

УДК 539.143.43

©1993

## О РЕГИСТРАЦИИ РАДИОЧАСТОТНОГО ДИСКРЕТНОГО НАСЫЩЕНИЯ ПО МОДУЛЯЦИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

*Т.Ш.Абесадзе, Г.В.Кобагидзе, Г.Л.Какабадзе*

Рассмотрен вопрос об изучении сверхтонких взаимодействий магнитных ионов с близкими ядрами с помощью модуляции интенсивности поглощаемого электронно-ядерной спиновой системой сверхвысококачественного магнитного поля. Показано, что эти модуляции возникают при совпадении частот радиочастотного поля и частоты расщепления ядерных подуровней. Этот факт позволяет определить константы сверхтонких взаимодействий.

В современной магнитной спектроскопии двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) [1] и радиочастотное дискретное насыщение (РЧДН) [2] являются одними из основных методов изучения сверхтонких взаимодействий (СТВ) магнитного иона с близкими ядрами. При этом эффективный при больших вероятностях запрещенных переходов (т.е. переходов, при которых происходит одновременное переворачивание электронного и ядерных спинов) метод РЧДН в ряде случаев оказывается более информативным, чем ДЭЯР [2].

В традиционном РЧДН, как известно, наблюдаются изменения населенностей СТ уровней, т.е. изменения соответствующих диагональных элементов матрицы плотности. Но в то же время меняются и недиагональные элементы матрицы плотности. Ниже предлагается метод наблюдения РЧДН с помощью регистрации осцилляций мощности поглощаемого СВЧ поля, которые связаны с осцилляциями недиагональных элементов матрицы плотности рассматриваемой электронно-ядерной системы.

Для описания указанной возможности детектирования РЧДН рассмотрим в простейшем случае систему электронного ( $S = 1/2$ ) и ядерного ( $I = I/2$ ) спинов, подвергающуюся одновременному воздействию СВЧ и РЧ полей, и вычислим мощность поглощения СВЧ поля. В сильном постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{OZ}$  при энергии зеемановского расщепления электронного спина, значительно превосходящей энергию СТВ, и при изотропном электронном  $g$ -факторе спектроскопического расщепления гамильтониан системы запишем в виде<sup>1</sup>

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Используем систему единиц, в которой  $\hbar = k = 1$ .

где

$$\mathcal{H}_0 = \omega_{os}S_z - \omega_{oI}I_z + AS_zI_z + (BI_+ + B^*I_-)S_z, \quad (2)$$

$$V = \omega_{1s}S_x(e^{i\omega_s t} + e^{-i\omega_s t}) - \omega_{1I}I_x(e^{i\omega_I t} + e^{-i\omega_I t}), \quad (3)$$

$\mathcal{H}_0$  представляет собой сумму операторов электронной и ядерной зеемановских энергий и СТВ (оставлены только диагональные по электронному спину члены СТВ, являющиеся в рассмотренном ниже процессе намного эффективнее, чем члены типа  $S_{\pm}I_z$ ,  $S_{\pm}I_{\pm}$ ), а  $V$  — оператор взаимодействия системы электронного и ядерного спинов с СВЧ и РЧ полями.

Эволюция системы определяется уравнением Лиувилля для матрицы плотности  $\rho$

$$i \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho] + \text{релаксационные члены}. \quad (4)$$

Будем считать амплитуды переменных полей  $\omega_{1s}$  и  $\omega_{1I}$  самыми малыми параметрами в системе. Тогда  $V$  является слабым возмущением, а спектр и невозмущенные собственные функции определяются уравнением Шредингера

$$\mathcal{H}_0|M\rangle_s|m\rangle_I = E_{M,m}|M\rangle_s|m\rangle_I. \quad (5)$$

Здесь  $M$  и  $m$  — магнитные квантовые числа соответственно электронного и ядерного спинов ( $M, m = \pm 1/2$ ).

Уравнение (5) решается точно (см., например, [3])

$$E_{M,m} = \omega_{os}M - m\varepsilon^M, \quad (6)$$

$$|1/2\rangle_s = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-1/2\rangle_s = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$|1/2\rangle_I = e^{i\frac{\alpha}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta_M}{2} \\ -\sin \frac{\beta_M}{2} \end{pmatrix}, \quad |-1/2\rangle_I = e^{-i\frac{\alpha}{2}} \begin{pmatrix} \sin \frac{\beta_M}{2} \\ \cos \frac{\beta_M}{2} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где

$$\varepsilon^M = \sqrt{(AM - \omega_{oI})^2 + 4M^2|B|^2},$$

$$\alpha = -\arctg \frac{B - B^*}{B + B^*}, \quad \beta_M = -\arctg \frac{2|MB|}{AM - \omega_{oI}}. \quad (8)$$

Уравнение Лиувилля (4) удобно решить, переписывая его в матричных элементах (см., например, [4]). При этом из четырех уровней энергии ( $E_{\pm 1/2, \pm 1/2}$ ) выделим только те три уровня, которые резонансно возмущаются СВЧ и РЧ полями.

Пусть, для конкретности ими являются уровни 1, 2, 3, изображенные на рисунке. Полагая, что самыми малыми параметрами в системе являются  $\omega_{1I}$  и  $\omega_{1s}$ , и применяя метод последовательных итераций, уже во втором приближении можно получить следующие медленно осциллирующие члены в

$$\bar{\rho}_{13} = \rho_{13} \exp(i\omega_s t), \quad \bar{\rho}_{23} = \rho_{23} \exp(i\omega_s t) \quad (\rho_{ij} \equiv \langle i|\rho|j\rangle),$$

$$\bar{\rho}_{13}^{(2)} = \frac{\omega_{1I}\omega_{1s}\mu_{12}\mu_{23}e^{i\omega_I t}}{i(\omega_{31} - \omega_I - \omega_s) - \gamma_{13}} \frac{\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0}{i(\omega_{21} - \omega_I) - \gamma_{12}}, \quad (9)$$

$$\tilde{\rho}_{23}^{(2)} = \frac{\omega_I \omega_s \mu_{21} \mu_{13} e^{-i\omega_I t}}{i(\omega_{32} + \omega_I - \omega_s) - \gamma_{23}} \frac{\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0}{i(\omega_{21} - \omega_I) + \gamma_{12}}. \quad (10)$$

Здесь  $\rho_{ii}^0$  — равновесная населенность  $i$ -го уровня,  $\gamma_{ij}$  — феноменологически введенные релаксационные параметры. Для  $\mu_{ij}$ , согласно (7), имеем

$$\begin{aligned} \mu_{12} &= \langle 1|I_x|2\rangle = \frac{1}{2} \cos \beta_{-1/2} e^{-i\alpha}, \\ \mu_{13} &= \langle 1|S_x|3\rangle = \frac{1}{2} \cos \frac{\beta_{1/2} - \beta_{-1/2}}{2}, \\ \mu_{23} &= \langle 2|S_x|3\rangle = \frac{1}{2} \sin \frac{\beta_{1/2} - \beta_{-1/2}}{2} e^{-i\alpha}. \end{aligned} \quad (11)$$

Положим, теперь, что образец состоит из совокупности рассмотренных выше двухспиновых (электрон-ядро) систем. Будем считать также, что неоднородные уширения электронной и ядерной линии описываются гауссовой функцией. Тогда, усредняя  $\tilde{\rho}_{13}^{(2)}$  и  $\tilde{\rho}_{23}^{(2)}$  по гауссовому распределению, можно получить

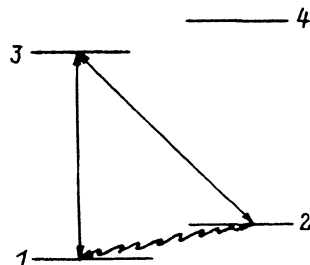
$$\langle \tilde{\rho}_{13}^{(2)} \rangle = \frac{\pi \omega_I \omega_s \mu_{12} \mu_{23} (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) e^{i\omega_I t}}{\sigma_s \sigma_I} W \left[ \frac{\bar{\Delta}_s}{\sigma_s} \right] W \left[ \frac{\bar{\Delta}_I + i\gamma_{12}}{\sigma_I} \right], \quad (12)$$

$$\langle \tilde{\rho}_{23}^{(2)} \rangle = \frac{-\pi \omega_I \omega_s \mu_{21} \mu_{13} (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) e^{-i\omega_I t}}{\sigma_s \sigma_I} W \left[ \frac{\bar{\Delta}_s + \omega_I}{\sigma_s} \right] W \left[ \frac{\bar{\Delta}_I + i\gamma_{12}}{\sigma_I} \right], \quad (13)$$

где  $\sigma_s, \sigma_I$  — электронная и ядерная неоднородная ширина линии;  $\bar{\Delta}_s, \bar{\Delta}_I$  — расстройки частот СВЧ и РЧ полей от центральных частот  $\omega_{32}$  и  $\omega_{21}$  (предполагается, что  $\sigma_s \gg \sigma_I, \gamma_{13}, \gamma_{23}, \omega_I$ ),

$$W(Z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{Z - t}, \quad \text{Im } Z > 0.$$

Здесь следует отметить, что при выполнении условия  $\sigma_s \gg \omega_I \simeq \omega_{21}$ , т.е. в случае сильно смещенных уровней, резонансное в одной паре (электрон-ядро) переходу, например,  $1-3$  СВЧ поле может оказаться в другой паре резонансным переходу  $1-4$  (см. рисунок). Однако и для учета вклада этих пар в изложенный ниже процесс необходимо рассмотреть только три уровня, связанных между собой резонансными СВЧ и РЧ полями.



Переходы, обозначенные прямыми линиями, индуцированы СВЧ полем, а переход, обозначенный волнистой линией, индуцирован РЧ полем.

$$\begin{aligned} |4\rangle &\equiv |1/2\rangle_s | -1/2\rangle_I, & |3\rangle &\equiv |1/2\rangle_s |1/2\rangle_I, \\ |2\rangle &\equiv | -1/2\rangle_s | -1/2\rangle_I, & |1\rangle &\equiv | -1/2\rangle_s |1/2\rangle_I. \end{aligned}$$

Мощность поглощаемого СВЧ поля вычислим по формуле [5]

$$P = -SP(\rho S_x) \frac{d}{dt} \{ \omega_{Is} (e^{i\omega_s t} + e^{-i\omega_s t}) \}. \quad (14)$$

Усреднение по времени в (14) проведем по высоким частотам  $\sim \omega_s$ , а медленно осциллирующие члены с частотой  $\omega_I$  при этом сохраним. Подставляя выражения (12) и (13) в формулу (14), получаем следующую медленно меняющуюся часть в поглощении:

$$P_{\text{осц}} = \frac{4\pi N \omega_{1I} \omega_{1s}^2 \omega_s \mu_{12} \mu_{23} \mu_{31}}{\sigma_s \sigma_I} \operatorname{Re} \left\{ W \left[ \frac{\bar{\Delta}_s}{\sigma_s} \right] \right\} \operatorname{Im} \left\{ W \left[ \frac{\bar{\Delta}_I + i\gamma_{12}}{\sigma_I} \right] e^{i\omega_I t} \right\} \quad (15)$$

( $N$  — число пар электронов-ядро).

Одновременное воздействие на образец СВЧ и РЧ полей вызывает возникновение медленно меняющихся недиагональных элементов матрицы плотности  $\langle \tilde{\rho}_{13}^{(2)} \rangle$  и  $\langle \tilde{\rho}_{23}^{(2)} \rangle$ , что означает установление когерентности между уровнями  $1-3$  и  $2-3$ . Заметим, что когерентность между уровнями, например,  $1$  и  $3$  устанавливается также и в условиях, когда СВЧ поле резонансно переходу  $2-3$ , а РЧ поле действует на переход  $1-2$ . Вследствие интерференции переходов  $1-3$  и  $2-3$  и появляется в поглощении осциллирующий член (15). Как уже отмечалось выше, мы рассматриваем случай, когда выполняются условия дискретного насыщения

$$|\omega_{0I} - AM| \simeq |BM|.$$

Если это условие не выполнено, то вероятности запрещенных переходов пренебрежимо малы  $\mu_{12} \simeq 0$  (такая ситуация имеет место в обычном ДЭЯР) и, как видно из (15), биения в поглощении мощности СВЧ не появляются. Следовательно, описанная методика применима только при больших вероятностях переходов с одновременным переворотом электронного и ядерного спинов.

Таким образом, регистрация осцилляции в поглощении СВЧ поля позволяет ввиду необходимости выполнения условия  $\omega_I = \omega_{21}$  резонансного равенства частоты РЧ поля с СТ расщеплением, которое для рассматриваемых здесь уровней равно

$$\omega_{21} = \sqrt{(A/2 + \omega_{0I})^2 + |B|^2},$$

измерять экспериментально эту частоту и получать ту же информацию, которая доступна обычному РЧДН. Здесь же отметим, что при проведении соответствующих экспериментов инерционность аппаратуры, фиксирующей осцилляции в поглощении СВЧ поля, должна быть меньше, чем  $1/\omega_I$ .

## Список литературы

- [1] Шанина Б.Д. Динамика двойного электронно-ядерного резонанса. Киев: Наукова думка. 1983.
- [2] Санадзе Т.И., Хуцишвили Г.Р. // Сб. «Проблемы магнитного резонанса». М.: Наука. 1978. С. 206.
- [3] Абесадзе Т.Ш., Кобахидзе Г.В. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. № 4. С. 936.
- [4] Wong N.C., Kintzer E.S., Mlynek J., DeVoe R.G., Brewer R.G. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 9. P. 4993.
- [5] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.

Тбилисский государственный университет  
им.Ив.Джавахишвили

Поступило в Редакцию  
27 июля 1992 г.  
В окончательной редакции  
15 февраля 1993 г.