il}^{-1} , что вызовет рост f и падение p_{st} ²⁰, однако при низких температурах указанные релаксационные механизмы обычно несущественны. Если же в образце присутствует n'_S «вредных» (т. е. не используемых для ДПЯ) электронных спинов S' с временем релаксации τ'_{Sl} , то им следует приписать свои собственные сферы влияния, внутри которых $(\Gamma^{\pm})' = 0$ и $\tau'_{Il} = \tau'_{Sl}/\sigma$.

Рассмотрение этой ситуации в общем виде сложно, поэтому выделяют два предельных случая: модель изолированных сфер влияния и модель однородной поляризации.

В первой модели предполагается, что в «полезных» сферах p_{st} определяется из (1.4), (1.5), а во «вредных» $p'_{st} = p_0$. Если считать объемы всех сфер одинаковыми (рис. 2, а), то средняя поляризация образца есть

$$\bar{p}_{st} = \frac{n_S p_{st} + n'_S p_0}{n_S + n'_S}, \quad (1.11)$$

откуда

$$\bar{E}^{\infty} = \pm \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{n_S}{n_S + n'_S}.$$

Более последовательно, однако, считать, что объем каждой сферы влияния определяется числом ядер, которые успевает «обслужить» данный электронный спин, т. е. пропорционален τ_p^{-1} для спинов S и $(\tau_{II})^{-1}$ для спинов S' (рис. 2, б). Тогда вместо (1.11) имеем

$$\frac{-}{p_{st}} = \frac{n_S \tau_p^{-1} p_{st} + n'_S (\tau_{II})^{-1} p^0}{n_S \tau_p^{-1} + n'_S (\tau_{II})^{-1}} = \frac{b n_S p_{st} + b' n'_S p^0}{n_S b + n'_S b'}, \quad (1.12)$$

где второе равенство справедливо при ограниченной спиновой диффузии внутри каждой из сфер влияния.

Обобщение (1.12) на несколько сортов посторонних спинов S', S'', \dots очевидно.

В другом предельном случае — модели однородной поляризации — спиновая диффузия полагается достаточно быстрой, чтобы в каждый

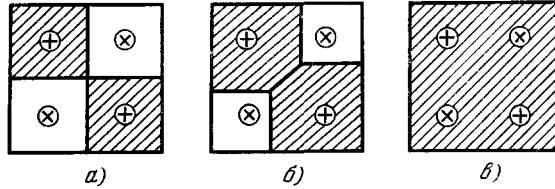


Рис. 2. Сферы влияния «полезных» (прямые крестики) и «вредных» (косые крестики) электронных спинов.

а) Модель равных по объему изолированных сфер влияния; б) та же модель с увеличенными сферами «полезных» спинов; в) модель однородной поляризации. Области увеличенной ядерной поляризации заштрихованы.

момент можно было считать величину p одинаковой во всем объеме (за исключением малых сфер радиуса d ; см. рис. 2, в). В этом случае, как легко показать, значение p_{st} определяется формулой, аналогичной (1.4), но с добавлением в ее знаменателе члена $n_S \tau_{SI} / n_S \tau_{SI}$, в результате чего для достижения той же поляризации здесь требуется большая мощность накачки.

г) Другой подход: тепловое смешивание во вращающейся системе координат

Вернемся к модели быстрой диффузии в отсутствие посторонних спинов S , т. е. к уравнениям (1.3). В этом случае спиновая система в каждый момент является квазиравновесной, что дает право ввести для зеемановских подсистем Z_I и Z_S , соответствующих членам \mathcal{H}_I и \mathcal{H}_S в гамильтониане (1.1), спиновые температуры $T_I \equiv \beta^{-1}$ и $T_S \equiv \beta_S^{-1}$, определяемые из соотношений

$$p = \text{th} \frac{\hbar \omega_I}{2kT_I} \approx \frac{\hbar \gamma_I H_0}{2kT_I}, \quad P = -\text{th} \frac{\hbar \omega_S}{2kT_S} \approx \frac{\hbar \gamma_S H_0}{2kT_S}. \quad (1.13)$$

На языке квантовой статистики это соответствует матрице плотности вида

$$\hat{\rho} = \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{\beta_I \mathcal{H}_I}{k} - \frac{\beta_S \mathcal{H}_S}{k} \right) \approx \text{const} \cdot \left(1 - \frac{\beta_I \mathcal{H}_I}{k} - \frac{\beta_S \mathcal{H}_S}{k} \right) \dots \quad (1.14)$$

(энергия спин-спиновых взаимодействий пока явно не учитывается и их роль ограничивается участием в установлении квазиравновесия).

Теперь перейдем в систему координат, вращающуюся вокруг оси z с частотой ω_p в сторону ларморовой прецессии спинов S , что соответствует каноническому преобразованию с помощью унитарного оператора $\hat{U} = \exp(i\omega_p \hat{S}^z t)$ ⁵. Как известно, в такой вращающейся системе координат (ВСК) поле H_0 , действующее на спины S , сокращается до величины Δ_p/γ_S , что, согласно (1.13), эквивалентно понижению T_S до величины $T_S^* = -T_S \Delta_p/\omega_S$ (считаем, что $|\gamma_S H_1| \ll \Delta_p, \delta_S$), тогда как T_I не изменяется.

Введем обозначения

$$c_I = -\frac{d}{d\beta_I} \langle \mathcal{H}_I \rangle, \quad c_S^* = -\frac{d}{d\beta_S^*} \langle \mathcal{H}_S^* \rangle,$$

где $\langle \dots \rangle$ — средние значения, а звездочкой здесь и далее отмечены значения соответствующих величин в ВСК. Легко убедиться, что

$$c_I = \frac{\hbar^2 n_I I(I+1) \omega_I^2}{3k}, \quad c_S^* = \frac{\hbar^2 n_S S(S+1) \Delta_p^2}{3k},$$

причем $c_I \gg c_S^*$.

Теперь перепишем уравнения (1.3), выразив входящие в них величины через β_I, β_S^*, c_I и c_S^* и учитывая, что $I = S = 1/2$ и $\Delta_p = \pm \omega_I$:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_I}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{II}} (\beta_I - \beta_I^0) - W^\pm (\beta_I - \beta_S^*), \\ \frac{d\beta_S^*}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{SI}} [\beta_S^* - (\beta_S^*)^0] - \frac{c_I}{c_S^*} W^\pm (\beta_S^* - \beta_I), \end{aligned} \quad (1.15)$$

где $\beta_I^0 = \beta^0 = 1/T_0$, а $(\beta_S^*)^0 = -\beta^0 \omega_S/\Delta_p$ — обратная температура решетки в ВСК.

Система (1.15) формально совпадает с уравнениями, описывающими обыкновенный теплообмен между двумя телами («энергетическими резервуарами») с теплоемкостями c_S^*, c_I и температурами β_S^*, β_I , находящимися в тепловом контакте друг с другом, а также с двумя термостатами: «источником» и «стоком», находящимися при температурах соответственно $(\beta_S^*)^0$ и β_I^0 (рис. 3). То обстоятельство, что вместо обычных температур здесь выступают обратные спиновые температуры, очевидно, никак не влияет на характер процесса, описываемого системой (1.15) и носящего характер «теплового смешивания».

Из (1.15), в частности, следует уравнение теплового баланса:

$$\frac{d}{dt} (c_I \beta_I + c_S^* \beta_S^*) = -c_I \tau_{II}^{-1} (\beta_I - \beta_I^0) - c_S^* \tau_{SI}^{-1} [\beta_S^* - (\beta_S^*)^0]. \quad (1.16)$$

В изоляции от решетки правая часть (1.16) обращается в нуль и (1.16) выражает сохранение энергии при тепловом контакте между Z_I и Z_S^* .

Если тепловой контакт между этими подсистемами сильнее, чем их связь с решеткой, т. е. $\tau_{II} W^\pm \gg 1$, то β_I и β_S^* быстро примут общее значение β^* ; подставляя его в (1.16), получим

$$\frac{d}{dt} \beta^* = -\frac{1}{\tau_p} (\beta^* - \beta_{st}^*), \quad (1.17)$$

где

$$\beta_{st}^* = \frac{c_I \tau_{II}^{-1} + c_S^* \tau_{SI}^{-1} (\beta_S^*)^0}{c_I \tau_{II}^{-1} + c_S^* \tau_{SI}^{-1}}, \quad (1.18)$$

а скорость установления

$$\tau_p^{-1} = \frac{c_I \tau_{I1}^{-1} + c_S^* \tau_{S1}^{-1}}{c_I + c_S^*}. \quad (1.19)$$

Разумеется, выражения (1.18), (1.19) идентичны уже известным формулам (1.5), (1.7) для p_{st}^∞ и τ_p^∞ ; тем не менее, использованный подход к СЭ ценен тем, что позволяет взглянуть на это явление с другой стороны. Тепловое смешивание подсистем Z_I и Z_S имеет ясный физический смысл: в ВСК они имеют близкие (а при $\Delta_p = \pm \omega_I$ — просто равные) собственные частоты, поэтому при контакте, который обеспечивается насыщением «запрещенных» переходов, между ними происходит резонансный обмен энергией.

Хотя такой подход выглядит здесь довольно искусственным, он оказывается весьма полезным при анализе более сложных механизмов ДПЯ, поскольку позволяет сразу определить p_{st}^∞ и τ_p по формулам типа (1.18), (1.19), если только известны «теплоемкости» участвующих подсистем и имеются физические механизмы, обеспечивающие энергообмен между ними.

Перечислим в заключение основные отличительные черты ДПЯ при солид-эффekte:

1. Причиной поляризации ядер при СЭ является высокочастотное насыщение «запрещенных» переходов на частотах $\omega_S \pm \omega_I$;
2. Результат СЭ заключается в установлении равенства $p = \pm P$.
3. Максимальная величина ядерной поляризации при СЭ составляет $\pm P^0$ и, следовательно, не зависит от γ_I .
4. СЭ можно рассматривать как тепловое смешивание подсистем Z_I и Z_S^* .

д) Электронно-ядерная кросс-релаксация (ЭЯКР)

Механизм ядерной поляризации при ЭЯКР был предложен Кессенихом и Мапенковым¹³ и затем многократно обсуждался при интерпретации экспериментов³²⁻³⁴. Этот механизм ДПЯ возникает при наличии по меньшей мере двух сортов электронных спинов, S_1 и S_2 , ларморовские частоты которых ω_1 и ω_2 удовлетворяют соотношению

$$\Delta_{12} \equiv \omega_1 - \omega_2 \approx \pm \omega_I$$

ЭЯКР происходит за счет одновременного действия операторов $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{SI}$; элементарный акт этого процесса заключается в одновременном перевороте трех частиц: спина S_1 , спина S_2 и ядерного спина I , при сохранении их суммарной зеемановской энергии. Тенденцией ЭЯКР является установление равенства

$$p = \pm(P_1 - P_2),$$

где P_1 , P_2 — поляризации спинов S_1 , S_2 . Если в этих условиях одна из линий ЭПР насыщается высокочастотным полем с частотой, например, $\omega_p = \omega_1$, то $P_1 \rightarrow 0$ и $p \rightarrow \pm P_2$, что весьма напоминает результат СЭ. Подчеркнем, однако, что в данном случае достаточно возбудить разрешенные, а не «запрещенные» переходы. Картина ЭЯКР обычно осложняется одновременным действием чисто электронной двухспиновой кросс-релаксации между спинами S_1 и S_2 ³⁵. Какой из двух видов кросс-релаксации победит в этой конкуренции, зависит от соотношения между их вероятностями $w^\pm(\Delta_{12})$ и $w_{CR}(\Delta_{12})$, причем вероятность ЭЯКР $w^\pm(\Delta_{12}) \sim \sim \sigma w_{CR}(\Delta_{12} \mp \omega_I)$ ³⁶, где σ — введенный выше «фактор запрета».

Для «идеальной» ЭЯКР, т. е. при $\Delta_{12} = \omega_I$ и в пренебрежении электронной кросс-релаксацией и насыщением «запрещенных» переходов, легко записать уравнения для случая быстрой диффузии (ср. с п. б) гл. 1):

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1 &= -\tau_{SI}^{-1} (P_1 - P_1^0) - \frac{n_1}{n_{S1}} w^+ (P_1 - P_2 + p) - 2WP_1 \\ \frac{d}{dt} P_2 &= -\tau_{SI}^{-1} (P_2 - P_2^0) - \frac{n_I}{n_{S2}} w^+ (-P_1 + P_2 - p) \\ \frac{d}{dt} p &= -\tau_{II}^{-1} (p - p^0) - w^+ (P_1 - P_2 + p), \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

где n_{S1} , n_{S2} — числа спинов S_1 и S_2 (для определенности принято, что $\Delta_{12} > 0$, скорости спин-решеточной релаксации спинов S_1 и S_2 одинаковы и $S_1 = S_2 = 1/2$).

Уравнения (1.20) легко решить обычным путем, получив p_{st} и τ_p ³⁷, но мы поступим иначе, снова применив идею теплового смешивания. Для этого запишем электронную зеемановскую часть спинового гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}}_S = \hbar\omega_1 \hat{S}_1^z + \hbar\omega_2 \hat{S}_2^z$$

в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_S = \hat{\mathcal{H}}_\Sigma + \hat{\mathcal{H}}_\Delta = \hbar\omega_0 (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) + \hbar\Delta_{12} \left(\frac{n_{S2}}{n_S} \hat{S}_1^z - \frac{n_{S1}}{n_S} \hat{S}_2^z \right), \quad (1.21)$$

где $n_S = n_{S1} + n_{S2}$ и $\omega_0 = (n_{S1}\omega_1 + n_{S2}\omega_2)/n_S$ — частота «центра тяжести» спектра ЭПР.

Запись (1.21) соответствует разбиению электронной спиновой системы на «суммарный» (Σ) и «разностный» (Δ) энергетические резервуары, обратные температуры которых, $\beta_\Sigma =$

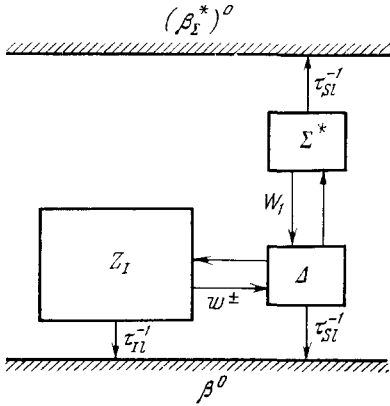


Рис. 4. Схема теплового смешивания при электронно-ядерной кросс-релаксации.

$\beta_\Delta = (n_{S1}\beta_{S1}\omega_1 + n_{S2}\beta_{S2}\omega_2)/n_S\omega_0$ и $\beta_\Delta = (\beta_{S1}\omega_1 - \beta_{S2}\omega_2)/n_S\Delta_{12}$ находятся из сравнения (1.21) с (1.14)⁴. В отсутствие высокочастотного поля подсистема Σ не участвует в ЭЯКР, поскольку в этом процессе сохраняется общая z -компонента спинов S_1 и S_2 . Подсистема Δ , наоборот, участвует в ЭЯКР, причем при $\Delta_{12} = \omega_I$ ее взаимодействие с Z_I носит резонансный характер и ведет к тепловому смешиванию. Переходя, как и в разделе г), в ВСК, мы приходим к схеме смешивания между тремя подсистемами: Δ , Z_I и Σ^* , причем контакт $\Sigma^* \leftrightarrow \Delta$ обеспечивается действием насыщающего ЭПР высокочастотного поля (рис. 4). Как и при СЭ, взаимодействие с решеткой образует для электрон-

ных спинов холодный «источник», а для ядерных — горячий «сток» с обратными температурами соответственно $(\beta_\Sigma^*)^0 = -\beta^0\omega_0/\Delta_{p0}$ и β^0 (здесь $\Delta_{p0} = \omega_p - \omega_0$).

Если контакты между Δ , Z_I и Σ^* эффективнее, чем связь с решеткой, во всей спиновой системе устанавливается единая температура β^* , стационарное значение которой сразу находится из условия теплового баланса, по аналогии с (1.16) — (1.18):

$$\beta_{st}^* = \frac{2k}{\hbar\omega_I} P_{st}^\infty = \frac{c_\Sigma^* \tau_{SI}^{-1} (\beta_\Sigma^*)^0 + c_\Delta \tau_{SI}^{-1} \beta^0 + c_I \tau_{II}^{-1} \beta^0}{c_\Sigma^* \tau_{SI}^{-1} + c_\Delta \tau_{SI}^{-1} + c_I \tau_{II}^{-1}} \approx -\beta^0 \frac{\omega_0 \Delta_{p0}}{\Delta_{p0}^2 + M_2 + f\omega_I^2}, \quad (1.22)$$

где $M_2 = n_{S1} n_{S2} \Delta_{12}^2 / n_S^2$ — второй момент спектра ЭПР относительно ω_0 и учтено, что $c_S^* = \hbar^2 n_S \Delta_{p0}^2 / 4k$ и $c_\Delta = \hbar^2 M_2 n_S / 4k$.

Из (1.22) следует, в частности, что при $n_{S1} = n_{S2}$ величина $E^\infty = \gamma_S / \gamma_I (1 + 2f)$, что почти совпадает с результатом СЭ (1.6) (появление коэффициента 2 перед f связано с тем, что насыщению подвергается лишь половина всех электронных спинов). Таким же образом находится и время τ_p .

Таким образом, основные особенности ДПЯ при ЭЯКР таковы:

1. Причина поляризации ядер — совместное действие трехспиновой электронно-ядерной кросс-релаксации и насыщения разрешенных переходов на одной из частот ЭПР.

2. Результат ЭЯКР заключается в установлении равенства $p = \pm(P_1 - P_2)$.

3. Максимальная достижимая величина ядерной поляризации как и при СЭ, есть $\pm P^0$.

4. ДПЯ при ЭЯКР можно рассматривать как тепловое смешивание между подсистемами Σ^* , Δ и Z_I .

е) Динамическое охлаждение (ДО)

Этот механизм ДПЯ является наиболее сложным, поскольку требует учета коллективного взаимодействия электронных спинов образца; ядерная поляризация возрастает здесь за счет обмена энергией между Z_I и резервуаром электронных спин-спиновых взаимодействий, который в свою очередь «охлаждается» при насыщении ЭПР высокочастотным полем. Различные варианты механизма ДО были предложены и рассчитаны Кожушнером и Провоторовым³⁸, Буишвили¹⁵, Абрагамом и Боргини¹⁰, Боргини¹⁸ и др.^{4, 39-41}.

Допустим, что ширина δ_S линии ЭПР в нашем образце определяется электронными спин-спиновыми взаимодействиями. В этом случае поглощение спиновой системой кванта высокочастотного поля $\hbar\omega_p \equiv \hbar(\omega_S + \Delta_p)$ может рассматриваться как одновременная передача энергии $\hbar\omega_S$ в резервуар Z_S и остатка $\hbar\Delta_p$ — в так называемый резервуар диполь-дипольных взаимодействий (ДДР), образованный секулярной частью \mathcal{H}_{SS}^0 гамильтониана \mathcal{H}_{SS} и обладающий собственной температурой β_d^{-1} ^{4, 8} (рис. 5, а *).

Эта ситуация весьма напоминает одновременное изменение энергий подсистем Z_S и Z_I при солид-эффekte, хотя теперь речь идет не о «запрещенных», а о разрешенных переходах, а вместо подсистемы Z_I , обладающей единственной резонансной частотой ω_I , выступает ДДР, имеющий квазинепрерывный спектр в диапазоне порядка δ_S . Поэтому неудивительно, что уравнения для β_S и β_d (впервые полученные Провоторовым^{8, 9}) очень похожи на уравнения (1.15) для СЭ:

$$\frac{d\beta_d}{dt} = -\tau_d^{-1}(\beta_d - \beta^0) - 2W(\Delta_p) \frac{c_S^*}{c_d}(\beta_d - \beta_S^*), \quad (1.23a)$$

$$\frac{d\beta_S}{dt} = -\tau_S^{-1}[\beta_S - (\beta_S^*)^0] - 2W(\Delta_p)(\beta_S^* - \beta_d), \quad (1.23б)$$

*) Мы используем традиционное обозначение «ДДР» (диполь-дипольный резервуар), хотя \hat{H}_{SS}^0 может включать также обменные взаимодействия.

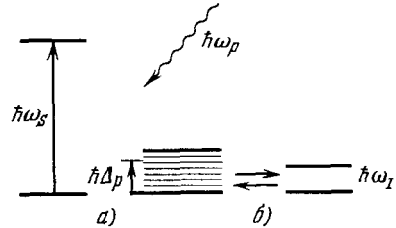


Рис. 5. К механизму динамического охлаждения.

Квазинепрерывная оплоса — спектр ДДР.

где $c_d = -\langle \hat{S}_S^z \hat{S}_S^z \rangle / \beta_d = \hbar^2 S(S+1) n_S \omega_d^2 / 3k$, а τ_{dl} и ω_d — соответственно время спин-решеточной релаксации и средняя частота ДДР (в отсутствие посторонних парамагнитных примесей $\tau_{dl} / \tau_{Sl} \approx \omega_d^2 / M_2^d$ ⁴², где M_2^d — второй момент линии ЭПР, для чисто дипольных взаимодействий равный $3\omega_d^2$ ⁵).

Очевидно, что уравнения (1.23) описывают тепловое смешивание в ВСК между Z_S^* и ДДР, приводящее к охлаждению последнего. Чтобы получить эффект ДПЯ, достаточно включить в эту «холодильную установку» ядерные спины, т. е. подсистему Z_I .

Здесь имеются две различные возможности.

Во-первых, благодаря членам $\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-$ во взаимодействии $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$ электронные спины испытывают взаимные перевороты с частотой порядка δ_S

Переменные локальные поля, возникающие при этом, действуют на ядерные спины и, так же как при спин-решеточной релаксации (п. б) гл. 1), вызывают ядерные переходы со средней (по i -й сфере влияния) вероятностью

$$w_{Id}^i = \frac{3}{40} \frac{(\hbar \gamma_S \gamma_I)^2}{d^3 R^3} J_S^i(\omega_I) \equiv C_1^i (dR)^{-3}, \quad (1.24)$$

где $J_S^i(\omega_I)$ — спектральная плотность фурье-образа корреляционной функции оператора \hat{S}_i^z на частоте ω_I (в случае ограниченной спиновой диффузии следует заменить d^3 на $1,6b_{1i}^3$, где $b_{1i} = 0,68 (C_1^i/D)^{1/4}$). Часто считают, что корреляция экспоненциальна с единым для всех i временем $\tau_S \sim 1/\delta_S$ ^{43 *}. Тогда $J_S^i(\omega_I) = 2\tau_S / (1 + \tau_S^2 \omega_I^2)$, и при $\tau_S \omega_I \gg 1$, в полной аналогии с (1.2), $\tau_{Id}^i \equiv 2w_{Id} = \sigma \tau_S^{-1}$.

Переворот ядерного спина в описанном процессе сопровождается передачей в ДДР его зеемановской энергии $\pm \hbar \omega_I$; результатом такого энергообмена, который наиболее эффективен при $\omega_I \sim \delta_S$, будет, очевидно, установление единой температуры ДДР и Z_I (тепловое смешивание), ведущее к эффекту ДПЯ (рис. 5, б).

Описанному механизму, который называют «прямым контактом» между Z_I и ДДР, можно дать и другую интерпретацию. В самом деле, изменение энергии ДДР на величину $\hbar \omega_I$ в самом простом случае происходит за счет одновременного переворота в разные стороны двух электронных спинов S_i и S_j , энергия которых в локальных полях отличается на $\hbar \omega_I$. Таким образом, если бы эти локальные поля были статическими, элементарный акт «прямого контакта» можно было бы свести к уже рассмотренной в разделе д) трехспиновой ЭЯКР.

С учетом прямого контакта между Z_I и ДДР схема теплового смешивания в ВСК принимает вид, показанный на рис. 6, а, и при $W\tau_{Sl}$, $W\tau_{dl}$,

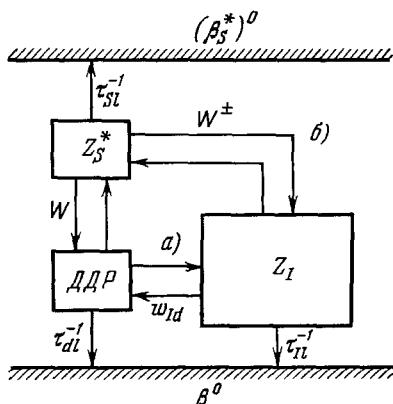


Рис. 6. Схема теплового смешивания при динамическом охлаждении.

а) Охлаждение за счет прямого контакта между Z_I и ДДР; б) при одновременном насыщении разрешенных и «запрещенных» переходов («индуцированный» контакт).

*) При учете хаотического распределения парамагнитной примеси каждый спин S_i имеет свое время корреляции τ_{Si}^i , а усредненная по всем электронам корреляционная функция оказывается пропорциональной $\exp(-A\sqrt{t})$, где A зависит от n_S и δ_S ⁴⁴.

$w_{Id}\tau_{Il} \gg 1$ сразу приводит к результату (ср. с (1.18), (1.19))

$$\begin{aligned} \beta_{st}^* &= \frac{2k}{\hbar\omega_I} p_{st}^\infty = \frac{c_s^* \tau_{sl}^{-1} (\beta_s^*)^0 + c_d \tau_{dl}^{-1} \beta^0 + c_I \tau_{Il}^{-1} \beta^0}{c_s^* \tau_{sl}^{-1} + c_d \tau_{dl}^{-1} + c_I \tau_{Il}^{-1}} \approx - \frac{\beta^0 \omega_s \Delta_p}{\Delta_p^2 + \omega_d^2 \tau_{sl} \tau_{dl}^{-1} + f \omega_I^2}, \\ \tau_p^{-1} &= \frac{c_s^* \tau_{sl}^{-1} + c_d \tau_{dl}^{-1} + c_I \tau_{Il}^{-1}}{c_s^* + c_d + c_I} \approx \tau_{Il}^{-1} \left(1 + \frac{\Delta_p^2 + \omega_d^2 \tau_{sl} \tau_{dl}^{-1}}{f \omega_I^2} \right). \end{aligned} \quad (1.25)$$

Как видно из (1.25), зависимость p_{st}^∞ от Δ_p имеет характерный «дисперсионный» вид: при $\Delta_p = 0$ эффект ДПЯ отсутствует, а по обе стороны от этой точки имеет противоположные знаки, достигая максимумов при $\Delta_p^{\max} \approx \pm \omega_d \sqrt{\tau_{sl}/\tau_{dl}}$, причем

$$|E_{\max}| = \frac{\omega_s}{2|\Delta_p^{\max}|} \gg 1. \quad (1.26)$$

Из (1.25) следует также, что при $f \ll 1$ величина E_{\max} практически не зависит от ω_I , в отличие от СЭ, при котором задается не E_{\max} , а p_{\max} . Сопоставление (1.26) с (1.6) показывает, что ДО может, в принципе, обеспечить более высокую поляризацию, чем СЭ, если только $2\omega_d \sqrt{\tau_{sl}/\tau_{dl}} < \omega_I$ ¹⁴. Однако из-за хаотического распределения парамагнитных примесей форма линии ЭПР при дипольном уширении близка к лоренцовой, так что $\omega_d \gg \delta_s$ ⁵, поэтому расстройка Δ_p^{\max} соответствует далекому крылу линии, где трудно достигнуть насыщения.

Второй способ передачи низкой температуры от ДДР к ядрам заключается в одновременном насыщении высокочастотным полем: а) разрешенного электронного перехода при $\Delta_p \neq 0$; б) «запрещенного» перехода какого-либо одного знака^{10*}). Из предыдущего ясно, что процесс а) ведет к тепловому смешиванию между Z_s^* и ДДР, а б) — к смешиванию между той же подсистемой Z_s^* и Z_I (см. раздел г) и рис. 6, б). Очевидно, что в результате такого «индуцированного» контакта все три подсистемы примут ту же самую температуру, как и в только что рассмотренном случае прямого контакта.

Важной особенностью «индуцированного» контакта между ДДР и Z_I является то, что его эффективность определяется вероятностью W^\pm и, следовательно, находится в руках экспериментатора, тогда как при «прямом» контакте она пропорциональна w_{Id} и зависит только от свойств образца. Заметим, что при $\delta_s < \omega_I$, когда трудно одновременно насытить как разрешенный, так и «запрещенный» переходы, увеличение p может быть достигнуто с помощью двух высокочастотных полей⁴⁶.

В обоих описанных механизмах теплообмена между Z_I и ДДР предполагалось, что охлаждение последнего обеспечивается не строго резонансным насыщением линии ЭПР; этот способ, однако, не является единственным. Альтернативный метод состоит в использовании двух сортов электронных спинов S_1 и S_2 с частотами ω_1 , ω_2 , связанных эффективной электронной кросс-релаксацией. Элементарный акт кросс-релаксации, состоящий в одновременном перевороте спинов S_1 и S_2 в разные стороны, ведет к передаче энергии $\hbar\Delta_{12}$ в ДДР^{8,6}. По аналогии с п. д), это можно рассматривать как тепловое смешивание (со скоростью $\sim w_{CR}$) между ДДР и Δ -подсистемой, которая в свою очередь смешивается с подсистемой Σ^* при насыщении одной из линий ЭПР высокочастотным полем.

Добавляя сюда ядерные спины и учитывая наличие прямого или индуцированного контакта между Z_I и ДДР, получаем, в соответствии

*) Для этого необходимо условие $\omega_I \leq \delta_s$, противоположное случаю «идеального» СЭ (см. раздел б) гл. 1).

со схемой рис. 7, а и б и по аналогии с (1.18), (1.22) и (1.25), формулу для общей температуры объединенной системы ($\Sigma^* + \Delta + \text{ДДР} + Z_I$):

$$\beta_{st}^* \approx -\beta^0 \frac{\omega_0 \Delta_{p0}}{\Delta_{p0}^2 + M_2 + \omega_d^2 \tau_{sl} \tau_{dl}^{-1} + f \omega_I^2}. \quad (1.27)$$

Заметим, что при $\Delta_{12} \approx \omega_I$ в рассматриваемой ситуации возможен еще один механизм выравнивания β_d и β_I , а именно ЭЯКР. В самом деле, как показано в разделе д), этот процесс смешивает Z_I с Δ -подсистемой, которая за счет чисто электронной кросс-релаксации смешивается

с ДДР, который в свою очередь при насыщении ЭПР смешивается с охлажденной подсистемой Σ^* (рис. 7, в).

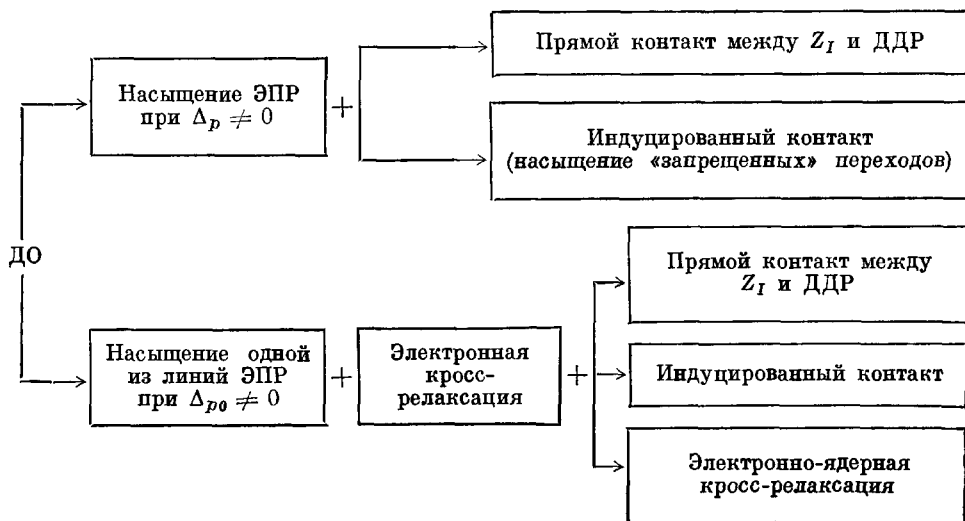
Чтобы распутать эту цепочку, напоминающую о «Доме, который построил Джек», потребовалось бы немало труда, но именно здесь проявляется вся мощь модели теплового смешивания: результат (1.27) получается сразу и не зависит от той последовательности, в которой объединяются друг с другом различные подсистемы.

Разумеется, как и при всяком упрощении, здесь неизбежны и потери: модель смешивания не позволяет найти зависимости p_{st} от высокочастотной мощности и от вероятностей w_{CR} , w_{Id} и w^\pm . Эти зависимости могут быть определены лишь из решения полной системы уравнений для β_s^* , β_d и β_I 10, 14, 15, 40, 41, 45.

Рис. 7. Схема теплового смешивания при динамическом охлаждении в условиях электронной кросс-релаксации.

Все сказанное можно схематически представить в виде табл. I, иллюстрирующей различные варианты механизма ДО. Из этой схемы, между прочим, ясно, что перекрывание разрешенных и «запрещенных» переходов ($\delta_s \gg \omega_I$) ведет к «перерождению» СЭ в ДО, точно так же, как ЭЯКР переходит в ДО при электронной кросс-релаксации между спинами S_1 и S_2 .

Таблица I



Перечислим в заключение основные черты механизма ДО:

1. Причиной поляризации ядер является их тепловой контакт с ДДР, температура которого понижена за счет насыщения электронных переходов при условии $\Delta_p \neq 0$ и (или) эффективной электронной кросс-релаксации.

2. Результат ДО заключается в установлении равенства $\beta_I = \beta_d$ и не зависит от того, каким путем это равенство достигнуто.

3. Максимально достижимая величина ядерной поляризации имеет порядок $p^0 \omega_s / 2\omega_d$, т. е. пропорциональна γ_I .

4. Механизм ДО можно рассматривать как обобщение солид-эффекта и электронно-ядерной кросс-релаксации на случай, когда в тепловом смешивании дополнительно участвует ДДР.

2. ДПЯ В СИСТЕМАХ С НЕОДНОРОДНО УШИРЕННОЙ ЛИНИЕЙ ЭПР

а) Неоднородное уширение

В реальных кристаллах с концентрацией парамагнитной примеси $n_s \lesssim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обычно существенно неоднородное уширение линий ЭПР, связанное с локальными искажениями внутрикристаллического поля, сверхтонкими взаимодействиями спинов S с ядрами «своих» или ближайших атомов и т. п.

Строгий анализ динамики спиновой системы в условиях неоднородного уширения представляет собой сложную проблему, которую обычно упрощают⁴⁷ с помощью разбиения неоднородной линии на однородные «спиновые пакеты» с одинаковой шириной ξ , каждому из которых сопоставляется совокупность n_s^j «одинаковых» спинов S_j с ларморовой частотой ω_j ($\sum n_s^j = n_s$).

Если обозначить через $G(\omega - \omega_0)$ функцию формы всей неоднородной линии (ω_0 — частота ее центра тяжести), причем $\int_{-\infty}^{\infty} G(\omega - \omega_0) d\omega = 1$,

то, очевидно, $n_s^j = \xi G(\Delta_j) n_s$, где $\Delta_j = \omega_j - \omega_0$, и предполагается, что полная ширина неоднородной линии $\delta_s \sim [G(0)]^{-1} \gg \xi$.

При подаче на образец насыщающего высокочастотного магнитного поля частоты ω_p непосредственному воздействию подвергаются согласно этой модели только спины S_i с ларморовой частотой $\omega_i = \omega_p$, а влияние накачки на остальную линию, если отвлечься от некоторого перекрытия «хвостов» соседних пакетов, осуществляется с помощью кросс-релаксации. Учет последней приводит к уравнению так называемой «спектральной диффузии» для электронной поляризации $P_j(\omega)$ ⁴⁷⁻⁴⁹; роль характерной диффузионной длины (в пространстве частот) играет величина $\Delta_D = \sqrt{\tau_{sl} D_\omega}$, где D_ω — коэффициент спектральной диффузии, который выражается через вероятность w_{CR} ^{48, 49}. Очевидно, что Δ_D растет с увеличением n_s и понижением T_0 .

Если электронные спин-спиновые взаимодействия сильнее спин-решеточных, следует, как и в случае однородного уширения, ввести ДДР со своей температурой, причем есть веские основания предполагать, что он должен быть общим для всех спинов S ⁴⁹.

Теперь перейдем к анализу ДПЯ и снова последовательно рассмотрим механизмы СЭ, ЭЯКР и ДО, предполагая, что влияние неоднородного уширения ЭПР достаточно существенно, т. е. $\delta_s > \omega_I$.

б) С о л и д - э ф ф е к т в н е о д н о р о д н о й л и н и и

Рассмотрим, как обычно, «идеальный» СЭ, когда разрешенные и «запрещенные» переходы для одного и того же пакета не перекрываются ($\xi \ll \omega_I$) и, кроме того, кросс-релаксация на частотном интервале ω_I пренебрежима ($\Delta_D \ll \omega_I$). Тогда высокочастотное поле частоты ω_p одновременно вызывает разрешенный переход для i -го пакета и запрещенные переходы противоположных знаков для пакетов u и v , имеющих частоты $\omega_u = \omega_i + \omega_I$ и $\omega_v = \omega_i - \omega_I$.

В модели однородной поляризации (см. рис. 2, в) пакеты u и v конкурируют между собой, создавая потоки поляризации разных знаков, тогда как все остальные пакеты играют пассивную роль, способствуя утечке. Переходя в ВСК по обычному рецепту, можно опять получить уравнения теплового смешивания, на сей раз — между зеемановскими подсистемами пакетов u и v в ВСК (Z_u^* и Z_v^*) с обратными температурами $\beta_u^* = \beta_u \omega_u / \omega_I$ и $\beta_v^* = -\beta_v \omega_v / \omega_I$ и ядерной подсистемой Z_I , причем время τ_{II} определяется, конечно, с учетом влияния всех «холостых» пакетов.

В результате при $s^\pm \gg 1$ из теплового баланса сразу имеем

$$E^\infty \approx \frac{\omega_0 (G^+ - G^-)}{\omega_I (G^+ + G^-) (1 + f_{\text{eff}})}, \quad (2.1)$$

где $G^\pm = G(\Delta_i \pm \omega_I)$ и $f_{\text{eff}} = fn_S / (n_S^u + n_S^v)$.

Появление в (2.1) f_{eff} вместо f отражает тот факт, что в ДПЯ участвует лишь малая доля $(n_S^u + n_S^v) / n_S$ всех спинов S .

Как (2.1), так и более подробные формулы для этого случая, включающие зависимости β_I и τ_p от s^\pm , приведены в работах ^{20, 37, 54}.

Таким образом, одновременное насыщение «запрещенных» переходов пакетов u и v уменьшает E^∞ по сравнению с «идеальным» СЭ, однако, как видно из (2.1), этот эффект все же не катастрофичен, если крылья неоднородной линии спадают достаточно круто ($G^+ \ll G^-$) (для гауссовой формы линии E^∞ может достигать 80% своего «идеального» значения $\pm \gamma_S / \gamma_I$ ^{37, 50}).

В модели изолированных сфер влияния с равными объемами сфер (см. рис. 2, а) результат будет совсем иным ⁶. В этом случае высокая поляризация ядер возникает лишь в ничтожной части объема образца, а сферы влияния «холостых пакетов» имеют $p_j = p^0$. В результате, согласно (1.11),

$$\bar{p}_{\text{st}} = p^0 \frac{\omega_0 \xi (G^+ - G^-)}{\omega_I}, \quad (2.2)$$

т. е. поляризация пропорциональна не относительной, как в (2.1), а абсолютной разности между n_S^u и n_S^v . Поскольку $\xi \ll \omega_I$, (2.2) предсказывает существенно меньший эффект ДПЯ. Если к тому же $\omega_I \ll \delta_S$, то $\bar{p}_{\text{st}} \propto dG/d\omega$, в связи с чем этот случай носит название дифференциального СЭ. Наконец, в модели рис. 2, б результат легко может быть получен с помощью формулы (1.12), обобщенной применительно к спиновым пакетам в неоднородной линии ^{20 б}.

Отметим, что переход от изолированных сфер влияния к однородной поляризации может быть достигнут искусственно, если достаточно быстро менять (модулировать) частоту накачки ω_p с амплитудой $\delta\omega \sim \omega_I$ ^{51, 52}. При этом насыщаются запрещенные переходы всех пакетов, лежащих в частотном интервале $\delta\omega$, что ведет к выравниванию ядерной поляризации в их сферах влияния и росту E^∞ за счет перехода от (2.2) к (2.1). Ана-

логичного эффекта следует ожидать и в том случае, когда электронные спины «перескакивают» из одного пакета в другой, например, при флуктуациях сверхтонких локальных полей, создаваемых переворотами ядерных спинов ближайшего окружения⁵³.

в) ЭЯКР в неоднородной линии

Теперь рассмотрим ситуацию, когда высокочастотное поле индуцирует только разрешенные переходы на частоте $\omega_p = \omega_I$, но зато имеет место эффективная ЭЯКР между любыми двумя спиновыми пакетами m, n , частоты которых удовлетворяют условию

$$\omega_m - \omega_n = \pm \omega_I. \quad (2.3)$$

Начнем с модели однородной поляризации. Как следует из раздела д) гл. 1, результатом ЭЯКР в данном случае должно быть установление соотношения

$$P_m - P_n = \mp p \quad (2.4)$$

для любой пары пакетов, связанных условием (2.3).

В частности, если i -й пакет подвергается насыщению, то последовательное применение равенства (2.4) к парам пакетов с частотами $\omega_i \pm \omega_I$;

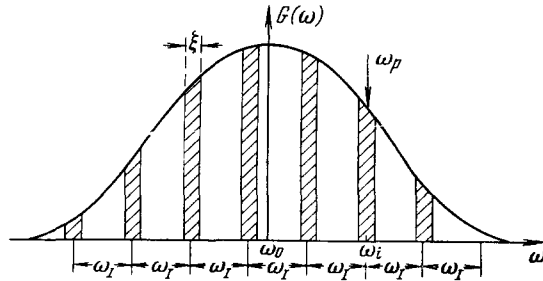


Рис. 8. К механизму ЭЯКР в неоднородной линии. Спиновые пакеты, образующие выделенную «цепочку» (см. текст), заштрихованы.

$\omega_i \pm 2\omega_I$ и т. д. приведет к выделению из неоднородной линии «цепочки» спиновых пакетов (рис. 8) с частотами $\omega_j = \omega_i \pm k\omega_I$ и поляризациями

$$P_j = P_i \mp kp \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (2.5)$$

Чтобы найти p , поступим с выделенной «цепочкой» так же, как в разделе д) гл. 1, т. е. разделим зеемановскую энергию всех ее пакетов $\hat{\mathcal{H}}'_S$ на «суммарную» (Σ'),

$$\hat{\mathcal{H}}'_\Sigma = \hbar\omega'_0 \sum_{j=1}^R \hat{S}_j^z,$$

где $R \approx \tilde{\delta}_S/\omega_I$ — число пакетов в «цепочке», а ω'_0 — частота ее центра тяжести, и разностную (Δ'), которая выражается через линейные комбинации величин

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\Delta mn} = (m - n) \omega_I \left(\frac{\hat{S}_m^z}{n_m^m} - \frac{\hat{S}_n^z}{n_n^n} \right). \quad (2.6)$$

Как и в случае двух линий ЭПР, в процессе ЭЯКР участвует только Δ' -подсистема, все собственные частоты которой равны (или кратны) ω_I , поэтому результатом ЭЯКР должно быть тепловое смешивание этой

подсистемы с Z_I . Переходя, как обычно, в ВСК, мы приходим к схеме теплового контакта между подсистемами Δ' , Z_I и $(\Sigma')^*$, аналогичной показанной на рис. 4. Учитывая, далее, что ЭЯКР связывает ядерные спины также и с подсистемой Δ'' , образованной по аналогии с (2.6) из пар «холодных» пакетов, не вошедших в выделенную «цепочку», и пользуясь формулой теплового баланса типа (1.18), (1.22), получаем окончательно

$$E^\infty = - \frac{\Delta'_{p0}\omega'_0}{(\Delta'_{p0})^2 + \alpha^{-1}(M_2 + f\omega_I^2)}, \quad (2.7)$$

где $\Delta'_{p0} = \omega_p - \omega'_0$; M_2 — второй момент всей неоднородной линии; $\alpha = n'_S/n_S \approx \xi/\omega_I$; n'_S — число спинов в выделенной «цепочке»; фактор f учитывает только утечку за счет ядерной релаксации с временем τ_{II} , не связанной с ЭЯКР. Максимальный эффект ДПЯ, в соответствии с (2.7), достигается при $(\Delta'_{p0})^{\max} = \pm \sqrt{(M_2 + f\omega_I^2)/\alpha}$, причем $|E_{\max}| = \omega_0/2 \mid (\Delta'_{p0})^{\max} \mid \propto \sqrt{\alpha}$.

Теперь обратимся к модели изолированных сфер влияния. Нетрудно убедиться, что в этом случае (для равных по объему сфер)

$$\bar{p}_{st} = -\alpha p^0 \frac{\Delta'_{p0}\omega'_0}{(\Delta'_{p0})^2 + M'_2 + f\omega_I^2},$$

откуда видно, что проигрыш в p_{\max} по сравнению с однородной поляризацией составляет примерно $\sqrt{\alpha}$.

Приведенные выше формулы, основанные на модели теплового смешивания, не могут, конечно, дать зависимости p_{st} от мощности накачки и вероятностей ЭЯКР между различными пакетами. Для этого применяют различные приближенные методы, например, решают систему уравнений для P_j без учета ядер и подставляют найденное решение в уравнение для p ³³, либо ограничиваются рассмотрением ЭЯКР только для трех спиновых пакетов с частотами ω_i и $\omega_i \pm \omega_I$ ³⁷ и т. д.

г) Механизм ДО при неоднородном уширении

При повышении концентрации спинов S и понижении температуры роль спектральной диффузии и ДДР возрастает, и начинает действовать механизм ДО. Его анализ в условиях неоднородного уширения ЭПР проводился в работах 10, 16, 37, 39, 41, 54, 55.

Сначала допустим, что диффузия эффективна по всему контуру линии, т. е. $\Delta_D \gg \delta_S$. Чтобы свести ее влияние к тепловому смешиванию, снова выделим Σ -подсистему, $\mathcal{H}_\Sigma = \hbar\omega_0 \sum_j S_j^z$, которая не участвует в кросс-

релаксации, а остаток $\hat{\mathcal{H}}_\Delta = \hat{\mathcal{H}}_S - \mathcal{H}_\Sigma$ представим в виде набора «разностных» подсистем Δ_j , каждой из которых, пользуясь тем же приемом, что и в разделе д) гл. 1, можно приписать обратную температуру $\beta_{\Delta j}$. Кросс-релаксация приводит к тепловому контакту между всеми Δ_j -подсистемами и ДДР, а насыщение на частоте $\omega_p = \omega_0 + \Delta_{p0}$ смешивает их с холодной подсистемой Σ^* (в ВСК)^{39, 56}. Ситуация здесь аналогична случаю электронно-ядерной кросс-релаксации (п. в)), только роль ядер теперь выполняет ДДР, который имеет непрерывный спектр и поэтому вовлекает в «общий котел» все спиновые пакеты, а не какую-либо выделенную «цепочку». Нетрудно понять, что такой же результат должен получаться и без спектральной диффузии, но зато с учетом перекрывания

крыльев всех спиновых пакетов, ведущего к одновременному насыщению каждого из них (на крыле) высокочастотным полем ⁵⁶.

Что касается передачи низкой температуры от ДДР к ядрам, то здесь действуют те же механизмы, что и в отсутствие неоднородного уширения: прямой и индуцированный контакты между Z_I и ДДР, сочетание чисто электронной кросс-релаксации с ЭЯКР и т. д. (см. раздел е) гл. 1). Таким образом, любой из рассмотренных ранее механизмов ДПЯ приводит в условиях эффективной спектральной диффузии к тепловому смешиванию подсистем: Σ^* , всех Δ_j , ДДР и Z_I (см. рис. 7). «Теплоемкость» всей совокупной Δ -подсистемы равна $c_\Delta = \sum_j c_{\Delta j} = \hbar^2 M_2 n_S S(S+1)/3k$, поэтому результат смешивания описывается уже знакомой нам формулой (1.27) при соответствующем обобщении смысла входящих в нее величин M_2 и Δ_{p0} . Как ясно из ее сравнения с (2.7), при $\alpha \ll 1$ механизм ДО оказывается выгоднее, чем ЭЯКР.

Заметим, что применение принципа теплового смешивания, в общем, не требует обязательного разбиения неоднородной линии на спиновые пакеты. В действительности достаточно лишь предположения, что за счет любых внутренних процессов устанавливается квазиравновесие в так называемом «резервуаре локальных полей» с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_L = \hbar \sum_j \Delta_j \hat{S}_j^z + (\hat{\mathcal{H}}_{SS}^0)'$, где индекс j нумерует теперь все электронные спины образца, а $(\hat{\mathcal{H}}_{SS}^0)$ — часть $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$, коммутирующая с $\hat{\mathcal{H}}_\Sigma$ ⁵⁷. Результат, который получается в этой более общей модели, практически не отличается от (1.27).

Если спектральная диффузия не охватывает всей линии ЭПР, действие насыщения проявляется только для части спиновых пакетов и образуется так называемая «выжженная дыра» с центром в ω_i шириной Δ_D ^{47, 48}. В этом случае можно применить модель теплового смешивания только к «выжженному» участку спектра, а остальные («холостые») пакеты учесть таким же образом, как при анализе ЭЯКР (см. выше). Этот случай подробно проанализирован (с использованием иного подхода) в работах ^{49, 54}.

Неоднородное уширение линии ЭПР ведет к существенному возрастанию времени корреляции τ_S^* ^{44, 58, 59} и, следовательно, к ослаблению прямого контакта между Z_I и ДДР (см. раздел е) гл. 1). Однако это никак не влияет на другой канал связи Z_I с ДДР, обусловленной одновременным насыщением разрешенных и запрещенных переходов, поэтому в случае сильного неоднородного уширения можно ожидать постепенного перехода от СЭ к ДО при возрастании мощности радиочастотного поля ¹⁰.

Подведем некоторые итоги.

Мы убедились, что при любом механизме ДПЯ неоднородное уширение линии ЭПР ведет к уменьшению максимальной достижимой ядерной поляризации. Наиболее благоприятен случай «чистого» СЭ в сочетании с однородной пространственной поляризацией ядер, причем как для ЭЯКР, так и для СЭ наличие изолированных сфер влияния приводит к существенному ухудшению результатов. Спектральная диффузия увеличивает долю активных электронных спинов, однако одновременно она ведет к перерождению СЭ в ДО, что связано с некоторым уменьшением ядерной поляризации. Наконец, при сильной спектральной диффузии неоднородная линия ведет себя подобно однородной, имеющей ширину δ_S .

*) См. примечание на с. 14.

д) Обратное влияние ДПЯ на электронную поляризацию

При экспериментальных исследованиях и практических применениях ДПЯ часто возникает вопрос о том, какой из описанных выше механизмов является преобладающим. Когда ширина линии ЭПР меньше, чем ω_I , решение этого вопроса обычно не представляет затруднений, однако при наличии сильного неоднородного уширения, как ясно из предыдущих разделов, механизмы СЭ, ЭЯКР и ДО не проявляют четких различий. В этих случаях полезную информацию можно получить из анализа рас-

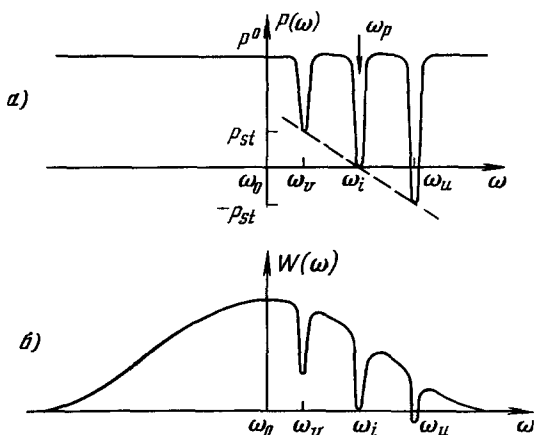


Рис. 9. Распределение электронной поляризации по неоднородной линии ЭПР (а) и форма сигнала ЭПР-поглощения (б) при солид-эффекте в модели однородной поляризации.

следовательно, из (1.5) следует, что $P_u = -p_{st}$, $P_v = +p_{st}$, причем p_{st} определяется формулой (1.5) и, конечно, не достигает предельной величины $\pm P^0$.

Распределение электронной поляризации в этом случае иллюстрируется рис. 9, а, а на рис. 9, б показана форма индицируемого сигнала ЭПР-поглощения, отличающаяся от $P(\omega)$ лишь множителем $G(\omega - \omega_0)$. Видно, что по обе стороны от насыщенного i -го пакета в линии ЭПР должны возникнуть провалы, причем на частоте, соответствующей большему удалению от ω_0 , поглощение становится отрицательным, т. е. имеет место индуцированное излучение, или «мазер-эффект».

Иная картина должна наблюдаться в модели изолированных сфер влияния. Согласно (1.5) в этом случае стационарная поляризация ядер, принадлежащих сферам влияния пакета v , равна $p_v = P_v = P^0/(1 + f_v)$, а для сфер влияния пакета u имеем $p_u = -P_u = -P^0/(1 + f_u)$, где f_v , f_u — факторы утечки в соответствующих сферах. Таким образом, P_u и P_v теперь оказываются одного знака и при $f_u, f_v \ll 1$ мало отличаются от P^0 (рис. 10).

С помощью таких же рассуждений нетрудно получить, используя (2.5), стационарное распределение $P(\omega_j)$ для механизма ЭЯКР (рис. 11); поляризации всех пакетов, удовлетворяющих условию (2.5) и входящих в выделенную «цепочку», ложатся на прямую с наклоном $-p_{st}/\omega_I$, которая пересекает ось абсцисс при $\omega = \omega_p$. Этот результат качественно одинаков для моделей однородной поляризации и изолированных сфер влияния — различие состоит лишь в величине p_{st} . Остальные пакеты в усло-

пределения стационарной электронной поляризации в пределах контура неоднородной линии ЭПР (для ее измерения необходимо использовать второе высокочастотное поле, которое не насыщает электронную спиновую системы и служит лишь для индикации ЭПР-поглощения).

Начнем, как обычно, с механизма «чистого» СЭ и предположим, что высокочастотное поле частоты $\omega_p = \omega_i$ сильно насыщает «запрещенные» переходы разных знаков для пакетов u и v , имеющих частоты $\omega_i \pm \omega_I$. Если реализуется модель однородной поляризации, величина p_{st} во всем образце постоянна и,

виях ЭЯКР тоже попарно связаны соотношениями (2.3), (2.4), поэтому в модели однородной поляризации, когда $p_{st} = \text{const}$ во всем объеме образца, их поляризации также ложатся на прямую с тем же наклоном, но уже не проходящую через нуль при $\omega = \omega_p$ (рис. 11).

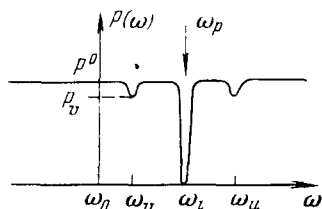


Рис. 10. То же, что на рис. 9, а, но в модели изолированных сфер влияния.

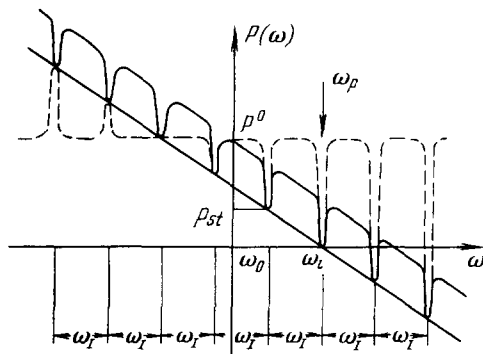


Рис. 11. То же, что на рис. 9, а, но для механизма ЭЯКР.

Сплошная линия — в модели однородной поляризации, штриховая — в модели изолированных сфер влияния. Наклонная прямая соответствует функции $P(\omega) = -p_{st}(\omega - \omega_p)/\omega_I$.

Если же реализуется модель изолированных сфер влияния, то в сферах влияния «холостых» пакетов $p_{st} = p^0$, и их поляризации не отклонятся от P^0 (штриховая линия на рис. 11).

Наконец, при механизме ДО, обусловленном эффективной спектральной диффузией во всей неоднородной линии (см. раздел б)), происходит выравнивание обратных температур β_j^* , β_d , β_I и всех $\beta_{\Delta j}$. Нетрудно убедиться, что при этом для любого j

$$\beta_j^* = -\frac{\beta_j \omega_j}{\omega_j - \omega_p} = \beta_I,$$

откуда следует, что распределение электронной поляризации по неоднородной линии описывается прямой $P(\omega) = -p_{st}(\omega - \omega_p)/\omega_I$ (рис. 12). Хорошо известно, что именно такая картина характерна и для однородной линии с дипольным уширением [11, 60].

В промежуточных случаях, когда $\Delta_D \sim \omega_I$, картины типа рис. 9—12 в значительной мере теряют свои характерные признаки и для выяснения механизма ДПЯ необходимы дополнительные исследования (см. ниже, п. а) гл. 4).

Кроме наблюдения $P(\omega)$ с помощью слабого индицирующего высокочастотного сигнала, распространен и другой метод контроля за электронными спинами — прямое измерение поглощения высокочастотного поля накачки на частоте ω_p . В этом случае влияние ядерной поляризации проявляется в том, что указанное поглощение несколько возрастает, если к образцу прикладывается дополнительное высокочастотное поле

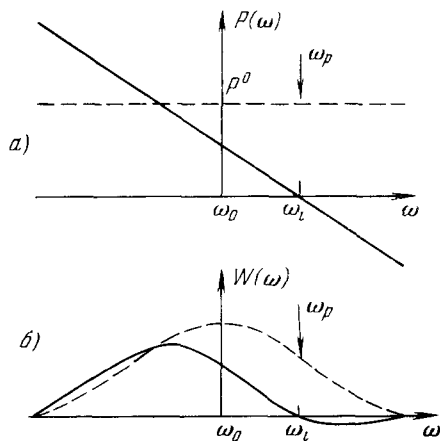


Рис. 12. То же, что на рис. 9, но для механизма ДО.

Наклон прямой рис. а) как на рис. 11.

на частоте ω_I , насыщающее ядерную зеемановскую подсистему. Причина этого эффекта, который называется «двойным электронно-ядерным резонансом (ДЭЯР) на удаленных ядрах» (distant ENDOR) ⁶¹ заключается в том, что насыщение, т. е. принудительная деполяризация ядер, эквивалентна увеличению фактора утечки f ; а это в свою очередь отдаляет электронную спиновую систему от насыщенного состояния. Подробный анализ этого явления при различных механизмах ДПЯ содержится в работах ^{6, 61-64}.

3. ДПЯ ПРИ ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

До сих пор мы принимали «высокотемпературное приближение», ограничиваясь линейными членами в разложении $\exp(\hbar\omega/2kT)$, т. е. предполагали, что $p, P \ll 1$. Это, однако, становится некорректным при очень низких температурах и в достаточно сильных магнитных полях, т. е. именно в тех условиях, которые представляют наибольший интерес для получения высокой ядерной поляризации (для примера укажем, что $\hbar\omega_S/2kT_0 \approx 1$ при $\omega_S/2\pi = 70$ Гц и $T_0 = 1,5$ К). При нарушении высокотемпературного приближения полученные выше результаты нуждаются в коррекции в трех различных аспектах.

а) Первая категория поправок сводится к непосредственному учету нелинейной зависимости поляризации от температуры. Уравнения СЭ и ЭЯКР (1.3), (1.20) формально не меняются, однако время τ_{II} , обусловленное релаксационными «запрещенными» переходами, теперь связано с τ_{SI} соотношением ^{6, 65}

$$\tau_{II}^{-1} = \sigma \tau_{SI}^{-1} (1 - PP_0), \quad (3.1)$$

вследствие чего в (1.3), (1.20) появляется нелинейность и решение теряет свой простой и физически прозрачный вид ²². Тем не менее, основная тенденция СЭ и ЭЯКР, выраженная соотношениями $p \rightarrow \pm P$ и $p \rightarrow \pm(P_1 - P_2)$, остается в силе.

Если «посторонней» релаксацией ядер можно пренебречь, то в выражении (3.1) можно заменить P на P^0 , и оно принимает вид

$$\tau_{II}^{-1} = \sigma \tau_{SI}^{-1} \operatorname{sech}^2 \frac{\hbar\omega_S}{2kT_0}.$$

В этом случае можно пользоваться приведенными ранее результатами (1.5), (1.22) и т. п., учитывая, однако, зависимость фактора f от P^0 . Важным следствием этой поправки является резкое ослабление вредного влияния посторонних парамагнитных примесей при $P^0 \rightarrow 1$ (так называемое «вымораживание» утечки ²²).

Гораздо более серьезные осложнения возникают для механизма ДО. Дело в том, что при $\hbar\omega_S \gtrsim kT_S$ подсистемы Z_S^* и ДДР уже нельзя считать статистически независимыми, поскольку в этом случае переворот каждого электронного спина существенно влияет на среднюю энергию ДДР. Это делает принципиально некорректными уравнения (1.23), но не может повредить идее теплового смешивания в ВСК, поскольку для существования единой температуры у объединенной системы ($Z_S^* + \text{ДДР}$) статистической независимости подсистем Z_S^* и ДДР не требуется ¹⁴. Однако действовать прямо по старому рецепту уже нельзя, поскольку введенные ранее «теплоемкости» теперь зависят от температуры и уравнение теплового баланса следует писать в более общем виде

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \langle \hat{\mathcal{H}}_i \rangle \right) = - \sum_i \tau_{II}^{-1} (\langle \hat{\mathcal{H}}_i \rangle - \langle \hat{\mathcal{H}}_i^0 \rangle), \quad (3.2)$$

где индекс i нумерует подсистемы, участвующие в тепловом смешивании, а $\langle \hat{\mathcal{H}}_i^0 \rangle$ есть значение $\langle \hat{\mathcal{H}}_i \rangle$ при температуре решетки.

Для неоднородно уширенной линии с эффективной спектральной диффузией и при $\omega_d^2 \ll M_2$ формула (3.2) приводит к соотношению

$$\frac{1}{n_S} \sum_j n_S^j (\Delta_{p_0} - \Delta_j) (P_j)_{st} + j \omega_I P_{st} = \Delta_{p_0} P_0, \quad (3.3)$$

где стационарная поляризация j -го пакета

$$(P_j)_{st} = -\text{th} \frac{\hbar (\Delta_j - \Delta_{p_0}) \beta_{st}^*}{2k}.$$

Таким образом, (3.3) представляет собой трансцендентное уравнение для определения β_{st}^* , а следовательно, и $p_{st} = \text{th} (\hbar \omega_I \beta_{st}^* / 2k)$. Очевидно, что в высокотемпературном приближении из (3.3) непосредственно следует старая формула (1.27). Соотношение (3.3) впервые было получено Боргини³⁹ (несколько иным способом) и служит основой для расчета ДПЯ при низких температурах^{40, 66}. Его исследование численными методами^{66, 67} показывает, что общая картина ДПЯ мало меняется по сравнению с высокотемпературным случаем, однако расстройка $|\Delta_{p_0}^{\max}|$, соответствующая максимуму $|p_{st}|$, монотонно растет с понижением T_0 ; при этом $|p_{st}^{\max}| \rightarrow 1$. Необходимо отметить, что скорость прямого контакта между ядрами и ДДР пропорциональна $1 - P^2$, поэтому его эффективность при низких температурах может существенно ослабевать¹⁴.

В тех случаях, когда энергией ДДР в тепловом балансе нельзя пренебречь (в частности, при ДО с однородно уширенной линией ЭПР), трансцендентное уравнение для нахождения β_{st}^* оказывается более сложным^{14, 68}, однако ничего качественно нового, по-видимому, не предвидится.

б) Другим источником осложнений, возникающих при низких температурах, является так называемое «фононное узкое горло» в электронной спин-решеточной релаксации. Как известно (см., например,⁶⁹), передача энергии от насыщенных электронных спинов к термостату (например, гелиевой ванне) задерживается из-за малой теплоемкости фононов, «резонирующих» со спинами на частотах в полосе δ_S вблизи ω_S . В результате эффективная температура этих фононов T_{ph} повышается по сравнению с T_0 , а наблюдаемое время электронной релаксации возрастает до величины $\tau'_{sl} = (1 + \sigma') \tau_{sl}$, где σ' — «фактор фононного горла», определяемый отношением скоростей релаксации «резонирующих» фононов к спинам S и к ванне соответственно. Заметим, что хотя этот эффект может возникнуть лишь при достаточно низких температурах, он не обязательно связан с нарушением «высокотемпературного» приближения ($P, p \ll 1$).

При идеальном СЭ, когда насыщаются только «запрещенные» переходы, фононное узкое горло относительно слабо сказывается на величине ДПЯ (его влияние проявляется лишь в замене τ_{sl} на τ'_{sl} в факторе утечки f ²²). Если же насыщаются также и разрешенные переходы, как это бывает в механизмах ЭЯКР, ДО и в случае сильного неоднородного уширения линии ЭПР, отрицательная роль перегрева фононов резко возрастает.

В более «либеральной» модели предполагается, что фононы в равной мере нагреваются во всей частотной полосе δ_S ; результатом этого является опять-таки замена τ_{sl} на τ'_{sl} в формулах (1.25), (1.27)^{70, 71}. Поскольку, с другой стороны, время τ_{sl} в этих условиях не возрастает (теплоемкость ДДР для этого слишком мала), то при $\sigma' \gg 1$ максимально достижимая ядерная поляризация уменьшается примерно в $\sqrt{\sigma'}$ раз.

Более драматические последствия возникают, когда «перегретые» фононы разных частот внутри интервала δ_S не обмениваются энергией между собой (этого, собственно, и следует ожидать, поскольку неупругое рассеяние фононов при низких температурах обычно пренебрежимо мало). В этой ситуации зависимость T_{ph} от частоты в пределах контура линии ЭПР определяется отклонением кривой $P(\omega)$ от равновесия. Поскольку, однако, при механизме ДО часть линии ЭПР инвертирована (см. рис. 12), равновесие между спинами и фононами на этом участке спектра могло бы быть достигнуто только при $T_{ph} < 0$, что, конечно, невозможно, так как спектр фононов не ограничен сверху. В результате число фононов в узкой полосе частот стремительно нарастает («фононная лавина») и T_{ph} поднимается до тысяч $^{\circ}\text{K}$ ^{72, 73}, а это ведет к практически мгновенному возрастанию $|\beta_a^{-1}|$ и исчезновению ДПЯ.

К счастью, эффект фононного узкого горла ослабевает с ростом δ_S (величина σ' пропорциональна числу спинов S , приходящихся на единственный спектральный интервал), поэтому перегрев фононов обычно приходится учитывать лишь для узких линий ЭПР, когда преобладает СЭ и ничего катастрофического не происходит.

в) Наконец, третьей особенностью, характерной для низких температур, являются сдвиги и изменения в форме линий ЯМР и ЭПР, которые обусловлены локальными полями сильно поляризованных электронов и ядер. Основные черты этих эффектов достаточно известны (см., например, монографию ⁶); с практической точки зрения, наиболее существенное их следствие состоит в нарушении пропорциональности между амплитудой сигнала ЯМР и величиной p , так что для измерения последней становится необходимым учитывать всю площадь линии ЯМР-поглощения. С другой стороны, отмеченные искажения в форме линии ЯМР недавно было предложено использовать как удобный и эффективный метод для непосредственного определения p и измерения ряда параметров электронной впиновой системы: времени τ_{sl} , концентрации n_S и фактора σ' (так называемый «ядерно-электронный двойной резонанс» — NEDOR ^{74, 75}).

4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДПЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОМ ДИПОЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Огромный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, можно условно разделить на две категории: эксперименты, направленные на выяснение механизмов ДПЯ, и результаты, имеющие прикладное значение (в частности, в ядерной физике).

а) Идентификация механизмов ДПЯ

Начнем, как обычно, с «идеального» СЭ. Наиболее ясной иллюстрацией здесь служат хорошо известные опыты по поляризации протонов кристаллизационной воды в кристаллах лантан-магниевого нитрата (ЛМН) $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ с примесью парамагнитных ионов Nd^{3+} ⁶⁵. Типичная зависимость величины E_{st} от Δ_p показана на рис. 13; видно, что максимумы поляризации достигаются при $\Delta_p = \pm \omega_I$ (в данном случае $H_0 = 19,5 \text{ кэ}$, $T_0 = 4,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$, $\nu_S \equiv \omega_S/2\pi = 74 \text{ ГГц}$, $\nu_I \equiv \omega_I/2\pi = 83 \text{ МГц}$).

Особенностью ЛМН: Nd^{3+} является относительно узкая линия ЭПР (около 23 МГц при указанных условиях), поэтому условие «идеального» СЭ $\delta_S \ll \omega_I$ легко достижимо.

При $4,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$ экспериментальные данные по ДПЯ в этом кристалле, включая зависимость p и τ_p от s^{\pm} , хорошо согласуются с элементарной

теорией СЭ ^{65, 6} (см. раздел б) гл. 1), однако при понижении температуры до 1,4 °К начинаются некоторые расхождения: несмотря на то, что в данном случае $f \ll 1$, $p_{\max} = 70\%$ и не достигает $|P^0| = 83\%$; кроме того, для достижения максимальной поляризации требуется значительно бо́льшая мощность накачки, чем это следует из (1.4). Эти особенности удается объяснить только наличием фононного узкого горла (см. гл. 3), причем $\sigma' \approx 500$ ²².

Стоит отметить некоторые результаты по СЭ с неоднородно уширенной линией ЭПР. В ранних работах (см. ⁶) обычно без колебаний принималась модель равных по объему изолированных сфер влияния и результаты интерпретировались в соответствии с (2.2); однако в работах ^{50, 76}, выполненных на кристаллах этилсульфата иттрия с примесью Er^{3+} , эта традиция была нарушена. В этих опытах усиление поляризации протонов значительно превышало оценки, предсказываемые (2.2), но зато хорошо согласовалось с формулой (2.1), что, видимо, свидетельствует о достаточно быстрой ядерной спиновой диффузии.

Формула (2.1) подтвердилась и в опытах по ДПЯ фтора в кристаллах LiF с V_k -центрами ($T_0 = 80$ °К, $\nu_S = 9,5$ ГГц, $\delta_S/\gamma_S = 13$ э) ⁵³. В этом случае, однако, оценки не согласуются с моделью быстрой спиновой диффузии, и авторы предлагают другое объяснение, связанное с учетом флуктуаций сверхтонких локальных полей от ядерных спинов ^{19}F (см. раздел б) гл. 2). В работах ^{51, 52} такие «флуктуации» создавались искусственно, путем модуляции поля H_0 с частотой 10—100 кГц. Это позволило в 1,5—2 раза повысить p_{\max} в кристаллах CaF_2 с примесями атомарного водорода ($T_0 = 290$ °К, $\nu_S = 9$ ГГц, $E_{\max} = 190$) ⁵¹ и ионов U^{3+} ($T_0 = 1,05$ °К, $\nu_S = 70$ ГГц, $p_{\max} = 45\%$) ⁵².

Наиболее интересные эксперименты по выяснению механизма ДПЯ, проведенные за последние годы, относятся к установлению роли электронных спин-спиновых взаимодействий, т. е. к механизмам ЭЯКР и ДО. Идея ЭЯКР впервые была выдвинута при интерпретации результатов по ДПЯ протонов в облученных полиэтиленах ¹³ (опыты проводились при $H_0 = 3$ кэ и $T_0 = 1,6$ —77 °К). Простая модель ЭЯКР между пакетами в неоднородной линии позволила качественно объяснить наблюдавшиеся «аномалии» (уменьшение E_{\max} и рост Δ_p^{\max} с понижением T_0) ^{13, 32}; однако полного согласия, как теперь ясно, невозможно было достичь без учета ДДР, теория которого в то время еще не была развита. Впоследствии та же модель ЭЯКР без учета ДДР и теплового смешивания применялась ³³ при интерпретации данных по ДПЯ в полистироле с примесью некоторых свободных радикалов ($T_0 = 4,2$ °К, $H_0 = 25$ кэ, $E_{\max} = 40$) ⁷⁷, в полистироле с примесью радикала ДФПГ ($T_0 = 1,6$ —4,2 °К, $H_0 = 3$ кэ, $E_{\max} = 25$) ³⁴ и др. Согласие с теорией достигалось феноменологической

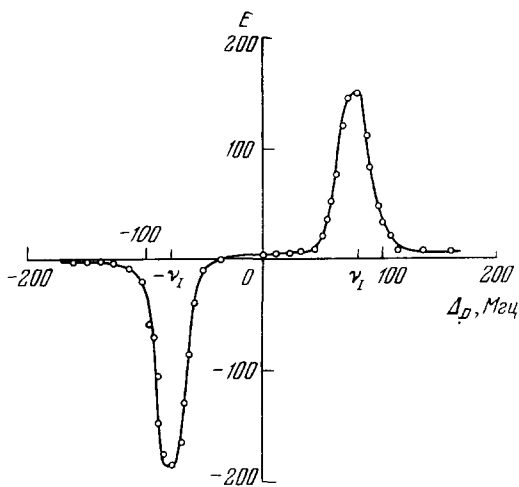


Рис. 13. Зависимость усиления поляризации протонов E от расстройки Δ_p в кристалле ЛМН с 1% Nd^{3+} при 4,2°К ($\nu_S = 74$ ГГц, $H_0 = 19,5$ кэ).

подгонкой трех различных параметров (ширины «выжигаемой» дыры, скорости спектральной диффузии и фактора насыщения), что, конечно, не очень убедительно. Интересной особенностью этих опытов было уменьшение Δ_p^{\max} с ростом n_S ; этот эффект, возможно, объясняется влиянием обменных взаимодействий между спинами S ⁷⁸.

Плохое согласие теории с опытом было характерно и для ряда других экспериментов по ДПЯ, выполненных при гелиевых температурах (так, например, в кристаллах иттриевого этилсульфата с примесью Nd^{3+} при $T_0 = 2,1^\circ\text{K}$ и $\nu_S = 69,5 \text{ Гц}$ было получено $p_{\max} = 21,5\%$ при теоретическом значении 66% ⁷⁹); так продолжалось до тех пор, пока не был проведен последовательный учет роли электронного ДДР. Систематические эксперименты, посвященные этой проблеме, были одновременно и независимо начаты в двух лабораториях, в СССР и в Голландии.

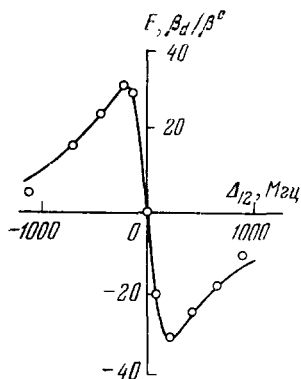


Рис. 14. Зависимость усиления поляризации ядер ^{27}Al (E , кружки) и степени охлаждения ДДР (β_d/β_0 , сплошная кривая) от расстройки Δ_{12} между двумя линиями ЭПР, вовлеченными в кросс-релаксацию (одна из них насыщена высокочастотным полем) ⁸².

Кристалл Al_2O_3 с $0,03\%$ Cr^{3+} , $T_0 = 1,9^\circ\text{K}$, $H_0 = 3,3 \text{ кэ}$.

В первой из них опыты проводились на ядрах ^{27}Al ($I = 5/2$) в кристаллах Al_2O_3 с примесью Cr^{3+} (рубин) при $\nu_S = 9 \text{ Гц}$, $T_0 = 1,8 - 4,2^\circ\text{K}$ ⁸⁰⁻⁸². Спектр ЭПР иона хрома ($S = 3/2$) состоит из нескольких линий, кросс-релаксация между которыми в сочетании с насыщением одной из линий и была использована для охлаждения ДДР (см. п. е) гл. 1). В результате возникало усиление поляризации ядер ^{27}Al ; его величина, как видно из рис. 14, в точности совпадала с β_d/β_0 *).

Эти результаты явились первым прямым экспериментальным доказательством действия механизма ДО и, в частности, теплового смешивания подсистем Δ , ДДР и Z_I . Измерения ядерной спин-решеточной релаксации в этом же веществе, как и ряд других экспериментов ^{83, 84}, показали, что это смешивание происходит и в отсутствие высокочастотной накачки, т. е.

обусловлено прямым контактом между ДДР и Z_I . Впоследствии, когда был разработан удобный метод непосредственного измерения β_d по сигналу динамической продольной восприимчивости ⁸⁵, этот вывод был подтвержден прямым наблюдением синхронного изменения температур β_I^{-1} и β_d^{-1} в различных переходных процессах ^{86, 87}. Отметим, что как зависимости E (Δ_p), так и абсолютные значения E_{\max} и Δ_p^{\max} , полученные в ⁸², полностью согласуются с теорией ДО. Такое же согласие можно получить и при соответствующей интерпретации опытов, проведенных на рубине другими авторами в более высоких полях ($\nu_S = 35 \text{ Гц}$, $E_{\max} = 360$) ⁸⁸.

Были получены также данные по ДПЯ ядер ^{19}F в кристаллах BaF_2 с примесью Er^{3+} ($T_0 = 1,8^\circ\text{K}$, $\nu_S = 9,5 \text{ Гц}$) ⁸⁹. В этом веществе из-за наличия нескольких возможных положений иона Er^{3+} в решетке спектр ЭПР состоит из пяти линий, каждая из которых к тому же окружена набором менее интенсивных сателлитов, принадлежащих сверхтонкой структуре нечетных изотопов эрбия. Весь этот спектр связан эффективной электронной кросс-релаксацией и, как показано в ⁸⁹, может рассматри-

*) Эффект ЭЯКР не играл в этом опыте никакой роли, так как $\nu_I = 3,5 \text{ Мгц} \ll \Delta_{12}$.

ваться как единая неоднородная «линия». Насыщение отдельных компонент спектра (в центре каждой из них) вело к ДПЯ фтора, причем наблюдалось полное совпадение β_I со всеми $\beta_{\Delta j}$, т. е. тепловое смешивание подсистем Z_S^* , всех Δ_j , ДДР и Z_I^* (см. раздел г) гл. 2).

Сходные эксперименты были поставлены и голландской группой. Здесь начали с изучения ДПЯ протонов в уже упоминавшемся ЛМН с примесями Nd^{3+} и Co^{3+} ^{45, 90, 91}, однако, в отличие от ^{62, 65}, опыты проводились в низких магнитных полях ($H_0 = 3,5$ кэ), где выполняется соотношение $\delta_S \gg \omega_I$. Для обеих примесей были получены весьма подробные данные, включающие зависимости E и τ_p от Δ_p , n_S , T_0 и насыщающей мощности. В первых работах этой серии ^{45, 90} источником ДПЯ считался лишь индуцированный контакт между Z_I и ДДР (см. раздел е) гл. 1); как следствие этого, эксперимент хорошо согласовался с теорией лишь при достаточно сильном насыщении ЭПР. Впоследствии этими же авторами был поставлен специальный эксперимент, подтвердивший наличие прямого контакта ⁹², и затем проведена более корректная интерпретация, устранившая все расхождения ⁹¹.

Большая серия экспериментов по ДПЯ была выполнена той же группой на кристаллах туттоновых солей цинка $ZnX_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где $X = NH_4, K, Rb, Cs, Tl$, с примесью ионов Cu^{2+} ⁹³⁻⁹⁵. Спектр ЭПР последних состоит из четырех линий (сверхтонкая структура за счет ядерного спина меди $I' = 3/2$), между которыми, как и в описанном выше случае $BaF_2 : Er^{3+}$, при гелиевых температурах возможна эффективная кросс-релаксация. Подробные исследования ДПЯ протонов, в сочетании с опытами по ядерной спин-решеточной релаксации и ДЭЯР, полностью подтвердили модель теплового смешивания Z_I с объединенной подсистемой ($\Delta + ДДР$).

Очень показательный результат был получен в этом веществе при повышении температуры T_0 от 1,5 до 14 °К (рис. 15): в первом случае $\tau_{sl}^I \ll w_{CR}$ и зависимость $E_{st}(\Delta_p)$ характерна для единой неоднородной линии ЭПР в условиях эффективной спектральной диффузии, тогда как при 14 °К $\tau_{sl}^I \gg w_{CR}$ и каждая из четырех компонент спектра ЭПР вносит свой независимый вклад в ДПЯ ⁹¹.

В дальнейшем были разработаны и другие способы идентификации механизма ДПЯ. Так, в работе ⁹⁶ опыты проводились на образцах частично дейтерированного замороженного бутилового спирта (парамагнитная примесь — радикал порфирексид) и сравнивалась поляризация протонов и дейтронов. Экспериментальные данные, полученные при температурах 0,5—1 °К в полях 25 и 50 кэ и при различных расстройках Δ_p , показали, что во всех случаях наблюдается точное равенство зеемановских спиновых температур обоих сортов ядер. Этот результат, очевидно, полностью согла-

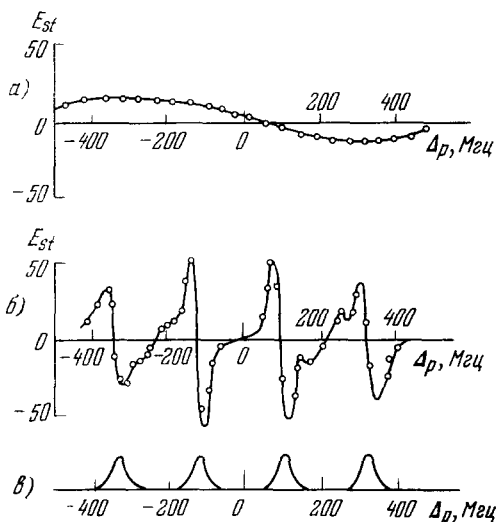


Рис. 15. Зависимость усиления поляризации протонов E_{st} в кристалле $Zn Cs_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с 0,5% Cu^{2+} от расстройки Δ_p высокочастотного поля относительно центра тяжести спектра ЭПР ($H_0 = 3$ кэ) ⁹¹.

а) $T_0 = 1,5$ °К, б) $T_0 = 14$ °К, в) спектр ЭПР иона Cu^{2+} .

суется с моделью теплового смешивания и противоречит моделям СЭ и ЭЯКР без учета ДДР.

Сравнение температур различных ядер впоследствии проводилось также в дейтерированных этиленгликоле и пропандиоле с примесью ком-

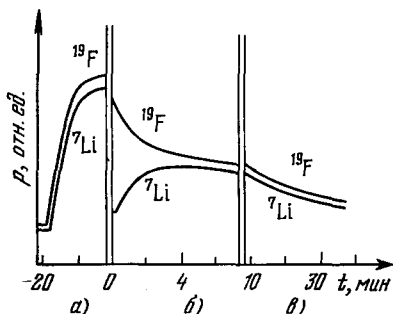


Рис. 16. Эволюция поляризации ядер ^{19}F и ^7Li в LiF с F-центрами при $T_0 = 0$, 74°K и $H_0 = 25$ кэ⁹⁸.

а) Установление стационарной поляризации после включения накачки; б) тепловое смешивание после выключения накачки и мгновенного насыщения ЯМР ^7Li (при $t = 0$); в) совместная спин-решеточная релаксация ^{19}F и ^7Li .

действию двух полей с несколько различными частотами ω'_p и ω''_p , насыщающих неоднородно уширенную линию ЭПР в разных точках ее контура. Не вдаваясь в детали этого метода, отметим, что для СЭ и ЭЯКР при $\omega'_p - \omega''_p = \pm k\omega_I$ (для СЭ $k = 1$, для ЭЯКР k — целое число) происходит резкое уменьшение величины ρ_{st} , тогда как для механизма ДО влияние второго поля (также пагубное) проявляется не резонансным образом. Этим способом было, в частности, установлено, что в замороженном этиленгликоле с комплексом CrV при $H_0 = 13$ кэ и $T_0 = 1,8$ °K ($E_{\max} = 180$) механизм ДО преобладает при насыщении центральной части линии ЭПР и меняется на СЭ (или ЭЯКР) на ее далеких крыльях. Аналогичный вывод (правда, лишь на основе косвенных доводов) сделан в уже упоминавшейся работе⁷⁶ для ДПЯ водорода в кристаллах итриевого этилсульфата с примесью Er^{3+} .

Изменение механизма ДПЯ при увеличении Δ_p четко наблюдалось и в ряде случаев, когда «запрещенные» переходы были спектрально разрешены, но неравенство $\omega_I > \delta_S$ было не очень сильным. Наглядный пример приведен на рис. 17, где показана зависимость ρ (Δ_p) для протонов в частично дейтерированном *m*-ксилоле с примесью радикала BDPA

комплекса CrV при $H_0 = 25$ кэ и $T_0 = 0,1-0,5$ °K (ядра ^1H , ^2D и ^{13}C)⁹⁷ и в кристаллах LiF с парамагнитными F-центрами примерно в тех же условиях (ядра ^7Li и ^{19}F)^{99, 98}. В обоих случаях все сорта ядер имели одинаковую температуру. Интересно, что если после достижения стационарной поляризации линия ЯМР одного из сортов ядер насыщалась радиочастотным полем, то после выключения этого поля температуры обоих сортов ядер вновь стремились к общему значению с характерной постоянной времени, пропорциональной $1 - P^2$ (рис. 16).

Разумеется, сравнение спиновых температур различных ядер практически возможно далеко не всегда. В работе⁹⁹ был предложен и осуществлен другой метод определения механизма ДПЯ, основанный на одновременном

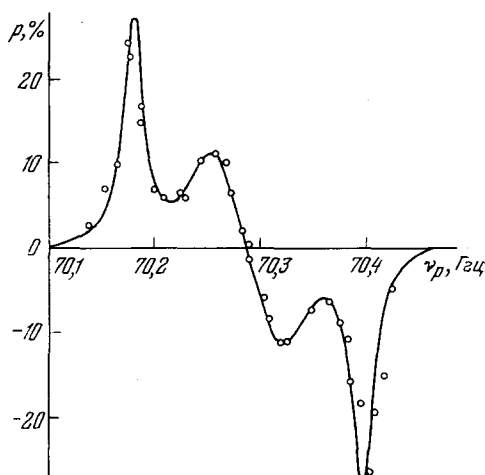


Рис. 17. Зависимость поляризации протонов ρ в *m*-ксилоле с радикалом BDPA от частоты накачки ($T_0 = 0,5$ °K, $H_0 = 25$ кэ)¹⁰⁰.

при $H_0 = 25$ кэ и $T_0 = 0,5$ °К ($\delta_S/2\pi = 20$ МГц, $\nu_I = 100$ МГц)¹⁰⁰. Видно, что максимумы поляризации наблюдаются как при $\Delta_p = \pm \omega_I > \delta_S$ (механизм СЭ), так и при меньших расстройках, попадающих в контур линии ЭПР (механизм ДО). Любопытно, что в этом опыте наблюдались также дополнительные (не показанные на рис. 17) максимумы p при $\Delta_p = \omega_S \pm 2\omega_I$ («двойной СЭ»). Зависимости, подобные изображенной на рис. 17, наблюдались также в работах^{101, 102}.

Подводя итоги, можно заключить, что механизм ДО нашел полное экспериментальное подтверждение, и в настоящее время наряду с СЭ является основой для количественной интерпретации опытов по ДПЯ. В то же время механизм ЭЯКР в своем «чистом» виде, т. е. без влияния электронной кросс-релаксации и ДДР, пока не имеет столь же убедительной экспериментальной поддержки.

б) Получение высокой ядерной поляризации и применения ДПЯ

Важнейшая область применения объектов с высокой ядерной поляризацией — поляризованные мишени, которые применяются при исследовании рассеяния элементарных частиц². В первую очередь в таких опытах нужны поляризованные протоны, поэтому большинство результатов по высокой поляризации относится к водородсодержащим веществам.

Первым материалом, нашедшим применение в этой области, был уже упоминавшийся ЛМН с примесью Nd^{3+} , в котором были последовательно получены значения $p_{\max} = 51\%$ ($\nu_S = 50$ ГГц, $T_0 = 1,35$ °К), 72% ($\nu_S = 74$ ГГц, $T_0 = 1,5$ °К) и, наконец, 84% ($\nu_S = 70$ ГГц, $T_0 = 1,12$ °К)^{6, 10}; примерно такие же результаты наблюдались и в ЛМН с примесью диспрозия при $T_0 = 1$ °К и $\nu_S = 126$ ГГц¹⁰³.

Несмотря на высокие значения p_{\max} , ЛМН не является очень хорошим материалом для поляризованных мишеней, так как в нем слишком мал процент «свободных», т. е. не связанных в других ядрах, протонов (весовое содержание водорода C_H составляет в ЛМН всего 3,1%). Поиск веществ, в которых одновременно были бы достаточно высокими как C_H , так и p_{\max} , интенсивно проводился все последние годы. Были сделаны многочисленные попытки получить высокую поляризацию протонов в водородсодержащих полимерах — полистироле и полиэтилене с парамагнитными центрами, полученными облучением или введением стабильных свободных радикалов^{6, 10, 77, 104–106}. Все они не оправдали надежд, хотя в ряде случаев выполнялось условие $\delta_S < \omega_I$ (например, ⁷⁷) и можно было ожидать «идеального» СЭ. В полиэтилене с радикалом «ТМПО» было, правда, достигнуто значение $p_{\max} = 50\%$ при $H_0 = 27$ кэ, однако это потребовало охлаждения образца до 0,1 °К смесью ³He и ⁴He¹⁰⁷. Не оказались перспективными и многие другие органические соединения с примесью свободных радикалов¹⁰⁸.

Долгожданный перелом наступил в 1969 г., когда одновременно в ЦЕРН и Французском центре ядерных исследований (Сакле) была получена поляризация протонов 40–50% в замороженных спиртах при 25 кэ и 1 °К^{109, 110}. В одном из этих опытов¹⁰⁹ использовался этиленгликоль $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ с примесью комплексного соединения CrV^{111} , в другом¹¹⁰ — бутиловый спирт, или бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, с добавкой 5% воды и примесью радикала порфирексиды. В обоих замороженных спиртах линия ЭПР неоднородно уширена; δ_S определяется анизотропией электронного g -фактора и пропорциональна H_0 , причем в полях выше 10 кэ $\delta \approx 2\omega_I$. Для этиленгликоля $C_H = 9,7\%$, для бутанола — 13,5%. Эти и некоторые

другие замороженные спирты являются сейчас лучшими материалами для поляризованных мишеней. Сводка полученных на них результатов дана в табл. II, где для сравнения приведены также данные для некоторых других веществ, в том числе кристаллов.

Как видно из табл. II, в бутаноле, этиленгликоле, а также более сложных многоатомных спиртах величина p_{\max} неуклонно возрастает с увеличением H_0 и понижением T_0 ; рекордная поляризация, полученная при $T_0 < 0,5^\circ\text{K}$, практически достигает 100%. Как показано в ⁴⁰, такая зависимость p_{\max} от H_0/T_0 качественно согласуется с моделью ДО. Особо отметим результат, полученный в твердом аммиаке, для которого C_H достигает почти 17% (см. табл. II). К сожалению, применение этого

Таблица II

Вещество матрицы	Парамагнитная примесь	H_0 , кэ	T_0 , °K	p_{\max} , %	C_H , %	Литература
Этиленгликоль	Комплекс с CrV	25	1,4	40	9,7	112
		25	1,14	42—50		109, 113
		25	0,5	80		114
		25	0,38	97*)		97
		47,5	1,1	80		68
1,2-пропандиол	То же	25	1,0	50	10,6	115
		25	0,55	83		115
		25	0,48	92		115
		25	0,37	98		116
Пинакон	» »	25	0,5	60—70	11,9	104
1,8-октадиол	Комплекс этиленгликоля с CrV	25	1,0	30	12,3	117, 118
Бутанол с 5% воды	Радикал порфирексид	25	1,4	27	13,5	119
		25	1,0	37—45		110, 113, 120
		25	0,5	67		119
		50	1,2	65		121
		50	1,0	73—80		121, 122
Смесь глицерина с водой (1:1)	То же	25	1,2	50	9,9	123
		25	0,5	60		123
		48	1,2	60		123
		48	0,5	70		123
Твердый аммиак + 10% глицерина	Комплекс глицерина с CrV	25	1,0	42	16,7	124
Полиэтилен	Радикал ТМПО	27	0,1	50	14,3	107
Квасцы	Cr ³⁺	19,5	1,0	50	6,2	125
LiH	F-центры	50	0,6	50	12,5	126

*) Частично дейтерированный образец.

вещества в мишенях пока задерживается из-за технических трудностей работы с NH_3 , который при комнатной температуре, как известно, является газом.

Отметим, что в таком «идеальном» материале, как твердый ортоводород, получить значительный эффект ДПЯ пока не удастся из-за вращения молекул H_2 , сокращающего τ_{H1} ⁶. Зато в твердом HD с небольшой примесью орто- H_2 статическим методом (при $T_0 = 23 \text{ мK}$, $H_0 = 100 \text{ кэ}$) была получена поляризация протонов до 40% ¹²⁷.

Техническая трудность, общая для всех этих экспериментов, связана с проблемой теплоотвода. Хотя необходимая для ДПЯ мощность накачки резко уменьшается с понижением T_0 (так, для бутанола она составляет 100 мвт/см^3 при 1°K и всего 2 мвт/см^3 при $0,5^\circ\text{K}$ ¹²⁸), избежать нагревания образца удастся лишь путем его дробления на частички размером около 1 мм , а поскольку большинство перечисленных в таблице материалов при 300°K — жидкости, их приходится разбрызгивать в жидкий азот и затем собирать образовавшуюся «дробь», что, конечно, не очень удобно. В связи с этим ведется поиск подходящих веществ, твердых при комнатной температуре. К ним относятся, в частности, пинакон, 1,8-октандиол (см. табл. II) и другие высшие двойные спирты того же ряда, однако p_{max} падает с ростом их молекулярного веса ^{117, 118}; обнадеживающие результаты получены также в 1,2-циклогександиоле с комплексом CrV ¹²⁹.

Другой путь — поиск кристаллов, более богатых водородом, чем ЛМН. Здесь неплохой результат получен в квасцах $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($C_H = 6,18\%$) с примесью ионов Cr^{3+} ¹²⁵. Линии ЭПР в этих кристаллах достаточно узки, поэтому преобладает СЭ. Еще более перспективны кристаллы LiH (см. табл. II).

Поскольку время τ_{II} при низких температурах резко увеличивается, достигая при $T_0 \lesssim 0,5^\circ\text{K}$ многих часов и даже суток, появляется возможность после завершения ДПЯ отключить источник накачки и перенести образец в более низкое магнитное поле, что значительно облегчает эксперименты по рассеянию. Такие «замороженные» мишени уже применяются ^{107, 123, 130} и, видимо, наиболее перспективны.

Нельзя не заметить, что значения $p_{\text{max}} \approx 95\%$ получены лишь при $H_0/T_0 \gtrsim 60 \text{ кэ/}^\circ\text{K}$, тогда как $|P^0|$ достигает 95% уже при $H_0/T_0 \approx 30 \text{ кэ/}^\circ\text{K}$. Поскольку при идеальном СЭ $p_{\text{max}} = \pm P$, представляется возможным, по крайней мере в принципе, создание поляризованных мишеней, работающих в более низких полях и (или) при повышенной температуре, что значительно облегчило бы их применение. Достижение этой цели требует дальнейшего поиска подходящих материалов.

Поляризованные ядра дейтерия ($I = 1$, $\gamma_I/2\pi = 653,5 \text{ гу/э}$) также начали использоваться в опытах по рассеянию. Лучшие результаты по ДПЯ здесь получены на тех же замороженных спиртах: дейтерированных этиленгликоле и пропандиоле с комплексом CrV ($p_{\text{max}} = 40\%$ при $0,38^\circ\text{K}$ и 25 кэ ^{97, 129}) и дейтерированном бутаноле с порфирексидом (27% при 1°K и 50 кэ ; 22% при $0,5^\circ\text{K}$ и 25 кэ ^{128, 131}). Интересны опыты по передаче высокой поляризации от протонов к дейтеронам в твердом HD ¹³².

Кроме своего применения в поляризованных мишенях, объекты с близкой к единице ядерной поляризацией представляют и большой самостоятельный физический интерес. В них удастся наблюдать ряд уникальных явлений, относящихся к спиновой динамике, среди которых наиболее поразительное — ядерный ферро- и антиферромагнетизм ^{3, 133–137}. Не останавливаясь подробно на этих интереснейших экспериментах, подчеркнем, что их осуществление стало возможным исключительно благодаря успехам в технике ДПЯ.

Укажем также на применение ДПЯ для создания поляризаторов нейтронов и изучения так называемого ядерного псевдомagnetизма (см., например, ¹³⁸).

Среди менее экзотических приложений ДПЯ следует назвать усиление слабых сигналов ЯМР от мало распространенных изотопов или ядер с малым γ_I . Для примера укажем опыты на рубине (удалось наблюдать ЯМР от изотопа ^{17}O) ¹³⁹ и рутиле (TiO_2 с примесью Cr^{3+} ; наблюдался ЯМР от ^{17}O , ^{47}Ti и ^{49}Ti) ¹⁴⁰.

Особняком стоят любопытные эксперименты на ядрах с $I > 1/2$, в которых ДПЯ наблюдалась при насыщении неоднородной линии ЭПР точно в ее центре^{88, 141-144}. Этот эффект, получивший объяснение в рамках механизма СЭ, используется для определения знака константы ядерного квадрупольного расщепления^{88, 142}, а также внутренних натяжений в кристаллах¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

Отметим также опыты по ДПЯ при акустической накачке¹⁴⁸; наконец, следует упомянуть оригинальную идею использования ДПЯ для управления будущими гамма-лазерами¹⁴⁹.

5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ И МЕХАНИЗМЫ ДПЯ

Другие методы ДПЯ в твердых диэлектриках пока не получили столь широкого развития, как описанные выше, и мы ограничимся лишь их перечислением и самой краткой характеристикой.

Эффект Оверхаузера^{1,6} отличается от СЭ тем, что высокочастотному насыщению подвергается разрешенный переход ЭПР (строго в резонанс), а поляризация ядер возникает за счет того, что релаксационные электронно-ядерные переходы разных знаков имеют различные вероятности. Если одна из них равна нулю, максимальное усиление ядерной поляризации может составить $|\gamma_S \gamma_I|$, однако обычно по различным причинам этот предел не достигается.

Условия, необходимые для реализации этого эффекта, выполняются только в случае достаточно быстрого взаимного перемещения спинов S и I в пространстве, поэтому основная область его действия — жидкости, металлы и полупроводники. Тем не менее эффект Оверхаузера возможен и в твердых диэлектриках, если спины S связаны сильным обменным взаимодействием, которое в данном случае оказывается эквивалентным пространственным перескоком спинов. Данные по ДПЯ в таких объектах приведены, например, в⁶; они оказываются полезными для оценки характера и силы обменных взаимодействий.

В веществах, занимающих промежуточное положение между жидким и твердым состоянием, а также в разбавленных соединениях с сильным обменом часто одновременно наблюдают как эффект Оверхаузера, так и СЭ; в таких случаях зависимость p (Δ_f) представляет собой наложение двух кривых, симметричной и антисимметричной относительно ω_S . При понижении температуры, увеличении вязкости, увеличении концентрации обменно-взаимодействующих центров, а также при росте магнитного поля наблюдают плавный переход от эффекта Оверхаузера к СЭ^{18, 150, 151}. Общая теория обоих механизмов ДПЯ, основанная на едином подходе к этим явлениям, развита в¹⁵².

Явление, сходное с эффектом Оверхаузера, наблюдалось также при движении триплетных ($S=1$) экситонов в кристаллах при их термическом¹⁵³ или световом¹⁵⁴ возбуждении. В последнем случае высокочастотной накачки не требовалось, поскольку неравновесная населенность электронных магнитных подуровней создавалась за счет правил отбора при образовании триплетных экситонов под действием света.

Имеются и другие методы оптической поляризации ядер¹⁵⁵, но большинство из них ориентирует лишь ядра примесных парамагнитных центров (правда, иногда удается за счет кросс-релаксации передать эту поляризацию ядрам матрицы — так, в кристаллах CaF_2 с примесью Tm^{2+} оптическая поляризация ядер ^{169}Tm при $4,9^\circ\text{K}$ привела к усилению поляризации ядер ^{19}F в 30 раз¹⁵⁶). Важное исключение составляют молекулярные кристаллы (нафталин, флуорен и некоторые другие) с небольшими примесями «чужих» молекул (антрацен и др.), в которых под действием неполяризованного света ближнего ультрафиолетового диапазона возникает значительное усиление поляризации протонов^{154, 157-159}. Так, в кристаллах флуорена с примесью акридина при $T_0 = 300^\circ\text{K}$ и $H_0 \approx 100\text{э}$ достигнуто $E = 3 \cdot 10^4$ (!), однако абсолютное значение p составляет при этом всего около $0,1\%$ ¹⁵⁸. Механизм оптической поляризации ядер в этих веществах связан с селективным заселением и высвечиванием электронно-ядерных магнитных подуровней, возбужденным триплетным состоянием примеси¹⁵⁷.

Первая попытка повысить абсолютные значения p , получаемые этим методом, за счет проведения эксперимента при $4,2^\circ\text{K}$, не увенчалась успехом, хотя и способствовала лучшему уяснению механизма оптической поляризации¹⁶⁰. Тем не менее, как показывают оценки, достижение этой цели, в принципе, возможно при удачном выборе рабочего вещества. В этом случае появилась бы возможность получать высокую поляризацию протонов при не очень низких температурах и в небольших магнитных полях, что представляет несомненный интерес для техники поляризованных мишеней и других приложений.

Наконец, существует ряд методов ДПЯ, в которых используется относительно сильное сверхтонкое взаимодействие электронных спинов с ядрами самих примесных парамагнитных центров или атомов их ближайшего окружения⁶. Эти методы не ведут, однако, к поляризации ядер основной решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени теория и техника ДПЯ, очевидно, уже вышли из периода своего становления, когда были осознаны основные физические механизмы этого явления и его прикладные возможности (исключение пока составляют, видимо, лишь оптические методы). Это, однако, ни в коей мере не означает, что развитие данного направления завершено; наоборот, именно теперь настала пора детальной и планомерной разработки всех его аспектов. В частности, благодаря достигнутому пониманию физической картины эффекта ДПЯ в твердых диэлектриках открываются широкие возможности его применения в сочетании с методами ЭПР, ЯМР и ДЭЯР для анализа наиболее тонких особенностей спиновой динамики и магнитной релаксации (см., например, раздел д) гл. 2). Весьма перспективными представляются также опыты по ДПЯ радиоактивных ядер, которые могут ставиться параллельно с измерениями эффекта Мёссбауэра и анзотропии γ -излучения. Самостоятельную область с обширными прикладными возможностями представляет собой перенесение идей и методов ДПЯ и теплового смешивания на двойной ЯМР во вращающейся системе координат (см., например, ¹⁶).

Наконец, предстоит еще большая работа по высокополяризованным ядерным мишеням, которые станут значительно доступнее, если удастся повысить их рабочую температуру, снизить магнитное поле, а также распространить успехи, полученные в опытах с протонами, на другие ядра.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам, и в особенности М. И. Родак, Г. А. Васиёвой и В. В. Демидову, за стимулирующую поддержку и ценные замечания.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Overhauser A. W.— Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 411.
2. Proc. of 2nd Intern. Conference on Polarized Targets, Berkeley, 1971 Ed. G. Shapiro. LBL 500, UC-34 Physics.— Springfield, Va.: National Techn. Inform. Service, 1972.
3. Goldman M., Charrellier M., Vu Hoang Chau, Abragam A.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 226.
4. Гольдман М. Спиловая температура и ЯМР в твердых телах.— М.: Мир, 1972.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
6. Джеффрис К. Динамическая ориентация ядер.— М.: Мир, 1965.
7. Хуншвили Г. Р.— УФН, 1960, т. 71, с. 9.
8. Проворотов Б. Н.— ЖЭТФ, а) 1961, т. 41, с. 1582; б) 1962, т. 42, с. 882.
9. Jeener J.— In: Advances in Magnetic Resonance. V.3/Ed. J. Waugh — N. Y.: Academic Press, 1968.
10. Abragam A., Borghini M.— In: Progress in Low Temperature Physics. V. 4/Ed. C. Gorter.— Amsterdam: North-Holland, 1964.— P. 384.— Перевод имеется в приложении к⁶.
11. Buishvili L. L., Zviadadze M. D.— Physica, 1972, v. 59, p. 697.
12. Abragam A., Proctor W.G.— C.R. Ac. Sci., 1958, t. 246, p. 2253.
13. Кессених А. В., Малеиков А. А.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 1143.
14. Кожушпер М. А.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 246.
15. Буншвили Л. Л.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1868.
16. Borghini M.— Phys. Lett. Ser. A, 1962, v. 26, p. 242.
17. Erb E., Motchane J. L., Uebbersfeld J. C. R. Ac. Sci., 1958, t. 246, p. 2120, 3050.

18. Motchane J. L.—Ann. de Phys., 1962, t. 7, p. 139.
19. Bloembergen N.—Physica, 1949, v. 16, p. 386.
20. Хуцишвили Г. Р.—а) УФН, 1965, т. 87, с. 211; б) In: Polarization of Nuclei by the Solid Effect: Herbstschule in Doppelresonanzverfahren der Hochfrequenzspectroskopie.—Reichardsbrunn: Phys. Gesellschaft der DDR Berlin, 1972.—Р. 33.
21. Хуцишвили Г. Р.—УФН, 1968, т. 96, с. 441.
22. Borghini M.—Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 318.
23. De Gennes P. G.—J. Phys. and Chem. Sol., 1958, v. 3, p. 345.
24. Хуцишвили Г. Р.—Тр. ИФ АН СССР, 1954, т. 2, с. 115; 1956, т. 4, с. 3; ЖЭТФ, 1956, т. 31, с. 424.
25. Blumberg W. E.—Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 79.
26. Хуцишвили Г. Р.—ЖЭТФ, 1962, т. 43, с. 2179.
27. Буишвили Л. Л., Зубарев Д. Н.—ФТТ, 1965, т. 7, с. 722.
28. Lowe I. J., Tse D.—Phys. Rev., 1968, v. 166, p. 279.
29. Horvitz E. P.—Ibid. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2868.
30. Сабиров Р. Х.—Изв. вузов. Сер. «Физика», 1975, № 11, с. 76.
31. Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Мпкаберидзе Б. Д.—ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 2118.
32. Кессених А. В., Луциков В. И., Маненков А. А., Тараню В.—ФТТ, 1963, т. 5, с. 443.
Кессених А. В., Маненков А. А., Пятницкий Г. И.—ФТТ, 1964, т. 6 с. 827.
33. Hwang C. F., Hill D. A.—Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 1011.
34. Morimoto L.—J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 35, p. 1297, 1305.
35. Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O.—Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 445.
36. Leifson O. S., Vogel E.—Ibid. Ser. B, 1970, v. 2, p. 4266.
37. Wollan D. W.—Ibid., 1976, v. 13, p. 3671.
38. Кожушнер М. А., Провоторов Б. Н.—В кн. Радиоспектроскопия твердого тела: Труды Всесоюзного совещания по исследованию свойств твердого тела методами магнитного резонанса. Красноярск, 1964.—М.: Атомиздат, 1967.—С. 5.
39. Borghini M.—Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 419.
40. Borghini M.—Цитир. в² сб.—Р. 1.
41. Ацаркин В. А., Родак М. И.—УФН, 1972, т. 107, с. 3.
42. Buishvili L. L., Zviadadze M. D.—Phys. Lett. Ser. A, 1967, v. 24, p. 661.
43. Меликия М. Г.—ФТТ, 1968, т. 10, с. 858.
44. Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.—ФТТ, 1972, т. 14, с. 2259.
Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение.—Новосибирск: Наука, 1976.—С. 122.
45. Swanenburg T. J. S., Van den Heuvel G. M., Poullis N. J.—Physica, 1967, v. 33, p. 707.
46. Мефед А. Е.—ФТТ, 1974, т. 16, с. 2012.
47. Portis A. M.—Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 1071.
48. Kiel A.—Ibid., 1962, v. 125, p. 1451.
49. Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Хуцишвили Г. Р.—ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 290.
50. Wollan D. S., Poulton J. W.—Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 33, p. 33.
51. Zegers P.—Zs. Naturforsch., 1969, Bd. 24a, S. 1737.
52. Chapellier M., Vu Hoang Chau, Goldman M.—Phys. Lett. Ser. A, 1968, v. 26, p. 262.
53. Zegers P., Van Steenwinkel R.—Physica, 1967, v. 33, p. 332.
54. Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Хуцишвили Г. Р.—ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 876.
Buishvili L. L., Zviadadze M. D., Fokina N. P.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1972, v. 54, p. 401.
55. Wenckebach W. Th., Swanenburg T. J. B., Poullis N. J.—Physica, 1970, v. 46, p. 303.
56. Родак М. И.—ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 832.
57. Clough S., Scott C. A.—J. Phys. Ser. C, 1968, v. 1, p. 919.
58. Бендиашвили Н. С., Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д.—ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 597.
59. Goldman M., Cox S. F., Bouffard V.—J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 2940.
60. Родак М. И.—ФТТ, 1964, т. 6, с. 521.

61. Lamb e J., Laurance N., McIrvine E. C., Terhune R. W.—*Phys. Rev.*, 1961, v. 122, p. 1161.
62. Leifson O. S., Jeffries C. D.—*Ibid.*, p. 1781.
63. Wenckebach W. Th., Schreurs L. A. H., Hoogstraate H., Swanenburg T. J. B., Poullis N. J.—*Physica*, 1971, v. 52, p. 455.
64. Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Фокина Н. П.—*ЖЭТФ* 1973, т. 65, с. 2272.
65. Schmugge T. J., Jeffries C. D.—*Phys. Rev. Ser. A*, 1965, v. 138, p. 1785.
66. De Boer W., — *J. Low Temp. Phys.*, 1976, v. 22, p. 185.
67. Буишвили Л. Л., Гиоргадзе Н. П., Давитулиани А. А.—*ЖЭТФ*, 1974, т. 67, с. 161.
68. Odehnal M., Bouffard V.—*J. de Phys.*, 1971, t. 32, p. 699.
69. Faughan B. W., Strandberg M. W. P.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1961, v. 19, p. 155.
70. Borghini M.—*Phys. Lett.*, 1966, v. 20, p. 228.
71. Буишвили Л. Л., Гиоргадзе Н. П.—*Изв. вузов. Сер. «Радиофизика»*, 1971, т. 14, с. 1493.
72. Gill J. C., Vinall N. P.—*J. Phys. Ser. C*, 1969, v. 2, p. 1512.
73. Альтшулер С. А., Валишев Р. М., Кочелаев Б. Н., Хасанов А. Х.—*ЖЭТФ*, 1972, т. 62, с. 639.
74. Roinel Y., Bouffard V.—*J. Magn. Resonance*, 1975, v. 18, p. 304.
75. Abragam A., Bouffard V., Roinel Y.—*Ibid.*, 1976, v. 22, p. 53.
76. Wollan D. S.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 13, p. 3686.
77. Hwang C. F., Hill D. A.—*Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 18, p. 110.
78. Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д.—*Письма ЖЭТФ*, 1967, т. 6, с. 665.
79. Wollan D. S., Stapleton H. J.—*Phys. Rev.*, 1967, v. 163, p. 207.
80. Ацаркин В. А., Мефёд А. Е., Родак М. И.—*Письма ЖЭТФ*, 1967, т. 6, с. 942.
81. Atsarkin V. A., Mefeod A. E., Rodak M. I.—*Phys. Lett. Ser. A*, 1968, v. 27, p. 57.
82. Ацаркин В. А., Мефёд М. Е., Родак М. И.—*ЖЭТФ* 1968, т. 55, с. 1671.
83. Ацаркин В. А., Родак М. И.—*ФТТ*, 1969, т. 11, с. 613.
84. Ацаркин В. А., — *ФТТ*, 1970, т. 12, с. 1775.
85. Ацаркин В. А.—*ЖЭТФ*, 1973, т. 64, с. 1087.
86. Ацаркин В. А., Рябушкин О. А.—*Письма ЖЭТФ*, 1973, т. 17, с. 103.
87. Ацаркин В. А., Рябушкин О. А., Скиданов В. А.—*ЖЭТФ*, 1977, т. 72, с. 1118.
88. Niebuhr H. H., Hundt E. E., Brun E.—*Helv. Phys. Acta*, 1970, Bd. 43, S. 777.
89. Ацаркин В. А.—*ЖЭТФ*, 1970, т. 59, с. 769.
90. Swanenburg T. J. B., Van den Heuvel G. M., Poullis N. J.—*Physica*, 1967, v. 35, p. 369.
91. Wenckebach W. Th., Swanenburg T. J. B., Poullis N. J.—*Phys. Rept.*, 1974, v. C 14, p. 183.
92. Wenckebach W. Th., Van den Heuvel G. M., Hogstraate H., Swanenburg T. J. B., Poullis N. J.—*Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 22, p. 581.
93. Wenckebach W. Th., Swanenburg T. J. B., Poullis N. J.—*Physica*, 1970, v. 50, p. 289.
94. Hoogstraate H., Van Houten J., Schreurs L. A. H., Wenckebach W. Th., Poullis N. J.—*Ibid.*, 1973, v. 65, p. 347.
95. Wenckebach W. Th., Swanenburg T. J. W., Hoogstraate H., Poullis N. J.—*Phys. Lett. Ser. A*, 1968, v. 26, p. 203.
96. Borghini M., Scheffler J.—*Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 26, p. 1362.
97. De Boer W., Borghini M., Morimoto K., Niinikoski T. O.—*J. Low Temp. Phys.*, 1974, v. 15, p. 249.
98. Cox S. F. J., Bouffard V., Goldman M.—*J. Phys. Ser. C*, 1973, v. 6, p. L100.
99. Ацаркин В. А., Васнёва Г. А., Новиков Е. А.—*ЖЭТФ*, 1975, т. 68, с. 1491.
100. Borghini M., De Boer W., Morimoto K.—*Phys. Lett. Ser. A*, A48, 244 (1975).
101. Avalos J., Marticorena B., Volino E.—*Ibid.*, 1975, v. 51, p. 428.
102. Henaux J. C., Conard J.—*In: Magnetic Resonance and Related Phenomena: Proc. of 17th Congress AMPERE. Turku. 1972/Ed. V. Hovi.— Amsterdam: North-Holland, 1973.— P. 509.*

103. Odehnal M., Loutchikov V. I., Ezratty J.— J. de Phys., 1968, t. 29, p. 941.
104. Неганов Б. С., Парфенов Л. Б., Лушиков В. И., Таран Ю. В.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 394.
105. Hill D. A., Hasher B. A., Hwang C. F.— Phys. Lett., 1966, v. 23, p. 63.
106. Burget J., Petricek V., Sacha J., Tichy R.— Czech. J. Phys., 1967, v. 17, p. 1041.
107. Бунятова Э. И., Киселев Ю. Ф., Неганов Б. С., Парфенов Л. Б., Розанцев Э. Г., Стрюков В. Б., Феллер Г. Препринт ОИЯИ Р6-7408.— Дубна: 1973.
108. Grude K., Muller-Warmuth W.— Zs. Naturforsch., 1969, Bd. 24a, S. 1532.
109. Glättli H., Odehnal M., Ezratty J., Malinovski A., Ab-
ragam A.— Phys. Lett. Ser. A., 1969, v. 29, p. 250.
110. Mango S., Runolfsson O., Borghini M.— Nucl. Instrum. and
Meth., 1969, v. 72, p. 45.
111. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Федотов В. Н.— ДАН СССР,
1968, т. 178, с. 808.
112. Ацаркин В. А., Будковский П. Е., Васнёва Г. А., Демид-
дов В. В., Новиков Е. А., Рябушкин О. А., Фунтиков Ю. В.—
ФТТ, 1973, т. 15, с. 843.
113. Borghini M., Chamberlain O., Fuzesy R. Z., Gorn W.,
Morehouse C. C., Powell T., Robrish P., Rock S., Shan-
non S., Shapiro G., Weisberg H.— Nucl. Instrum. and Meth., 1970,
v. 84, p. 68.
114. Masaike A., Glättli H., Ezratty J., Malinovskii A.—
Phys. Lett. Ser. A., 1969, v. 30, p. 63.
115. De Boer W.— Nucl. Instrum. and Meth., 1973, v. 107, p. 99.
116. De Boer W., Niinikoski T. O.— Ibid., 1974, v. 114, p. 495.
117. Weymuth P.— Цитир. в ² сб.— P. 301.
118. Borghini M., Niinikoski T. O., Udo F., Weimuth P.—
Nucl. Instrum. and Meth., 1972, v. 105, p. 215.
119. Hill D. A., Ketterson J. B., Miller R. C., Moretti A., Nie-
mann R. C., Windmiller L. R., Yokosawa A., Hwang C. F.—
Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 460.
120. Nicholas D. J., Banks P. H. T., Cragg D. A.— Nucl. Instrum.
and Meth., 1970, v. 88, p. 69.
121. Mango S.— Цитир. в ² сб.— P. 984.
122. Hermann G., Hubert D., Mango S., Morehouse C. C.,
Plog K.— Nucl. Instrum. and Meth., 1973, v. 106, p. 9.
123. Nicholas D. J., Williams W. G., Banks P. H. T., Cragg D. A.—
Ibid., 1970, v. 87, p. 30.
124. Scheffler K.— Ibid., 1970, v. 82, p. 205.
125. Bendt P. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 4375.
126. Roinel Y., Bouffard V., Glättli H.— C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1975,
t. 281, p. 113.
127. Bozler H. M., Brown J. A., Graf E. H.— Bull. Am. Phys. Soc., 1973,
v. 18 p. 545.
128. Borghini M., Scheffler K.— Nucl. Instrum. and Meth., 1974, v. 95,
p. 93.
129. De Boer W., Scheffler K.— Ibid.
129. De Boer W.— In: Proc. of 1st Special Congress AMPERE. Krakow. 1973/ Ed.
J. Hennel.— Krakow: 1973 — P. 228.
130. Niinikoski T. O., Udo F.— Nucl. Instrum. and Meth., 1976, v. 134,
p. 219.
131. Borghini M., Masaike A., Scheffler K., Udo F.— Ibid.,
1971, v. 97, p. 577.
132. Honig A., Mano H.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1858.
133. Chapellier M., Goldman M., Vu Hoang Chau, Abrogam A.—
C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1969; t. 268, p. 1530; J. Appl. Phys., v. 41, p. 849,— Пере-
вод имеется в Дополнении к ⁴, с. 326.
134. Jackuinot J. F., Wenckebach W. Th., Chapellier M., Gold-
man M., Abrogam A.— C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1974, t. 278, p. 93.
135. Cox S. F. J., Bouffard V., Goldman M., J. Phys. Ser. C. 1975,
v. 8, p. 3664.
136. Показаньев В. Г., Скроцкий Г. В., Якуб Л. И.— УФН, 1975
т. 116, с. 485.
137. Abrogam A.— Physica. Ser. B/C, 1977, v. 76-88, p. 1066.

138. Abragam A., Bacchella G.L., Glattli H., Meriel P., Piesvaux J., Pinot M.—C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1972, t. 274, p. 423.
139. Hundt E. E., Niebuhr H. H., Derigetti B., Brun E. — In: Magnetic Resonance and Related Phenomena: Proc. of 16th Congress AMPERE. Bucharest. 1970/Ed. I. Ursu.— Bucharest: 1971.— P. 953.
140. Gabathuler C., Brun E.— Helv. Phys. Acta., 1974, Bd. 47, S. 432.
141. Lee S., Phys. Lett. Ser. A, 1968, v. 266, p. 572.
142. Muto K., Hirakawa H.,— J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1467.
143. Lee S., Jeck R. K., Jacobsmeyer V. P.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 515.
144. Niebuhr H. H., Hundt E. E., Brun E.— Ibid., p. 1735.
145. Brodbeck C. M., Niebuhr H. H., Lee S.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 5, p. 19.
146. Brodbeck C. M., Lee S., Niebuhr H. H., — Ibid., 1974, v. 10, p. 844.
147. Lee S., Brodbeck C. M., Yang C. C., — Ibid., 1977, v. 15, p. 2469.
148. Голенищев-Кутузов В. А., Сабурова Р. В., Шамуков Н. А.— УФН, 1976, т. 119, с. 201.
149. Wilson G. V. H., Hore H., Chaplin D. H., Foster H. R., George E. P.— In: Laser Interaction and Related Plasma Phenomena: Proc. of 4th Intern. Conference. Troy.— N. Y.: 1976.
150. Leblond J., Motchane J. L., Panon P., Uebersfeld J.— C. R. Ac. Sci. Ser. B. 1967, t. 265, p. 432.
151. Leblond J., Uebersfeld J., Korringa J.— Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 1532.
152. Panon P., Motchane J. L., Korringa J.— Ibid., 1968, v. 175, p. 641.
153. Deutschebein L., Gotz H., Schulze H., Werner K.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, Bd. 56, p. 101.
154. Schuch H., Stehlik D., Hausser K. H.— Zs. Naturforsch., 1974, Bd. 26a, S. 1944.
155. Jeffries C. D.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 1221.
156. Grant W. B., Mollenauer L. F., Jeffries C. D.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 1428.
157. Colpa J. P., Hausser K. H., Stehlik D.— Zs. Naturforsch., 1974, Bd. 26a, S. 1972.
158. Lau P., Stehlik D., Hausser K. H., J. Magn. Resonance, 1976, v. 8, p. 85.
159. Hausser K. H., Wolf H. C.— Adv. Magn. Resonance, 1976, v. 8, p. 85.
160. Ацаркин В. А., Моршнев С. К.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1520.
161. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 569.