

УДК 539.143.43

© 1992

## ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ЯМР НА МОДУЛЯЦИЮ ОГИБАЮЩЕЙ СПАДА ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА

Т. Ш. Абесадзе, Л. Л. Бушвили, З. А. Цикоридзе

Исследована возможность регистрации радиочастотного дискретного насыщения по модуляциям огибающей спада сигнала электронного спинового эха. Показано, что насыщение ядерных переходов приводит к изменению глубины модуляции сигнала эха как функции времени задержки между импульсами. Отмечено, что изменение картины модуляции особенно существенно, если предварительно насыщать также электронный переход.

В электронно-ядерной системе амплитуда сигнала электронного спинового эха испытывает модуляцию как функция времени задержки между импульсами  $\tau$ . Частота модуляции сигнала равна расщеплению ядерных спиновых уровней. Немонотонный характер спада интенсивности сигнала эха связан со сверхтонким взаимодействием между электронным и ядерным спинами [1]. В работе [2] показано, что наибольшая глубина модуляции достигается при выполнении так называемых условий дискретного насыщения. В квазистационарных ЭПР экспериментах при выполнении упомянутого условия наблюдается явление дискретного насыщения линии поглощения СВЧ поля. Если прикладывается также импульс РЧ поля на ядерные переходы, то спектр дискретного насыщения возмущается, меняется глубина сателлитных дыр, имеет место радиочастотное дискретное насыщение (РЧДН). В нестационарной методике ЭПР регистрация РЧДН может и должна проявиться в изменении картины модуляции огибающей спада, интенсивности сигнала электронного спинового эха. Поэтому представляется интересным исследовать влияния насыщения ядерных переходов на вышеуказанные модуляции.

Рассмотрим электронно-ядерную спиновую систему с гамильтонианом<sup>1</sup>

$$\mathcal{H} = \omega_e S_z - \omega_I I_z + A S_z I_z + (B I^+ + B^* I^-) S_x, \quad (1)$$

$S_z$ ,  $I_z$  — проекции спина электрона и ядра на ось  $Z$ , которые совпадают с направлением внешнего стационарного магнитного поля  $H_0$ ;  $\omega_e = \gamma_e H_0$  и  $\omega_I = \gamma_I H_0$ ;  $\gamma_e$  и  $\gamma_I$  — гиромагнитные отношения для электрона и ядра соответственно;  $A$  и  $B$  — константы трех частей сверхтонкого взаимодействия, которые традиционно оставляются при рассмотрении явлений РЧДН в спиновой системе.

Матрицу плотности рассматриваемой четырехуровневой электронно-ядерной ( $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$ ) системы можно выразить с помощью трех независимых термодинамических параметров. В зависимости от конкретной задачи более удобным может быть различный набор этих переменных [3]. В данной ситуации запишем начальную матрицу плотности в виде

$$\rho = \exp \left\{ - \sum_M \beta_I^M H_I^M - \beta_e H_e \right\}, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Используется система единиц, в которой  $\hbar = k_B = 1$ .

где

$$H_s = \omega_s S_z,$$

$$H_I^M = -\omega_I^M I_z \left( \frac{1}{2} + 2MS_z \right),$$

$$\omega_I^M = \sqrt{(\omega_I - AM)^2 + \frac{|B|^2}{4}},$$

$$I_z^M = \frac{1}{\omega_I^M} \{ (\omega_I - AM) I_z - M(BI^+ + B^*I^-) \},$$

$\beta_I^M$  — обратная температура, характеризующая распределение населенностей на ядерных подуровнях с частотой перехода  $\omega_I^M$ , а  $\beta_s$  имеет смысл «усредненной» обратной зеемановской температуры электронных спинов.

Интенсивность двухимпульсного спинового эха, пропорциональная  $\nu(t)$ , при полном возбуждении спектра имеет вид

$$\begin{aligned} \nu(t) = e^{i\Delta(t-2\tau)} \{ & A' \exp\left(\frac{K^+ - K^-}{2} t\right) + B' \exp\left(i \frac{K^+ + K^-}{2} t\right) + \\ & + C' \exp\left[i \left(\frac{K^+}{2} t + \frac{K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] + D' \exp\left[i \left(\frac{K^+}{2} t - \frac{K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] + \\ & + A'' \exp\left(i \frac{K^+ - K^-}{2} (t-2\tau)\right) + B'' \exp\left(i \frac{K^+ + K^-}{2} (t-2\tau)\right) + \\ & + C'' \exp\left[i \left(\frac{K^+}{2} (t-2\tau) + \frac{K^-}{2} t\right)\right] + D'' \exp\left[i \frac{K^+}{2} (t-2\tau) - \frac{K^-}{2} t\right] + \\ & + A''' \exp\left[-i \left(\frac{K^+ - K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] + B''' \exp\left[-i \left(\frac{K^+ + K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] + \\ & + C''' \exp\left[-i \left(\frac{K^+}{2} (t-2\tau) + \frac{K^-}{2} t\right)\right] + D''' \exp\left[-i \left(\frac{K^+}{2} (t-2\tau) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{K^-}{2} t\right)\right] + A^{IV} \exp\left[-i \left(\frac{K^+ - K^-}{2} t\right)\right] + B^{IV} \exp\left[-i \left(\frac{K^+ + K^-}{2} t\right)\right] + \\ & + C^{IV} \exp\left[-i \left(\frac{K^+}{2} t + \frac{K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] + D^{IV} \exp\left[-i \left(\frac{K^+}{2} t - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{K^-}{2} (t-2\tau)\right)\right] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$A^j = A_1^j \rho_{++}^* + A_2^j \rho_{+-}^* + A_3^j \rho_{-+}^* + A_4^j \rho_{--}^*,$$

$$B^j = B_1^j \rho_{++}^* + B_2^j \rho_{+-}^* + B_3^j \rho_{-+}^* + B_4^j \rho_{--}^*,$$

$$C^j = C_1^j \rho_{++}^* + C_2^j \rho_{+-}^* + C_3^j \rho_{-+}^* + C_4^j \rho_{--}^*,$$

$$D^j = D_1^j \rho_{++}^* + D_2^j \rho_{+-}^* + D_3^j \rho_{-+}^* + D_4^j \rho_{--}^*, \quad \Delta = \omega_c - \omega,$$

$$A_j^i = A_j^i(\varphi_1^{\pm}, \varphi_2^{\pm}), \quad B_j^i = B_j^i(\varphi_1^{\pm}, \varphi_2^{\pm}), \quad C_j^i = C_j^i(\varphi_1^{\pm}, \varphi_2^{\pm}),$$

$$D_j^i = D_j^i(\varphi_1^{\pm}, \varphi_2^{\pm}) \quad j = 1, \dots, 4, \quad \cos \varphi_1^M = \frac{\omega_I - MA}{K_1^M},$$

$$\sin \varphi_1^M = \frac{|B|}{K_1^M}, \quad \cos \varphi_2^M = \frac{\omega_I + MA}{K_2^M}, \quad \sin \varphi_2^M = \frac{|B|}{K_2^M},$$

$$K_1^M = \omega_I^M = \left[ (AM - \omega_I)^2 \frac{|B|^2}{4} \right]^{1/2}, \quad K_2^M = \left[ (AM + \omega_I)^2 + \frac{|B|^2}{4} \right]^{1/2}.$$

Здесь значки + и - соответствуют  $M = \pm 1/2$ ;  $M$  и  $m$  - квантовые числа, соответствующие значениям проекций спина электрона и ядра соответственно. Матричные элементы матрицы плотности

$$\rho_{mm'}^* = \langle m | e^{-i\varphi_1^+ I_y} \rho e^{i\varphi_1^- I_y} | m' \rangle$$

имеют вид

$$\rho_{++}^* = -\frac{1}{2} \left[ \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) \cos \frac{\varphi_1^+}{2} + \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) \sin^2 \frac{\varphi_1^+}{2} - \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) \cos^2 \frac{\varphi_1^-}{2} - \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) \sin^2 \frac{\varphi_1^-}{2} \right],$$

$$\rho_{+-}^* = \rho_{-+}^* = \frac{1}{4} \left\{ \left[ \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) - \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) \right] \sin \varphi_1^+ + \left[ \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) - \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) \right] \sin \varphi_1^- \right\},$$

$$\rho_{--}^* = -\frac{1}{2} \left[ \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) \sin^2 \frac{\varphi_1^+}{2} + \exp \left( -\frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^+ \omega_I^+ \right) \cos^2 \frac{\varphi_1^+}{2} - \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s + \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) \sin^2 \frac{\varphi_1^-}{2} - \exp \left( \frac{1}{2} \beta_s \omega_s - \frac{1}{2} \beta_I^- \omega_I^- \right) \cos^2 \frac{\varphi_1^-}{2} \right]. \quad (4)$$

Для учета влияния воздействия РЧ поля на модуляции электронного спинового эха в отличие от работы [1] в данном случае в матрице плотности не отбрасывается ядерная зеемановская часть.

Как видно из (3) и (4), глубина модуляции огибающей сигнала электронного эха зависит от  $\beta_I^M$ . Поэтому при насыщении соответствующего ядерного перехода с частотой  $\omega = \omega_I^+$  или  $\omega = \omega_I^-$   $\beta_I^+ \rightarrow 0$  или  $\beta_I^- \rightarrow 0$ , что приводит к изменению глубины наблюдаемых модуляций интенсивности сигнала эха как функции  $\tau$ . В условиях теплового равновесия  $\beta_I^+ \omega_I^+ = \beta_I^- \omega_I^-$  и много меньше  $\beta_s \omega_s = \beta_I \omega_s$ . Поэтому вышеуказанное изменение глубины модуляции сигнала электронного эха может быть трудно регистрируемым. В таком случае необходимо создать предварительно увеличенную неравновесную разность населенностей на ядерных переходах с частотой  $\omega_I^+$ , например, путем насыщения разрешенного или запрещенного ЭПР перехода и затем проводить эксперимент по регистрации воздействия РЧ поля.

### Список литературы

- [1] Rowan L. G., Hahn E. L., Mims W. B. // Phys. Rev. 1965. V. 137A. P. 61—71.
- [2] Abesadze T. Sh., Ingman L. P., Puhkinen M. // Preprint of University of Turku FTL-R82. 1985.
- [3] Фокина Н. П. // Автореф. канд. дис. Тбилиси, 1976.

Тбилисский государственный университет

Поступило в Редакцию  
6 июля 1992 г.

---