

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА НАСЫЩЕНИЯ СПЕКТРА ЭПР С УЧЕТОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ С ГАУССОВСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РЕЗОНАНСНЫХ ЧАСТОТ СПИНОВ

*К. М. Салихов, И. Т. Хайрулдинов**

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского —
обособленное структурное подразделение Казанского научного центра Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 10 октября 2018 г.,
после переработки 10 октября 2018 г.
Принята к публикации 8 ноября 2018 г.

Проведен анализ эффекта насыщения спектра ЭПР для модельной ситуации, когда набор резонансных частот спиновых пакетов описывается гауссовским распределением и когда имеет место спектральная диффузия, которая представляет собой случайный процесс без корреляции. Получена форма спектра при произвольных значениях магнитно-резонансных параметров: времени релаксации продольной и поперечной компонент вектора намагниченности системы, скорости спектральной диффузии, дисперсии гауссовского распределения резонансных частот, магнитной индукции СВЧ-поля. Найдено аналитическое выражение для кривой насыщения спектра ЭПР. Для оптимального случая, когда частота СВЧ-поля совпадает со средней для гауссовского распределения резонансных частот, проведен детальный анализ зависимости кривой насыщения спектра от параметров спиновой системы. Найдено значение индукции СВЧ-поля, при которой достигается максимум кривой насыщения, для произвольных значений времени парамагнитной релаксации, скорости спектральной диффузии и дисперсии гауссовского распределения частот спинов. Сформулирован алгоритм нахождения времени спин-решеточной релаксации с использованием измеренной в эксперименте величины индукции СВЧ-поля, при которой кривая насыщения проходит через максимум. Отметим, что численные расчеты проведены для параметров, которые являются типичными для ЭПР-спектроскопии. Общее аналитическое выражение для формы спектра в условиях насыщения и качественные выводы о влиянии спектральной диффузии на эффект насыщения стационарных спектров, полученные в этой работе, могут найти применение и в других областях спектроскопии.

DOI: 10.1134/S0044451019050043

отклика спектр ЭПР не содержит информации о спин-решеточной релаксации.

1. ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Обычно ЭПР-спектры регистрируют в достаточно слабых СВЧ-полях, в которых наблюдается линейный отклик системы на действие СВЧ-поля. В этой ситуации спиновая система не «перегревается» за счет поглощения СВЧ-квантов, так как спин-решеточная релаксация успевает поддерживать термодинамическое равновесие спиновой системы с термостатом (решеткой). В этой области линейного

С ростом амплитуды СВЧ-поля скорость «нагрева» спиновой системы возрастает и она может стать больше скорости отвода энергии от спиновой системы в решетку, которая пропорциональна $1/T_1$ (T_1 — время спин-решеточной релаксации). В этой ситуации отвод энергии спиновой системы в решетку становится лимитирующей стадией процесса стационарного поглощения энергии СВЧ-поля. Эффект насыщения проявляется в форме спектров ЭПР. Поэтому из анализа спектров ЭПР в условиях насыщения можно, в принципе, определять время спин-решеточной релаксации.

* E-mail: semak-olic@mail.ru

Наиболее подробно эффект насыщения описан для спектра, который состоит из одной однородно-уширенной линии [1, 2]. Примером может служить спектр ЭПР в условиях обменного сужения спектра [3–6]. Для однородно-уширенной линии форма наблюдаемого спектра поглощения сигнала магнитного резонанса находится из решения уравнений Блоха и дается формулой ([2], уравнение (III.15)), которая описывает как линейный отклик системы, так и эффект насыщения:

$$I(\omega) = M_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \quad (1)$$

Здесь T_1 и T_2 — времена релаксации соответственно продольной (спин-решеточной) и поперечной компонент намагниченности спинов, ω_0 — резонансная частота спинов, ω — частота СВЧ-поля, $\omega_1 = \gamma B_1$ — частота Раби спинов в СВЧ-поле с амплитудой B_1 , γ — гиромагнитное отношение для электронов, M_0 — равновесная намагниченность системы. В этой ситуации при всех значениях B_1 спектр имеет лоренцеву форму с полушириной на половине высоты, равной

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \quad (2)$$

Отсюда видно, что с ростом B_1 наблюдаемый спектр уширяется.

Важным параметром для эффекта насыщения является интегральная интенсивность спектра (1):

$$I_0 = M_0 \frac{\pi\omega_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}. \quad (3)$$

Наибольшая амплитуда сигнала (1) достигается при точном резонансе, $\omega = \omega_0$, и с ростом B_1 она изменяется как

$$I(\omega_0 = \omega) \equiv I_{max} = M_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \quad (4)$$

Интенсивность сигнала ЭПР с ростом амплитуды СВЧ-поля ведет себя характерным образом: линейно растет при малых B_1 , а при больших B_1 убывает как $1/B_1$ (1), (4), при этом интегральная интенсивность выходит на плато: $I_0 = M_0 \pi / \sqrt{T_1 T_2}$.

Интенсивность спектра и интегральная интенсивность непосредственно отражают физический эффект насыщения. Поэтому зависимости интегральной интенсивности (3) спектра ЭПР или интенсивности ЭПР-сигнала от B_1 (или ω_1) при фиксированной частоте СВЧ-поля (1), (4) называют кривыми насыщения. Можно ввести фактор насыщения при резонансной накачке спинов ($\omega_0 = \omega$):

$$\frac{I_{lin}(\omega) - I(\omega)}{I_{lin}(\omega)} = \frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \quad (5)$$

Аналогичный параметр насыщения $(M_0 - M_z)/M_0$ был введен ранее [7]. Здесь M_z — намагниченность вдоль направления постоянного магнитного поля в эксперименте по стационарному насыщению при резонансной накачке спинов ($\omega_0 = \omega$). Для рассматриваемой модели одиночной однородно-уширенной линии имеем

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2},$$

что совпадает с выражением (5).

Таким образом, эффект насыщения дает несколько возможностей для определения времен парамагнитной релаксации T_1 и T_2 . Можно измерить полуширину спектра на половине высоты при нескольких значениях B_1 (см. соотношение (2)). Таким путем можно легко найти не только T_2 , но и T_1 , если в эксперименте известны значения ω_1 . Максимальная амплитуда I_{max} наблюдаемого ЭПР-сигнала в условиях насыщения в два раза меньше того значения, которое можно ожидать в случае, если выполняется условие линейного отклика при всех B_1

$$I_{max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0. \quad (6)$$

Отметим, что, используя экспериментальные данные в условиях насыщения спектра и уравнение (6), можно найти времена релаксации T_2 и T_1 , причем для этого не надо знать мощность СВЧ-поля. Как будет видно ниже, в реальных системах для определения магнитно-резонансных характеристик из анализа спектров в условиях насыщения необходимо знать индукцию СВЧ-поля. Величину T_2 обычно находят из анализа спектра в области линейного отклика. Как показывают приведенные результаты, из анализа эффекта насыщения можно найти как T_2 , так и T_1 . Такая возможность определения T_1 была детально обсуждена и реализована для ядерных спинов в работе [1].

Выше были суммированы известные результаты по анализу эффекта насыщения для одной однородно-уширенной линии, так как эти результаты служат полезными подсказками при анализе насыщения спектров в более сложных ситуациях.

В реальных системах анализ эффекта насыщения является более сложной задачей, так как спектры обычно имеют неоднородное уширение, которое нередко намного больше однородной ширины резонансов. В ЭПР-спектроскопии неоднородное уширение может создаваться, например, анизотропией

g -тензора, сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами, расщеплением спектров в нулевом магнитном поле за счет спин-спинового взаимодействия в частицах с двумя или более неспаренными электронами (так называемое расщепление спектров ЭПР в нулевом магнитном поле), пространственной неоднородностью постоянного магнитного поля B_0 .

Применительно к ЭПР-спектроскопии проявление эффекта насыщения спектров при наличии неоднородного уширения экспериментально наблюдалось при изучении F -центров в кристаллах KCl [8]. Оказалось, что амплитуда наблюдаемого в ЭПР-эксперименте сигнала в условиях насыщения с ростом B_1 не убывает, как это ожидается из (1), (3) для однородной линии, а выходит практически на плато [8]. Для объяснения полученных в эксперименте результатов в работе [8] была предложена модель, которую называют T_1 - T_2 -моделью Портиса. Согласно этой модели, спектр представляется как набор однородно-уширенных линий подансамблей спинов с одинаковыми резонансными частотами ω_0 (названными спиновыми пакетами [8]). Форма спектра спинового пакета дается уравнением (1). Предполагается, что нет взаимодействия между спинами, принадлежащими разным спиновым пакетам, и что нет процессов спектральной диффузии, которые могли бы переносить спиновое возбуждение и спиновую когерентность из одного спинового пакета в другой. Набор резонансных частот спиновых пакетов дает неоднородное уширение спектра. В случае F -центров в кристаллах KCl неоднородное уширение спектра ЭПР вызвано сверхтонким взаимодействием F -центров с магнитными ядрами. Пусть неоднородное уширение описывается функцией $h(\omega_0)$. В рамках этой модели форма наблюдаемого спектра поглощения сигнала магнитного резонанса вместо уравнения (1) дается формулой [8]

$$I(\omega) = M_0 \omega_1 T_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h(\omega_0) d\omega_0}{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \quad (7)$$

В работе [8] рассмотрен случай, когда неоднородная ширина $\Delta\Omega$ очень велика по сравнению с шириной линии $1/T_2$ спинового пакета, т. е. рассмотрен случай $\Delta\Omega T_2 \gg 1$. В этом случае из выражения (7) можно получить, что кривая насыщения амплитуды сигнала стремится к следующей зависимости:

$$I(\omega) \sim \frac{\omega_1}{\Delta\Omega \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}, \quad (8)$$

согласно которой амплитуда наблюдаемого сигнала в условиях насыщения выходит на плато, что и наблюдалось в эксперименте [8]. С помощью выражения (8) в работе [8] была определена величина $\sqrt{T_1 T_2}$.

Интересно отметить, что в этом случае амплитуда спектра, измеренная на частоте одного из спиновых пакетов внутри контура неоднородного распределения частот, насыщается аналогично интегральной интенсивности единичного спинового пакета (ср. формулы (3) и (6)). Это совершенно не случайно, этого следует ожидать. Действительно, в модели с широким распределением резонансных частот спиновых пакетов при заданной частоте СВЧ-поля в наблюдаемый сигнал ЭПР одновременно вносят вклады как резонансные, так и нерезонансные спиновые пакеты, их вклады суммируются. Аккумулированный вклад всех спиновых пакетов должен точно совпасть с интегральной интенсивностью спектра единственного спинового пакета, если статистические веса спиновых пакетов практически совпадают.

Если неоднородное уширение описывается гауссовским распределением с дисперсией σ [9],

$$h_g(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\omega_0 - \omega_{00})^2}{2\sigma}\right), \quad (9)$$

где ω_{00} — средняя частота гауссовского распределения, то выражение (7) можно переписать в виде

$$I(\omega) = M_0 \frac{\pi\omega_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} I_V(\omega). \quad (10)$$

Здесь $I_V(\omega)$ — фойгтовская функция распределения [10], которая является сверткой нормированных на единицу гауссовского распределения (9) и лоренцевского распределения

$$f_L(\omega) = \frac{T_2'/\pi}{1 + [T_2'(\omega - \omega_0)]^2}, \quad T_2' = \frac{T_2}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}. \quad (11)$$

Для фойгтовской формы спектра в теории линейного отклика в работе [10] получены очень полезные отношения ее ширины к ширинам гауссовского и лоренцевского распределений. С использованием перенормировки параметра лоренцевского распределения по формуле (11), это отношение можно обобщить и на ситуацию насыщения спектра.

Обобщая на произвольные значения амплитуды СВЧ-поля результат работы [10], ширину фойгтовского распределения, которая рассчитывается как расстояние между значениями резонансной частоты в точках максимального наклона кривой спектра, мы можем записать в виде

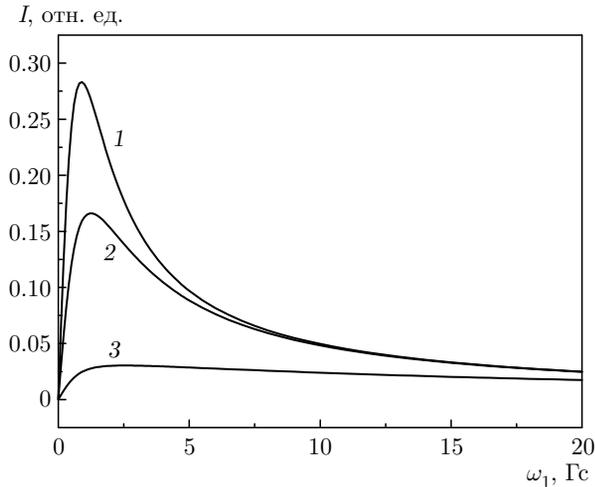


Рис. 1. Кривые насыщения амплитуды сигнала поглощения в зависимости от ω_1 при резонансной накачке спинов в центре гауссовского распределения частот. Приведены кривые насыщения для трех значений отношения неоднородной ширины к ширине спинового пакета, которое можно характеризовать параметром $\sigma^{1/2}T_2 = 1$ (кривая 1), 10 (2), 100 (3). В расчетах предполагалось, что $T_1 = 3T_2$, $1/T_2 = 0.3$ Гс

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{pp} &= \sqrt{4\sigma + \frac{1}{3T_2^2} + \frac{1}{\sqrt{3}T_2'}} = \\ &= \sqrt{4\sigma + \frac{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}{3T_2^2} + \frac{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}{\sqrt{3}T_2}}. \quad (12) \end{aligned}$$

В условиях насыщения, когда параметр насыщения $q = \omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$, ширина (12) фойгтовского распределения равна

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{pp} &\approx c_0 + c_1\omega_1 + c_2\omega_1^2, \quad c_0 = 2\sqrt{\sigma}, \\ c_1 &= \sqrt{\frac{T_1}{3T_2}}, \quad c_2 = \frac{T_1}{12T_2\sqrt{\sigma}} = \frac{c_1^2}{4\sqrt{\sigma}}. \quad (13) \end{aligned}$$

Эти соотношения могут быть использованы для определения магнитно-резонансных параметров σ , T_1 и T_2 из экспериментальных зависимостей ширины спектра от частоты Раби. Для этого необходимо знать величину СВЧ-поля в эксперименте.

Существенное развитие T_1 - T_2 -модели Портгиса [8] было предложено в работе [9], в которой было изучено поведение формы спектра при насыщении для произвольной ширины гауссовского распределения частот спинов. Были рассчитаны спектры для разных соотношений между неоднородной шириной и шириной спинового пакета и для разных значений амплитуды СВЧ-поля. Для иллюстрации на рис. 1 приведены рассчитанные по формуле (10) зависимо-

сти амплитуды ЭПР-сигнала при наблюдении резонанса в центре спектра от частоты Раби, которая характеризует амплитуду СВЧ-поля¹⁾.

На рис. 1 видно, что по мере роста неоднородной ширины спектра спад сигнала в условиях насыщения становится более пологим, и с ростом $\sigma^{1/2}T_2$ зависимость сигнала от амплитуды СВЧ-поля выходит практически на плато. Именно такую зависимость наблюдали в работах [8, 9]. Отметим, что, согласно кривым на рис. 1, для T_1 - T_2 -модели величина ω_{1max} , при которой сигнал поглощения достигает максимума, медленно увеличивается с ростом отношения неоднородной ширины к ширине спинового пакета.

Приведенные результаты показывают, что эффект насыщения спектров ЭПР довольно детально исследован для двух ситуаций: для одиночной однородно-уширенной линии (спинового пакета) и для T_1 - T_2 -модели Портгиса [8, 9] ансамбля независимых спиновых пакетов с гауссовым распределением резонансных частот спиновых пакетов. Для этих ситуаций предложены алгоритмы нахождения магнитно-резонансных параметров T_1 , T_2 .

В реальных системах предположение о независимых спиновых пакетах, которое лежит в основе T_1 - T_2 -модели [8, 9], нередко не выполняется [1, 3-6, 11]. Действительно, например, спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие и обменное взаимодействие между парамагнитными частицами приводят к переносу спинового возбуждения между спиновыми пакетами с разными резонансными частотами [3-6]. В этом случае эффект насыщения зависит не только от скорости передачи энергии СВЧ-поля спиновой системе и скорости спин-решеточной релаксации спинов. Важную роль играют также скорости переноса энергии спинового возбуждения и переноса спиновой когерентности между разными спиновыми пакетами. В работе [11] было предложено перераспределение спинового возбуждения между всеми спинами (по всему неоднородно-уширенному спектру) называть кросс-релаксацией. Кросс-релаксация может быть индуцирована, например, спектральной диффузией. Примером спектральной диффузии может служить случайное изменение локального поля сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами из-за случайных взаимных флип-флоп-пе-

¹⁾ На всех рисунках и далее в тексте частоты, скорости релаксации $1/T_1$, $1/T_2$ и скорость спектральной диффузии V выражены в гауссах. Для перехода к единицам угловой частоты [с^{-1}] величины в гауссах надо умножить на гиромагнитное отношение для электронов $\gamma = 1.76 \cdot 10^7$ ($\text{Гс} \cdot \text{с}$)⁻¹.

реворотов ядерных спинов, возникающих за счет диполь-дипольного взаимодействия между ядрами, т. е. за счет ядерной спиновой диффузии [12, 13].

В работе [14] для анализа эффекта насыщения ЭПР-спектров F -центров в NaCl, KCl рассматривается ситуация спектральной диффузии, которая описывается случайным процессом без корреляции: резонансная частота ω спинов изменяется внезапно; вероятность $P(\omega', \omega)$ внезапного изменения значения ω' на ω зависит только от частоты ω в конечном состоянии и равна стационарной вероятности распределения резонансных частот спинов с частотой ω , т. е. $P(\omega', \omega) = \varphi(\omega)$. Распределение резонансных частот в работе [14] предполагается гауссовским (9). Внезапные изменения частоты происходят со средней скоростью V . В случае F -центров [14] величина $1/V$ — среднее время жизни электрона на заданном узле решетки. При перескоке на соседний узел решетки электрон попадает в окружение магнитных ядер со случайными проекциями ядерных спинов. Показано [14], что благодаря спектральной диффузии кривая насыщения спектров ЭПР качественно напоминает кривую насыщения однородной линии (см. соотношения (1), (4)): кривая насыщения не выходит на плато с ростом ширины распределения резонансных частот спиновых пакетов, как в случае отсутствия спектральной диффузии (см. рисунки в следующем разделе этой статьи).

Отметим, что анализ эффекта насыщения спектров ЭПР с учетом спектральной диффузии в работе [14] проведен в рамках приближения, которое не учитывает некоторых принципиально важных проявлений спектральной диффузии. Например, не учитываются эффект сдвига резонансных частот, смешанная форма линий спиновых пакетов, эффект обменного сужения при большой скорости спектральной диффузии [3–6, 15–17]. Ниже мы еще вернемся к работе [14], однако рассмотренная в ней модель представляет интерес, так как может быть применена во многих случаях как в ЭПР-спектроскопии, так и в других областях спектроскопии.

Нередко ЭПР-спектр или отдельные разрешенные компоненты спектра органических свободных радикалов неоднородно уширены в результате сверхтонкого взаимодействия, и его можно аппроксимировать гауссовским распределением [18]. В качестве спинового зонда обычно используют нитроксильные радикалы. За счет сверхтонкого взаимодействия с ядрами азота спектр ЭПР имеет разрешенные компоненты, которые соответствуют разным значениям проекции ядерного спина азота. Каждая такая азотная компонента имеет

сверхтонкую структуру за счет взаимодействия с атомами водорода ^1H (или ^2H в дейтерированных радикалах). Неоднородное уширение каждой азотной компоненты нередко можно аппроксимировать гауссовским распределением резонансных частот. Бимолекулярные столкновения радикалов в разбавленных растворах и обменное взаимодействие при столкновениях индуцируют спектральную диффузию, которая описывается случайным некоррелированным процессом [3–6, 19].

Цель данной работы состоит в нахождении алгоритма определения времени T_1 спин-решеточной релаксации, скорости спектральной диффузии, а также времени T_2 необратимой релаксации когерентности спинов и параметров распределения резонансных частот спинов с помощью эффекта насыщения спектров ЭПР. Проведен детальный теоретический анализ проявления эффекта насыщения в спектре ЭПР с учетом спектральной диффузии, которая описывается случайным некоррелированным процессом. Получено общее выражение для формы спектра ЭПР. Проведен детальный анализ формы спектра ЭПР в условиях насыщения для систем, в которых неоднородное уширение задается гауссовским распределением.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Рассмотрим ансамбль частиц со спином $1/2$ в конденсированной среде. Распределение резонансных частот ω_0 спинов задается функцией $\varphi(\omega_0)$. Каждая частица характеризуется временами парамагнитной релаксации T_1 и T_2 . Разобьем ансамбль на подансамбли изохроматических спинов (спиновые пакеты). Введем среднее время жизни спина в заданном пакете, τ_0 , и предположим, что вероятность перескока $P(\omega'_0, \omega_0)$ из пакета с резонансной частотой спинов ω'_0 в другие пакеты зависит только от частоты в конечном пакете, $P(\omega'_0, \omega_0) = \varphi(\omega_0)$. Заданный таким образом случайный процесс называется случайным некоррелированным процессом [20]. С учетом этого процесса спектральной диффузии компоненты вектора намагниченности k -го спинового пакета удовлетворяют модифицированным уравнениям Блоха [19, 21]

$$\frac{\partial M_{kx}}{\partial t} = - \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0} \right) M_{kx} - (\omega_k - \omega) M_{ky} + \frac{\varphi_k}{\tau_0} M_x,$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial M_{ky}}{\partial t} &= (\omega_k - \omega)M_{kx} - \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0}\right)M_{ky} + \\
&\quad + \omega_1 M_{kz} + \frac{\varphi_k}{\tau_0} M_y, \\
\frac{\partial M_{kz}}{\partial t} &= -\omega_1 M_{ky} - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_0}\right)M_{kz} + \\
&\quad + \frac{\varphi_k}{\tau_0} M_z + \frac{\varphi_k}{T_1} M_0, \\
M_x &= \sum_k M_{kx}, \quad M_y = \sum_k M_{ky}, \\
M_z &= \sum_k M_{kz}.
\end{aligned} \tag{14}$$

В этих уравнениях ω_k и φ_k — соответственно резонансная частота и статистический вес спинов k -го спинового пакета, M_x , M_y , M_z — проекции суммарной намагниченности всех спиновых пакетов, ω — частота СВЧ-поля, ω_1 — частота Раби спинов в переменном магнитном поле. В стационарном ЭПР-эксперименте измеряемой величиной является M_y , ее можно найти, приравняв нулю производные по времени в выражениях (14) и решив полученную систему алгебраических уравнений.

Полагая производные по времени в (14) равными нулю, получаем

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0}\right)M_{kx} - (\omega_k - \omega)M_{ky} &= -\frac{\varphi_k}{\tau_0} M_x, \\
(\omega_k - \omega)M_{kx} - \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0}\right)M_{ky} + \omega_1 M_{kz} &= \\
&= -\frac{\varphi_k}{\tau_0} M_y, \\
-\omega_1 M_{ky} - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_0}\right)M_{kz} &= -\frac{\varphi_k}{\tau_0} M_z - \frac{\varphi_k}{T_1} M_0.
\end{aligned} \tag{15}$$

Резонансная частота ω_k спинов в этих уравнениях складывается из двух слагаемых. Первое — зеемановская частота прецессии спина в постоянном магнитном поле B_0 , обозначим ее ω_0 . Второе слагаемое дает разброс частот, например, за счет сверхтонкого взаимодействия со многими магнитными ядрами, обозначим его x_k или просто x , если это распределение можно считать непрерывным. Таким образом, $\omega_k \equiv \omega_0 + x_k$ (или $\omega_k \equiv \omega_0 + x$). Ниже конкретные расчеты проводим для ситуации, в которой разброс частот описывается гауссовским распределением (9).

Решая уравнения (15), компоненты намагниченности k -го спинового пакета выражаем через компоненты суммарного вектора намагниченности. Суммируя затем вклады всех спиновых пакетов, полу-

чаем систему уравнений для суммарных проекций намагниченности:

$$\begin{aligned}
M_x &= S_1 \{M_x V [(V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2]\} + \\
&\quad + S_2 [M_y V (V + W_0) + (M_z V + M_0 W_0) \omega_1], \\
M_y &= S_1 [M_y V (V + W_{00})(V + W_0) + \\
&\quad + (V + W_{00})(M_z V + M_0 W_0) \omega_1] - \\
&\quad - M_x V (V + W_0) S_2, \\
M_z &= S_1 M_z V (V + W_{00})^2 + S_3 M_z V + \\
&\quad + M_0 W_0 [S_1 (V + W_{00})^2 + S_3] - \\
&\quad - V \omega_1 [S_1 M_y (V + W_{00}) - S_2 M_x].
\end{aligned} \tag{16}$$

Здесь для удобства введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
W_0 &= \frac{1}{T_1}, \quad W_{00} = \frac{1}{T_2}, \quad V = \frac{1}{\tau_0}, \\
T_{1V} &= \frac{1}{V + W_0} \equiv \frac{T_1}{1 + VT_1} \equiv \frac{T_1 \tau_0}{T_1 + \tau_0}, \\
T_{2V} &= \frac{1}{V + W_{00}} \equiv \frac{T_2}{1 + VT_2} \equiv \frac{T_2 \tau_0}{T_2 + \tau_0}, \\
T &= \frac{T_{2V}}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_{1V} T_{2V}}}, \\
S_1(\omega - \omega_0) &= T_{1V} T^2 \sum_k \frac{\varphi_k}{\det k}, \\
S_2(\omega - \omega_0) &= T_{1V} T^2 \sum_k \frac{\varphi_k (\omega - \omega_k)}{\det k}, \\
S_3(\omega - \omega_0) &= T_{1V} T^2 \sum_k \frac{\varphi_k (\omega - \omega_k)^2}{\det k} = \\
&= T_{1V} \left(1 - \frac{S_1}{T_{1V} T^2}\right), \\
\det k &= 1 + (\omega - \omega_k)^2 T^2.
\end{aligned} \tag{17}$$

Следует отметить, что функции S_1 , S_2 , S_3 в (17) с точностью до постоянных множителей совпадают с зависимостями соответственно M_y , M_x , M_z от $\omega - \omega_0$ для некоторой воображаемой системы в условиях линейного отклика системы, когда величина B_1 мала и эффект насыщения не проявляется. В этой воображаемой системе спины имеют распределение частот φ_k , все спиновые пакеты имеют эффективное время $T_{2eff} = T$ и никак не связаны друг с другом, например, спектральной диффузией.

Таким образом, согласно соотношениям (16), (17) намагниченности при наличии спектральной диффузии выражаются через намагниченности воображаемой системы спинов, в которой не происходит спектральной диффузии, но время релаксации T_2 «перенормировано» с учетом спектральной диффузии и взаимодействия с СВЧ-полем. Надо подчеркнуть, что функции S_1 , S_2 , S_3 явно не зависят

от скорости спектральной диффузии V , хотя неявно V присутствует, так как эффективное время T зависит от V (17).

В уравнениях (17) для удобства введены эффективные времена релаксации T_{1V} , T_{2V} , T . Они напоминают времена реальных процессов в ситуации так называемой медленной спектральной диффузии, т. е. при достаточно малых значениях $V < |\omega_k - \omega_n|$ (см. выражения (15), (16)). В этом случае скорость релаксации поперечных проекций намагниченности равна [3–6, 15–17]

$$V_k = 1/T_2 + (1 - \varphi_k)V.$$

В этой области медленной спектральной диффузии при рассмотрении релаксации продольной компоненты намагниченности спинов k -го пакета все другие спины можно рассматривать как часть решетки, и поэтому можно ввести некоторую скорость «спин-решеточной» релаксации $1/T_1 + (1 - \varphi_k)V$ (см. уравнения (14), (15) для M_{kz}). Однако из теории линейного отклика известно [3–6, 15–17, 19], что эффект спектральной диффузии нельзя свести просто к переопределению времен парамагнитной релаксации, так как такой подход не позволяет описывать важные особенности трансформации спектра даже в случае медленной спектральной диффузии, к примеру, смешанную форму индивидуальных линий спектра, сдвиги резонансных частот [22]. И, конечно, такой подход не оставляет возможности объяснить эффект обменного сужения спектров.

Решая систему (17), находим суммарные проекции намагниченности:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{1}{\text{DET}} M_0 S_2 W_0 \omega_1, \\ M_y &= \frac{1}{\text{DET}} \{ M_0 W_0 \omega_1 [-S_2^2 V (V + W_0) + \\ &+ S_1 (V + W_{00}) (1 - S_1 V ((V + W_0) \times \\ &\quad \times (V + W_{00}) + \omega_1^2))] \}, \\ M_z &= \frac{M_0 W_0}{V} \left\{ -1 - \frac{1}{\text{DET}} [-1 + \right. \\ &+ S_1 V ((V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2) + \\ &+ V(V + W_0) [-S_2^2 V (V + W_0) + S_1 (V + W_{00}) \times \\ &\quad \times (1 - S_1 V ((V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2))] \} \}, \end{aligned} \quad (18)$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned} \text{DET} &= \{ -S_2^2 V^2 \omega_1^2 + [1 - V (S_3 + S_1 (V + W_{00})^2)] \times \\ &\quad \times [1 - S_1 V ((V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2)] - \\ &\quad - V [-S_2^2 V (V + W_0) + S_1 (V + W_{00}) \times \\ &\quad \times [1 - S_1 V ((V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2)]] \times \\ &\quad \times [W_0 - V [-1 + S_3 (V + W_0) + \\ &\quad + S_1 (V + W_{00}) ((V + W_0)(V + W_{00}) + \omega_1^2)]] \}. \end{aligned}$$

Выражение (18) для M_y описывает форму спектра ЭПР системы спинов, которые имеют времена парамагнитной релаксации T_1 , T_2 , распределение резонансных частот $\varphi(\omega_k) \equiv \varphi_k$. Отметим, что выражения (18) получены для модели спектральной диффузии, которую можно описать случайным некоррелированным процессом. Полученный результат позволяет анализировать эффект насыщения в зависимости от величины неоднородного уширения спектра, скорости спектральной диффузии, амплитуды СВЧ-поля и времен парамагнитной релаксации. Эти решения применимы для произвольного спектра резонансных частот. Они могут быть обобщены на случай, когда каждый спиновый пакет характеризуется своими значениями времен парамагнитной релаксации, T_{1k} и T_{2k} . Здесь мы предположили, что все спиновые пакеты имеют одинаковые времена релаксации T_1 и T_2 для упрощения формул, которые и так довольно громоздки.

В пределе малых переменных магнитных полей, т. е. в пределе линейного отклика, выражение для M_y в (18) переходит в результат, который был получен многократно в литературе [3–6, 15–17]. В пределе, когда скорость спектральной диффузии пренебрежимо мала, $T_1, T_2 \ll \tau_0$, формулы для компонент намагниченности (18) переходят в известные выражения, которые получаются из решения уравнений Блоха, когда все спины имеют одинаковые резонансные частоты ([4], см. уравнения (III.15)), или в уравнения, записанные в работах [8, 9], когда предполагается наличие распределения резонансных частот, но нет спектральной диффузии, $V = 0$.

В связи с эффектом насыщения спектров ЭПР рассматриваемая модель спектральной диффузии при гауссовском распределении резонансных частот была впервые, по-видимому, предложена и довольно подробно обсуждена в работе [14]. Понадобилось вновь вернуться к этой задаче, так как в [14] эта задача была решена при таких предположениях, которые трудно оправдать. Действительно, в работе [14] эффект насыщения анализировался на основе системы уравнений типа (16), в которых не учитывался перенос спиновой когерентности, вызванный спектральной диффузией. Вместо системы (15) ре-

шалась система уравнений

$$\begin{aligned} -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0}\right) M_{kx} - (\omega_k - \omega) M_{ky} &= 0, \\ (\omega_k - \omega) M_{kx} - \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_0}\right) M_{ky} + \omega_1 M_{kz} &= 0, \\ -\omega_1 M_{ky} - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_0}\right) M_{kz} &= -\frac{\varphi_k}{\tau_0} M_z - \frac{\varphi_k}{T_1} M_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Ниже будет приведено сравнение решений, полученных с использованием уравнений (15) и (19).

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАСЫЩЕНИЯ СПЕКТРА ДЛЯ СЛУЧАЯ ГАУССОВСКОГО НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ

Проявления неоднородного уширения спектра и спектральной диффузии зависят от конкретного распределения резонансных частот спинов. Рассмотрим гауссовское распределение частот. Для расчета формы спектра надо знать (см. обозначения (17))

$$\begin{aligned} S_{n+1}(\omega) &= T_1 V T^2 I_n, \\ I_n &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int (\omega - \omega_0 - x)^n \frac{\exp(-x^2/2\sigma)}{1 + (\omega - \omega_0 - x)^2 T^2} d\omega_0, \end{aligned} \quad (20)$$

$$n = 0, 1, 2.$$

В ЭПР-спектроскопии измеряется компонента M_y намагниченности. Используя выражения (17), (18), (20), можно рассчитать M_y .

Примеры результатов таких расчетов приведены на рис. 2, 3. Рисунок 2 демонстрирует изменения формы спектров в зависимости от скорости V спектральной диффузии при заданных значениях ω_1 . Рисунок 3 наглядно показывает, как проявляется эффект насыщения при заданном значении V .

На рис. 2а,б видно, что при малых значениях $\omega_1 = 0.026$ Гс и $\omega_1 = 0.051$ Гс реализуется линейный отклик системы, с ростом ω_1 амплитуда спектра растет линейно. С ростом скорости спектральной диффузии ширина спектра сначала растет (ср. кривые для $V = 0$ и $V = 1$ Гс), а когда скорость спектральной диффузии становится достаточно большой, $V > \sigma^{1/2}$ (см. рис. 2а,б при $V = 10$ Гс), проявляется хорошо известное явление обменного сужения спектра. При увеличении ω_1 (см. рис. 2в,г) проявляется уширение спектра за счет СВЧ-поля и наблюдается эффект насыщения. Действительно, при переходе от $\omega_1 = 0.48$ Гс к $\omega_1 = 1.5$ Гс интенсивность спектра не растет, а уменьшается примерно

в два раза, когда скорость спектральной диффузии $V = 10$ Гс, причем интенсивность спектра при $V = 10$ Гс уменьшается сильнее, чем для случаев $V = 0$ и $V = 1$ Гс. Это можно объяснить эффектом обменного сужения спектра при $V = 10$ Гс. В области обменного сужения спектральная диффузия уже не вносит заметного вклада в однородное уширение резонансных линий, как это имеет место в области медленной спектральной диффузии. В области обменного сужения спектр представляет собой однородно-уширенную лоренцевскую линию, для которой эффект насыщения подробно описан во Введении. Насыщение определяется параметром насыщения $q = \omega_1^2 T_1 T_2$. В условиях обменного сужения спектра, когда $V > \sigma^{1/2}$, эффективное время T_2 увеличивается, и поэтому уже при меньших значениях амплитуды СВЧ-поля (меньших ω_1) параметр насыщения достигает единицы.

Наглядно эффект насыщения иллюстрирует рис. 3 для случаев $V = 0$ (нет спектральной диффузии), $V = 1$ Гс ($V < \sigma^{1/2}$, медленная спектральная диффузия) и $V = 10$ Гс ($V > \sigma^{1/2}$, быстрая спектральная диффузия).

На рис. 3 видно, что во всех случаях с ростом амплитуды СВЧ-поля (частоты Раби ω_1) в спектре ЭПР проявляется эффект насыщения: в каждой точке спектра сигнал сначала линейно растет с ω_1 , но при дальнейшем увеличении ω_1 рост амплитуды спектра замедляется и затем она начинает уменьшаться. В принципе, сигнал поглощения может уменьшиться практически до нуля, и наступит частичное или даже полное просветление образца в полосе спектра. Наибольший эффект насыщения наблюдается для накачки в центре спектра, когда $\omega = \omega_0$. При всех значениях ω_1 крылья линии насыщаются меньше. С этим связан тот факт, что два спектра, полученные с разными значениями ω_1 , пересекаются при симметричных относительно центра спектра значениях частоты СВЧ-поля или две кривые касаются в центре спектра.

Эффект насыщения в случае $V = 0$ (рис. 3а) полностью соответствует T_1 - T_2 -модели Портиса ([8, 9], см. выражения (7)–(11) и рис. 1). В случае $V = 10$ Гс в результате обменного сужения спектр представляет собой однородно-уширенную лоренцевскую линию (рис. 3в), и поэтому эффект насыщения описывается уравнениями (1)–(9). В случае медленной спектральной диффузии (рис. 3б) в условиях насыщения ($\omega_1 > 0.48$ Гс) проявляется дополнительное уширение спектра по сравнению со случаем $V = 0$ (ср. спектры на рис. 3а и 3б). Уширение линий за счет переноса спиновой когерентности в

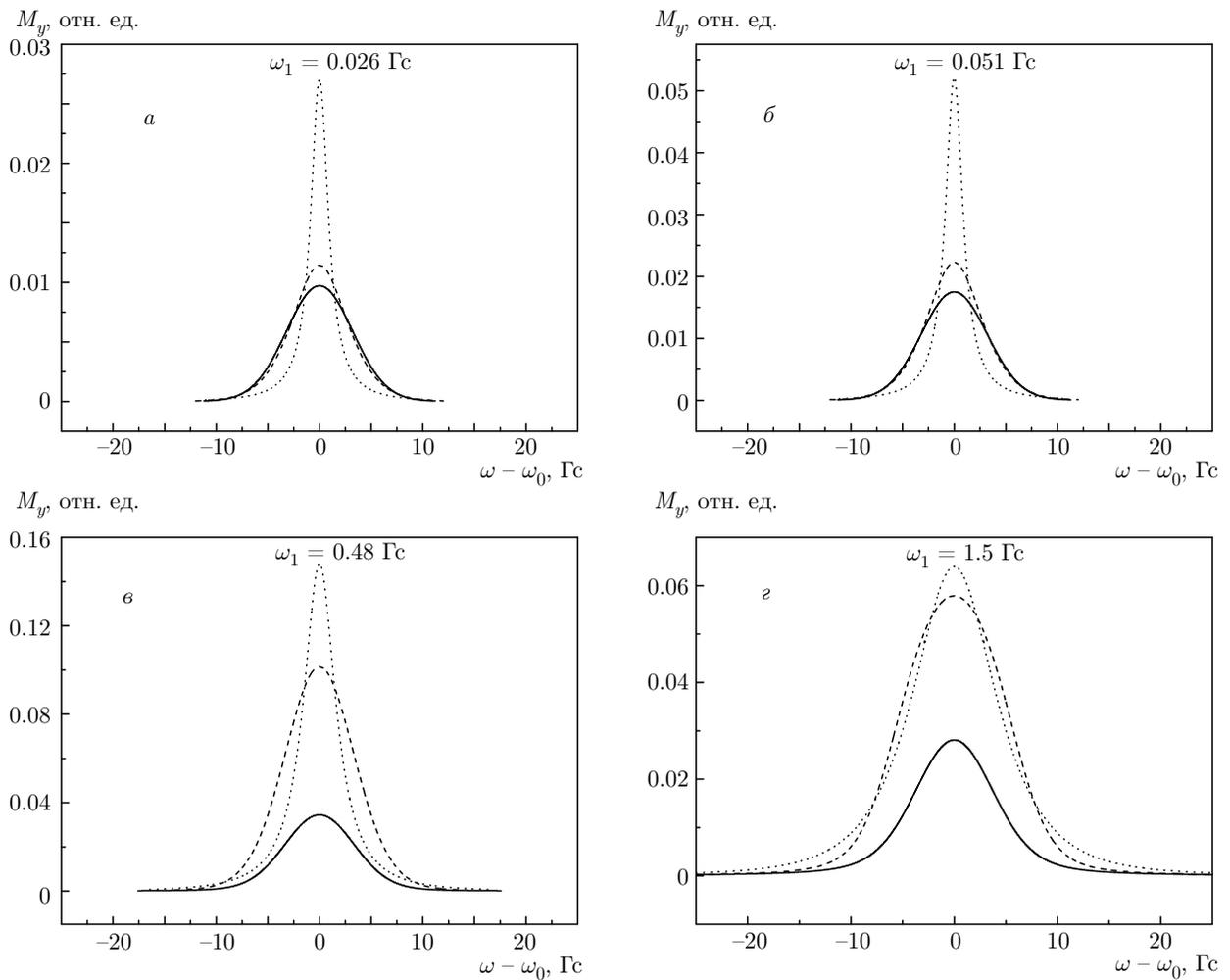


Рис. 2. Изменения формы спектра ЭПР при изменении скорости спектральной диффузии V и при различных значениях ω_1 : (сплошные кривые — $V = 0$, штриховые — $V = 1$ Гц, пунктирные — $V = 10$ Гц). Другие параметры расчета: $1/T_1 = 0.1$ Гц, $1/T_2 = 0.1$ Гц, $\sigma = 10$ Гц²

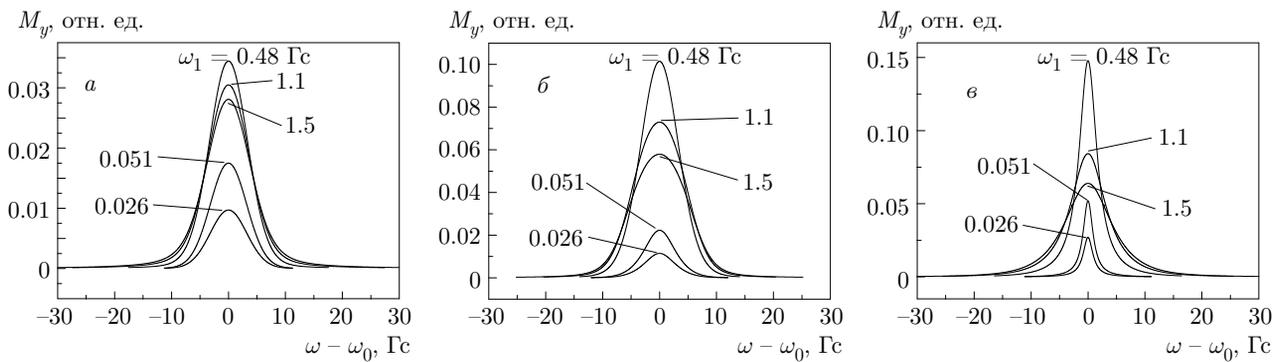


Рис. 3. Изменения формы спектра ЭПР при изменении амплитуды СВЧ-поля ω_1 ($1/T_1 = 0.1$ Гц, $1/T_2 = 0.1$ Гц, $\sigma = 10$ Гц²): а — $V = 0$; б — $V = 1$ Гц; в — $V = 10$ Гц

случае сравнительно медленной спектральной диффузии хорошо известно из исследований в области линейного отклика [5, 17, 18].

Для количественного анализа эффекта насыщения можно использовать зависимость амплитуды сигнала ЭПР от амплитуды СВЧ-поля в фиксированной точке спектра. Полученную зависимость назовем кривой насыщения амплитуды сигнала ЭПР. В случае гауссовского распределения частот данная кривая насыщения спектра дается решением M_y (18) при фиксированной частоте, но при разных значениях ω_1 . Например, в случае, когда частота СВЧ-поля совпадает с частотой в центре гауссовского распределения, т. е. при $\omega = \omega_0$, кривая насыщения амплитуды сигнала ЭПР дается для M_y (18), если подставить следующие значения S_{n+1} (17):

$$\begin{aligned} S_1 &= T_{1V}T^2S_{10}, \\ S_{10} &= \sqrt{\frac{\pi}{2\sigma T^2}} \exp\left(\frac{1}{2\sigma T^2}\right) \operatorname{Erfc}\left[\sqrt{\frac{1}{2\sigma T^2}}\right], \\ S_2 &= 0, \\ S_3 &= T_{1V}(1 - S_{10}), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\operatorname{Erfc}[x] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$$

— дополнительная функция ошибок.

Отметим, что S_{10} зависит только от одного параметра, а именно $(\sigma T^2)^{1/2}$. Этот параметр характеризует отношение ширины разброса резонансных частот, $\sigma^{1/2}$, к эффективному параметру ширины линий спектра. Величина $S_{10}(0) = 1$, с ростом $(\sigma T^2)^{1/2}$ функция S_{10} убывает до нуля, причем на начальном участке круто, а далее как $(\pi/2)^{1/2}/(\sigma^{1/2}T)$. Кривая насыщения спектра в значительной степени определяется поведением функции S_{10} .

Подставляя величины (21) в (18), получаем кривую насыщения линии спектра при $\omega = \omega_0$:

$$\begin{aligned} I_{sat} &\equiv M_y(\omega = \omega_0) = \\ &= \frac{M_0 S_{10} T_{2V} \omega_1}{1 + \omega_1^2 T_{1V} T_{2V} + V T_{2V} S_{10} (-1 + T_1 T_{1V} \omega_1^2)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Отметим, что выражение (22) справедливо для любого симметричного распределения резонансных частот. Но для каждого вида распределения будет своя функция S_{10} (21). Функция S_{10} явно не зависит от скорости V спектральной диффузии, зависит от V только неявно через T_{1V} , T_{2V} (см. соотношения (21)).

В рассматриваемом случае гауссовского распределения частот из выражения (22) можно в аналитическом виде найти некоторые полезные соотношения.

Для широких спектров с большими дисперсиями в первом приближении по степеням $1/(\sigma^{1/2}T)$ можно в знаменателе в (22) пренебречь слагаемым, содержащим S_{10} . При этом кривая насыщения спектра при $\omega = \omega_0$ дается выражением

$$M_y(\omega = \omega_0) \approx M_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\sigma}} \frac{\omega_1}{\sqrt{1 + T_{1V} T_{2V} \omega_1^2}}. \quad (23)$$

Отметим, что при $V = 0$ уравнение (23) переходит в результат, полученный в работах [8, 9]. Результат (23) является поучительным. Оказывается, что в пределах применимости (23) для широких распределений резонансных частот, когда $\sigma^{1/2} > V$, $1/T_1$, $1/T_2$, ω_1 , эффект насыщения при наличии спектральной диффузии можно описать, заменив в результатах теории эффекта насыщения без учета спектральной диффузии ($V = 0$ [8, 9]) времена парамагнитной релаксации T_1 и T_2 на эффективные времена соответственно T_{1V} и T_{2V} . Например, градуировочная кривая для зависимости ширины кривой насыщения от параметра $\sigma^{1/2}T_2$, найденной в работе [9], может использоваться как зависимость от $\sigma^{1/2}T_{2V}$. Аналогичным образом можно обобщить формулу (12) и рассчитывать ширину спектра по формуле

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{pp} &= \sqrt{4\sigma + \frac{1 + \omega_1^2 T_{1V} T_{2V}}{3T_{2V}^2}} + \\ &+ \frac{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_{1V} T_{2V}}}{\sqrt{3} T_{2V}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Однако надо иметь в виду, что уравнение (23) дает асимптотику кривой насыщения спектра при бесконечном неоднородном уширении, но не дает точного описания кривой насыщения при реальных масштабах неоднородного уширения спектра. Анализ точного решения (22) показывает, что даже без учета спектральной диффузии, т. е. в рамках T_1 - T_2 -модели Портиса [8], кривая насыщения спектра проходит через максимум и затем очень медленно спадает. А уравнение (23) не предсказывает этого спада. Чтобы качественно правильно описать поведение кривой насыщения спектра (22), надо в уравнение (23) добавить, по крайней мере, следующий член разложения в ряд по степеням малого параметра $1/(\sigma^{1/2}T_2)$. В результате получаем

$$I(\omega - \omega_0) \approx M_0 \left[\sqrt{\frac{\pi}{2\sigma}} \frac{\omega_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 V T_2 V}} - \frac{\omega_1}{\sigma T_2 V} - \frac{\pi \omega_1 V (-1 + T_1 T_1 V \omega_1^2)}{2\sigma (1 + T_1 V T_2 V \omega_1^2)} \right]. \quad (25)$$

В отличие от (23) кривая насыщения спектра явно зависит от скорости V спектральной диффузии.

При анализе эффекта насыщения одним из интересных параметров является амплитуда поля B_1 , при которой кривая насыщения достигает максимума. Чтобы найти теоретическое значение амплитуды СВЧ-поля (частоты Раби), надо найти производную M_y (22) по ω_1 , приравнять ее нулю и решить

$$\sigma = \frac{[2 - \pi T_2 V + T_1 V T_2 V (4 + 3\pi T_1 V + \pi T_2 V) \omega_1^2 + T_1^2 T_2^2 V (2 + \pi T_1 V) \omega_1^4]^2}{2\pi T_2^2 (1 + T_1 V T_2 V \omega_1^2)}. \quad (26)$$

Это уравнение легко решается в отсутствие спектральной диффузии. При $V = 0$ уравнение (26) дает (при условии $\sigma T_2^2 \gg 1$)

$$\sigma = \frac{2(1 + T_1 T_2 \omega_1^2)^3}{\pi T_2^2}, \quad (27)$$

$$\omega_{1max} \approx \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}} \sqrt[6]{\frac{\pi \sigma T_2^2}{2}}.$$

Отсюда видно, что величина ω_{1max} растет очень медленно с ростом дисперсии гауссовского распределения частот. Это согласуется с кривыми на рис. 1. Из анализа решения (22) мы также получили приближенную формулу для определения ω_{1max} для случая сравнительно небольшого неоднородно-уширения, когда $\sigma T_2^2 \lesssim 1$. В этой ситуации

$$\omega_{1max} \approx \frac{1 + \sigma T_2^2}{\sqrt{T_1 T_2}}. \quad (28)$$

Уравнение (26) при наличии спектральной диффузии сводится к кубическому уравнению для величины $\omega_1^2 T_1 V T^2$, если параметры системы позволяют оставить только слагаемые высших степеней по этому параметру в числителе и знаменателе в правой части (26). В результате получаем решение

$$\omega_{1max} \approx \frac{1}{\sqrt{T_1 V T_2 V}} \sqrt[6]{\frac{2\pi \sigma T_2^2 V}{(2 + \pi V T_1)^2}}, \quad (29)$$

которое при $V = 0$ переходит в (27). Интересно отметить, что при достаточно высокой скорости спектральной диффузии, когда $V T_1 > 1$, $V T_2 > 1$,

полученное уравнение. Мы провели такие расчеты для случая, когда неоднородная ширина много больше остальных параметров системы, т. е. при условии $\sigma^{1/2} \gg V$, $1/T_1$, $1/T_2$, ω_1 . Важно обратить внимание на то, что для гауссовского распределения для спектра в линейном отклике при $\sigma^{1/2} = V$ происходит коллапс неоднородно-уширенного спектра в однородно-уширенную лоренцевскую линию. Поэтому рассматриваемое приближение относится к ситуации, в которой еще не произошел коллапс. В этом случае кривую насыщения спектра можно аппроксимировать выражением (25). Приравняв нулю производную от (25) по ω_1 , получаем следующее уравнение для определения ω_{1max} :

$$\omega_{1max} \approx \sqrt[6]{\frac{2\sigma}{\pi}} \sqrt[3]{\frac{V}{T_1}}. \quad (30)$$

Мы провели численные расчеты кривых насыщения спектров для ряда параметров. Из этих кривых были найдены значения частоты Раби, которые соответствуют максимумам кривой насыщения при накачке в центре спектра. Результаты приведены в таблице. Там же приведены значения ω_{1max} , рассчитанные с помощью (29). Из таблицы следует, что приближенная формула (29) дает оценку ω_{1max} с точностью до 50% при выполнении условия $V/\sigma^{1/2} \ll 1$. Поэтому оценки ω_{1max} с помощью приведенных выше приближенных соотношений можно использовать как пробное значение при моделировании спектра с помощью точного решения (22) для получения правильного значения ω_{1max} .

Для иллюстрации на рис. 4 представлены кривые насыщения, рассчитанные с помощью точного решения (22), когда СВЧ-накачка осуществляется в центре спектра. Кривые насыщения сигнала ЭПР, представленные на рис. 4б, показывают, что амплитуда СВЧ-поля, при которой достигается максимум сигнала, увеличивается с ростом дисперсии гауссовского распределения. Это мы приписываем тому, что в этом случае уменьшается доля резонансных спинов, которые поглощают кванты СВЧ-поля. Поэтому для проявления эффекта насыщения приходится повышать как СВЧ-мощность, так и число поглощаемых квантов.

Влияние скорости спектральной диффузии на эффект насыщения может быть связано с влиянием спектральной диффузии как на стадию поглощения квантов резонансными спинами за счет однородного уширения спиновых уровней, так и на стадию передачи энергии спинов в решетку за счет подключения большего количества нерезонансных спинов в передачу энергии возбуждения спинов в решетку. Поэтому влияние спектральной диффузии на эффект насыщения спектра оказывается более сложным. Для любого заданного значения дисперсии частот при малых значениях V с ростом V растет амплитуда СВЧ-поля, при которой наблюдаемый сигнал ЭПР имеет наибольшее значение. При больших значениях V картина меняется: в этой области значений V повышение скорости спектральной диффузии вызывает уменьшение амплитуды СВЧ-поля (частоты Раби), при которой кривая насыщения достигает максимума.

Можно отметить, что приближенная оценка (29) зависимости ω_{1max} от σ и V качественно правильно отражает результаты точных расчетов, если $V < \sigma^{1/2}$.

При интерпретации немонотонной зависимости $\omega_{1max}(V)$ надо иметь в виду, что спектральная диффузия вызывает коллапс неоднородно-уширенного спектра в одну однородно-уширенную линию. Грубо говоря, с ростом скорости спектральной диффузии ситуация в спиновой системе изменяется от T_1 - T_2 -модели Портиса [2] к модели одной однородно-уширенной лоренцевской линии [1], эффект насыщения для которых был довольно подробно описан во Введении. Поэтому можно было ожидать, что эффект насыщения должен по-разному проявляться в ситуации медленной спектральной диффузии и в случае обменного сужения спектра.

В предельном случае медленной спектральной диффузии перенос спинового возбуждения от спинов, которые непосредственно поглощают энергию СВЧ-поля, к остальным спинам может быть «узким горлом» всего процесса. Чем уже это горло, т. е. чем меньше скорость V переноса возбуждения, тем меньше амплитуда СВЧ-поля, которая приводит к эффекту насыщения спектра. В другом предельном случае быстрой спектральной диффузии проявляется эффект обменного сужения спектра. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению ω_{1max} с ростом V .

Противоположный характер зависимости ω_{1max} от скорости спектральной диффузии мы связали с тем, что в области медленного обмена спектр сохраняет некоторое неоднородное уширение, в то вре-

мя как в области обменного сужения (при быстрой спектральной диффузии) весь спектр превращается в однородно-уширенную линию. Однако для гауссовского контура переход от одного качества к другому при точно заданной скорости спектральной диффузии $V = \sigma^{1/2}$ не происходит резко. Центр спектра сужается быстрее крыльев, поэтому полный коллапс спектра происходит в некотором интервале скоростей спектральной диффузии, переход происходит плавно. Это хорошо видно на рис. 4а: максимумы кривых насыщения образуют «горный хребет», который представляет дугу.

Чтобы лучше представить себе «структуру» спектра в этом переходном режиме, мы рассмотрели следующий пример. Пусть дисперсия гауссовского распределения равна $\sigma = 10 \text{ Гс}^2$. Для такого спектра в случае линейного отклика, когда эффект насыщения не проявляется заметно, коллапс неоднородно-уширенного спектра в однородно-уширенную линию ожидается при условии $\sigma^{1/2} = V$. В рассматриваемом примере это дает $V = 3.16 \text{ Гс}$. Мы взяли несколько значений $V > 3.16 \text{ Гс}$ и решили проверить, описываются ли спектры лоренцевой функцией. Спектры были рассчитаны и сравнены с лоренцевой кривой для двух значений, $\omega_1 = 0.0001 \text{ Гс}$ (ситуация линейного отклика) и $\omega_1 = 1 \text{ Гс}$ (проявляется эффект насыщения).

На рис. 5а видно, что при $V = 3.5 \text{ Гс}$ для обоих значений ω_1 спектр не описывается лоренцевой функцией даже в случае, когда в условиях линейного отклика ожидается эффект обменного сужения и, соответственно, лоренцева форма линии. Для $V = 10 \text{ Гс}$ (рис. 5б) спектр в линейном отклике уже очень хорошо описывается лоренцевой функцией, но спектр, рассчитанный для $\omega_1 = 1 \text{ Гс}$ все еще не имеет лоренцевой формы, хотя скорость спектральной диффузии в этом случае в 3 раза превышает скорость, при которой происходит коллапс спектра. При $V = 1000 \text{ Гс}$ (рис. 5в) и для $\omega_1 = 1 \text{ Гс}$ наблюдается лоренцевская линия. Отсюда следует, что в условиях насыщения спектра переход от неоднородно-уширенного спектра к однородной лоренцевской линии занимает определенный интервал значений скорости спектральной диффузии.

Приведенные расчеты подтверждают, что в условиях насыщения спектра эффект обменного сужения спектра наступает при более высоких скоростях спектральной диффузии, чем в условиях линейного отклика системы. Отметим, что аналогичное наблюдение недавно было сделано при теоретическом анализе проявления спектральной диффузии в эф-

Таблица. Положения пика кривой насыщения спектра ЭПР, найденные непосредственно из спектра и из выражения (29) при разных значениях σ [Гц²] и V [Гц]

| | $\omega_{1max}, \text{Гц}$ | | | | | | | | |
|--------|----------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| | $V = 0, \sigma = 10$ | $V = 0, \sigma = 100$ | $V = 0, \sigma = 1000$ | $V = 1, \sigma = 10$ | $V = 1, \sigma = 100$ | $V = 1, \sigma = 1000$ | $V = 10, \sigma = 10$ | $V = 10, \sigma = 100$ | $V = 10, \sigma = 1000$ |
| Спектр | 0.34 | 0.5 | 0.73 | 0.46 | 0.8 | 1.29 | 0.31 | 0.73 | 1.47 |
| (29) | 0.34 | 0.5 | 0.73 | 0.65 | 0.96 | 1.42 | 1.36 | 2.0 | 2.94 |

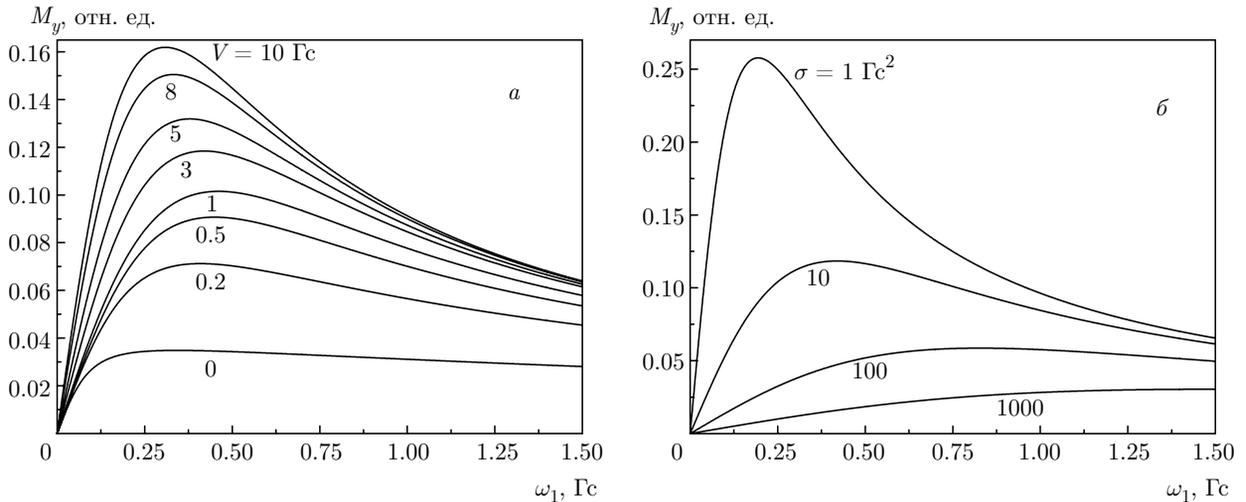


Рис. 4. Кривые насыщения амплитуды сигнала ЭПР для разных значений спектральной диффузии V при $1/T_2 = 0.1 \text{ Гс}$, $1/T_1 = 0.1 \text{ Гс}$ и $\sigma = 10 \text{ Гс}^2$ (а) и для разных значений дисперсии σ при заданном значении $V = 3 \text{ Гс}$ (б)

факте насыщения для модели с двумя резонансными частотами [22].

Хорошим показателем эффекта насыщения может служить уменьшение интегральной интенсивности всего спектра ЭПР. На рис. 6 приведены кривые насыщения интегральной интенсивности спектра ЭПР, рассчитанные для различных значений дисперсии гауссовского распределения и скорости спектральной диффузии путем численного интегрирования выражения (18) для M_y .

Кривые насыщения, приведенные на рис. 6, подтверждают, что при заданной скорости спектральной диффузии с ростом дисперсии распределения резонансных частот увеличивается величина ω_{1max} СВЧ-поля, при которой проявляется эффект насыщения. Но рис. 6 демонстрирует, что при заданной дисперсии частота ω_{1max} зависит от скорости V спектральной диффузии не монотонно. В случае сравнительно медленной спектральной диффузии, $V < \sigma^{1/2}$, величина ω_{1max} растет с ростом V (см., например, рис. 6б).

При быстрой спектральной диффузии, когда ожидается коллапс спектра в одну однородно- уширенную линию, значение ω_{1max} уменьшается с ростом V (см. рис. 6г,д,е для $V = 5, 10 \text{ Гс}$). Выше отмечалось, что в отсутствие спектральной диффузии кривая насыщения ЭПР-сигнала на частоте $\omega = \omega_0$ является, по существу, кривой насыщения интегральной интенсивности только одного из спиновых пакетов. Поэтому интересно сравнить кривые насыщения интегральной интенсивности с кривыми насыщения (23), когда в системе есть спектральная диффузия, $V \neq 0$. Для этого были проведены расчеты, результаты которых приведены на рис. 7. Видно, что кривые насыщения, описывающие разные данные, качественно согласуются друг с другом. Но есть и различия. Кривые насыщения $M_y(\omega_0)$, рассчитанные с помощью выражения (23), достигают максимума раньше, чем кривые насыщения $\text{Int } M_y$ интегральной интенсивности всего спектра.

Таким образом, решения (18), (23) дают полное описание эффекта насыщения спектра. С их помощью можно численно моделировать спектры и под-

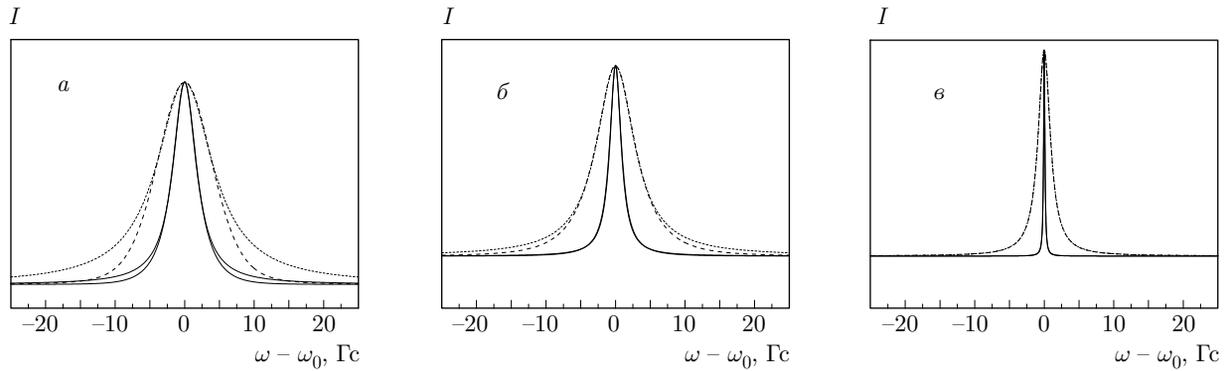


Рис. 5. Форма спектров при $\omega_1 = 0.0001$ Гс (сплошные жирные линии) и $\omega_1 = 1$ Гс (штриховые линии) в сравнении с лоренцевскими линиями, для которых ширина на полувысоте совпадает с шириной на полувысоте модельных линий спектра (тонкие сплошные линии при $\omega = 0.0001$ Гс и пунктирные линии при $\omega = 1$ Гс). Все линии нормированы на одну амплитуду в максимуме; $1/T_2 = 1/T_1 = 0.1$ Гс, $\sigma = 10$ Гс² и $V = 3.5$ Гс (а), 10 Гс (б), 1000 Гс (е)

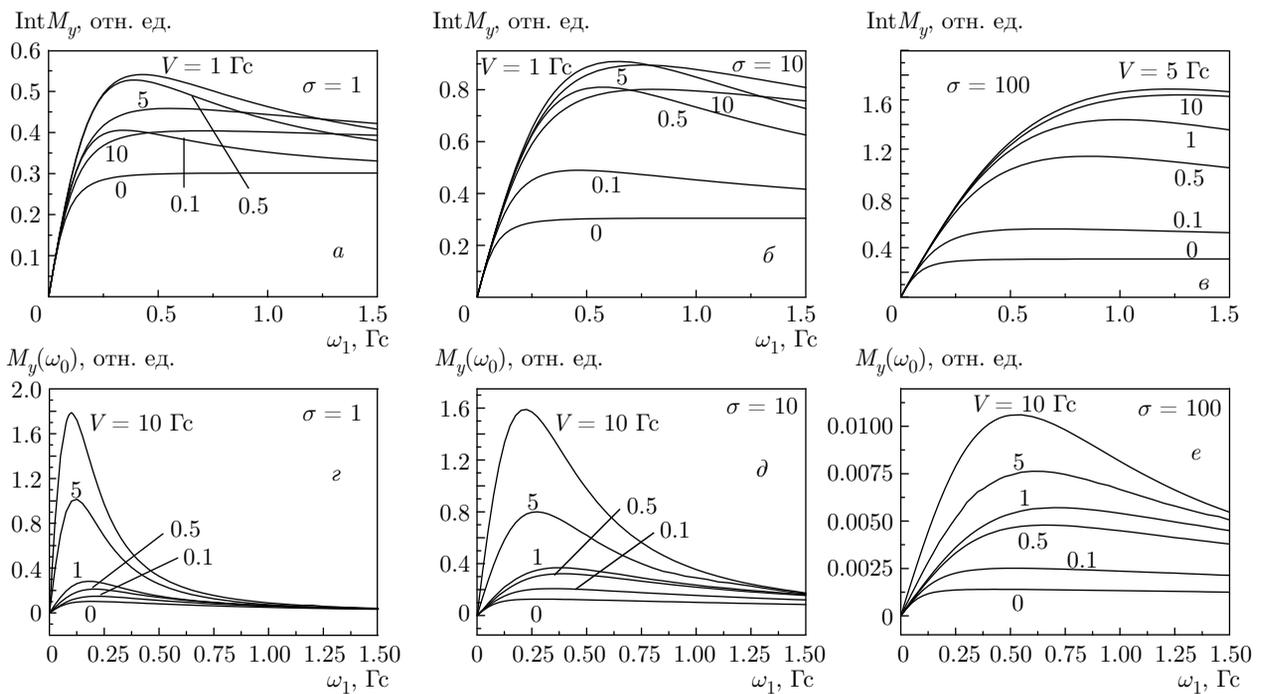


Рис. 6. Кривые насыщения интегральной интенсивности спектра ЭПР (18) (а,б,в) и кривые насыщения спектра (22) (г,д,е). Параметры для расчета: $1/T_1 = 1/T_2 = 0.1$ Гс

гонять параметры таким образом, чтобы рассчитанные форма спектра и кривые насыщения согласовались с экспериментальными данными. В качестве пробного параметра T_1 или V можно использовать оценку, полученную из экспериментальных данных о величине ω_{1max} (27).

В эксперименте измеряется не спектр, а первая производная спектра ЭПР (рис. 8). Характерные параметры кривой, которую получают непосредствен-

но в эксперименте, показаны на рис. 8. Для иллюстрации приведена производная спектра, который имеет гауссову форму: I_{pp} обозначает разность значений производной спектра в точках максимального наклона, а $\Delta\omega_{pp}$ — ширину спектра между точками максимального наклона. В принципе, зависимость $I_{pp}(\omega_1)$ может быть использована как косвенный индикатор эффекта насыщения (как некоторая кривая насыщения). Но с физической точки зрения

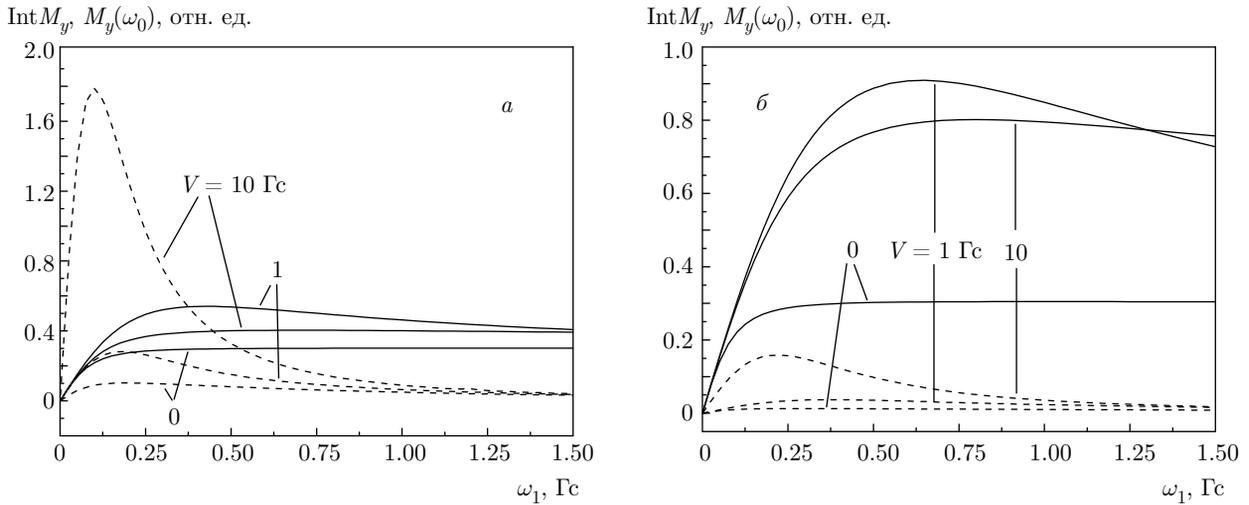


Рис. 7. Сравнение кривых насыщения интегральной интенсивности всего спектра, $Int M_y$ (сплошные кривые), и кривой насыщения спектра при накачке в центре гауссовского распределения частот, $M_y(\omega_0)$ (штриховые) при $\sigma = 1$ (а), $\sigma = 10$ (б) и $1/T_1 = 1/T_2 = 0.1$ Гц

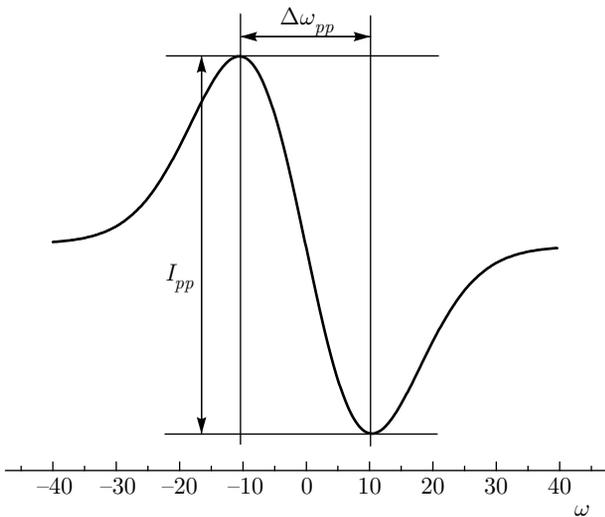


Рис. 8. Параметры, которые получают непосредственно в эксперименте

эффект насыщения должен быть непосредственно связан со способностью системы в стационарном режиме поглощать энергию внешнего поля. Поэтому в качестве индикатора эффекта насыщения надо выбирать зависимость амплитуды спектра поглощения при заданной частоте или, еще лучше, интегральной интенсивности спектра от амплитуды B_1 переменного поля. Поэтому интегральная интенсивность I_0 спектра поглощения получается двукратным интегрированием полученной в эксперименте производной спектра $I_{EPR}(\omega)$. В эксперименте это не простая задача из-за шумов на крыльях спектра.

Интегральную интенсивность спектра ЭПР иногда оценивают как произведение измеренных в эксперименте параметров:

$$I_0^{approx}(\omega_1) = I_{pp} \Delta\omega_{pp}^2. \tag{31}$$

На рис. 9 приведены кривые насыщения интегральной интенсивности спектра ЭПР, рассчитанные для ряда параметров точно с помощью формулы (18) и приближенно по формуле (31). Из этих кривых следует, что кривые насыщения интегральной интенсивности, рассчитанные в приближении (31), качественно напоминают результаты точных расчетов, но количественно довольно сильно различаются. На рис. 9 видно, что уравнение (31) дает хорошую оценку интегральной интенсивности только в области линейного отклика. В условиях насыщения спектра выражение (31) не дает удовлетворительной оценки интегральной интенсивности спектра.

4. СРАВНЕНИЕ ТОЧНОГО РЕШЕНИЯ ДЛЯ КРИВОЙ НАСЫЩЕНИЯ СПЕКТРА С РЕШЕНИЕМ В РАБОТЕ [14]

Для рассмотренной в настоящей работе модельной ситуации кривая насыщения была впервые рассчитана в работе [14]. Однако в этой работе было получено приближенное решение. Вместо уравнений (16) были использованы приближенные уравнения (19). На рис. 10 приведены кривые насыщения спектра, рассчитанные по формуле (18) и полу-

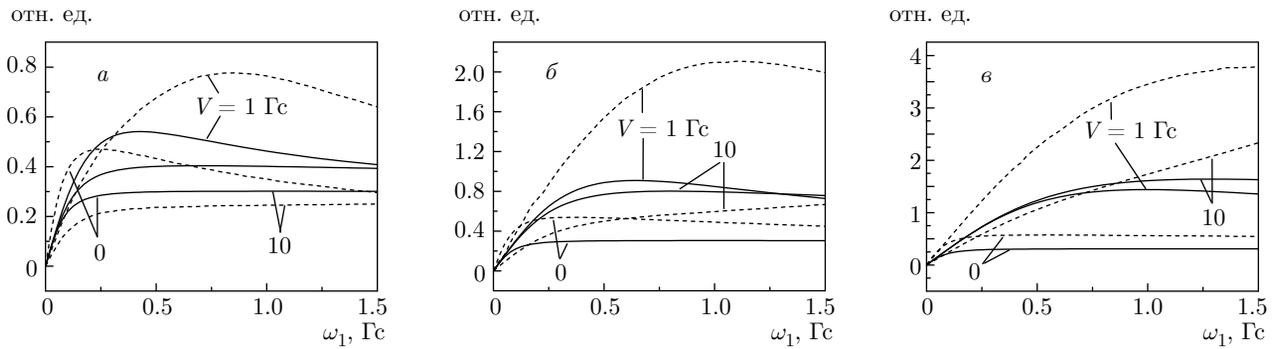


Рис. 9. Сравнение рассчитанных точно путем численного интегрирования M_y (22) и приближенно по формуле (31) кривых насыщения интегральной интенсивности спектра ЭПР, при $\sigma = 1$ (а), 10 (б), 100 (в) и $1/T_1 = 1/T_2 = 0.1$ Гс: сплошные кривые — $\text{Int } M_y$; штриховые — $I_{pp}\omega_{pp}^2$

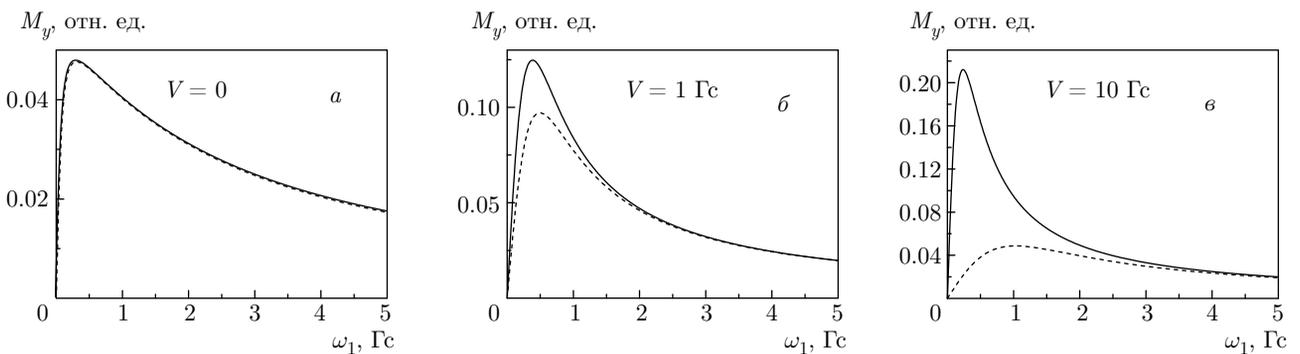


Рис. 10. Сравнение точного решения уравнений (18) (сплошные кривые) и приближенного решения системы (19), полученного в работе [14] (штриховые кривые). Расчеты проведены для $V = 0$ (а), 1 Гс (б), 10 Гс (в) и следующих параметров: $\sigma = 5 \text{ Гс}^2$, $1/T_1 = 1/T_2 = 0.1 \text{ Гс}$

ченные решением уравнений (19). Видно, что приближенное решение, полученное в работе [14], существенно завышает амплитуду СВЧ-поля, которая дает максимум кривой насыщения и существенно занижает амплитуду спектра в максимуме.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследован эффект насыщения спектра ЭПР в системе спинов с гауссовским распределением резонансных частот в случае, когда спектральную диффузию можно описывать как случайный процесс без корреляции.

Эта модель может реализоваться во многих физических системах. Спиновый обмен, вызванный обменным взаимодействием между парамагнитными частицами в разбавленных растворах, приводит к ситуации, которая описывается этой моделью спектральной диффузии. Хорошим примером может служить доплеровское уширение частоты опти-

ческого перехода атомов или молекул в газах. Случайные столкновения частиц вызывают спектральную диффузию, которую можно моделировать случайным процессом без корреляции.

Основной результат данной работы состоит в том, что в аналитическом виде найдена форма спектра при накачке СВЧ-полем с учетом спектральной диффузии. Получена и проанализирована кривая насыщения спектра, которая представляет собой интенсивность сигнала ЭПР при накачке СВЧ-полем с частотой, равной частоте максимума гауссовского распределения резонансных частот (23). Приравнявая нулю производную кривой насыщения спектра (23) по ω_1 , мы получили уравнение, которое связывает оптимальную индукцию СВЧ-поля накачки с магнитно-резонансными параметрами спиновой системы. В общем случае это уравнение можно решить только численно. Для достаточно больших значений дисперсии гауссовского распределения это уравнение сводится к алгебраическому уравнению

(26). Полученное таким образом оптимальное значение ω_{1max} дается уравнениями (27) и (30). На первый взгляд, уравнения (29), (30) выглядят довольно просто, но на самом деле они показывают, что эффект насыщения спектров отражает сложную «интерференцию» процессов спин-решеточной релаксации, спектральной диффузии, декогеренции спинов и распределения резонансных частот спинов.

С прагматической точки зрения, эффект насыщения обычно изучают для того, чтобы определить время спин-решеточной релаксации, которое не может быть измерено с помощью анализа формы спектров в ситуации линейного отклика. Конечно, сейчас существуют импульсные методы для измерения времени спин-решеточной релаксации. Но по многим соображениям это не означает, что не надо изучать эффект насыщения.

Эффект насыщения стационарных спектров является хорошим дополнительным ресурсом для измерения времени спин-решеточной релаксации хотя бы потому, что далеко не каждая лаборатория имеет импульсные спектрометры. Эффекты насыщения надо изучать в связи с возможными применениями «просветления» среды в СВЧ-диапазоне. И, конечно, эффект насыщения — это очень интересное физическое явление. Оно является следствием сильного взаимодействия изучаемой системы с внешним полем. В результате мы фактически получаем новую «изучаемую» систему, составленную из исходной системы и приложенного поля.

Какой же алгоритм надо применить для определения времени спин-решеточной релаксации из данных по насыщению стационарных спектров? Самый «простой» путь состоит в том, чтобы численно моделировать спектр. Для этого мы представили в аналитическом виде форму спектра в зависимости от магнитно-резонансных параметров, в том числе и времени спин-решеточной релаксации. Если все параметры, кроме времени спин-решеточной релаксации, известны, то подобрать единственный неизвестный параметр представляется вполне надежным методом. Сложнее, если есть и другие неизвестные параметры. На этот случай мы предлагаем, например, простые соотношения для величины амплитуды СВЧ-поля, при которой кривая насыщения при накачке в центре спектра достигает своего максимума. С их помощью можно оценить неизвестный параметр и использовать его как пробное значение параметра при численном моделировании.

Мы также сформулировали условия, при которых эффект насыщения в ситуации, когда есть спектральная диффузия, можно анализировать с помощью хорошо известной теории, основанной на T_1 – T_2 -модели Портиса [2], если изменить определенным образом параметры модели Портиса. И наконец, мы привели результаты численного моделирования эффекта насыщения и выявили характер влияния амплитуды СВЧ-поля, скорости спектральной диффузии, величины неоднородного уширения на проявления эффекта насыщения в наблюдаемых величинах. Эти результаты могут помочь на качественном уровне понять экспериментальные данные по эффекту насыщения и при подборе параметров при численном моделировании спектров.

Благодарности. Авторы признательны коллегам по работе в Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского за обсуждение работы и сделанные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
2. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
3. D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **33**, 1094 (1960).
4. J. D. Currin, *Phys. Rev.* **126**, 1995 (1962).
5. К. И. Замаараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, *Спиновый обмен*, Наука, Новосибирск (1977).
6. Yu. N. Molin, K. M. Salikhov, and K. I. Zamaraev, *Spin Exchange. Principles and Applications in Chemistry and Biology*, Springer-Verlag, New York (1980).
7. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance on Transitions Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
8. A. M. Portis, *Phys. Rev.* **97**, 1071 (1953).
9. T. G. Castner, *Phys. Rev.* **115**, 1506 (1959).
10. Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, *Ж. структ. хим.* **8**, 838 (1967).
11. N. Bloembergen, S. Shapiro, I. S. Pershan, and J. O. Artiani, *Phys. Rev.* **114**, 445 (1959).

12. К. М. Салихов, А. Г. Семенов, Ю. Д. Цветков, *Электронное спиновое эхо и его применение*, Наука, Новосибирск (1976).
13. K. M. Salikhov and Yu. D. Tsvetkov, in *Time-Domain ESR Spectroscopy*, ed. by L. Kevan and R. Schwartz, J. Wiley and Sons, New York (1979).
14. E. L. Wolf, *Phys. Rev.* **142**, 555 (1966).
15. K. M. Salikhov, M. M. Bakirov, and R. T. Galeev, *Appl. Magn. Reson.* **47**, 1095 (2016).
16. K. M. Salikhov, *Appl. Magn. Reson.* **47**, 1207 (2016).
17. B. L. Bales, M. M. Bakirov, R. T. Galeev, I. A. Kirilyuk, A. I. Kokorin, and K. M. Salikhov, *Appl. Magn. Reson.* **48**, 1375 (2017).
18. B. L. Bales, in *Biological Magnetic Resonance*, Vol. 8, ed. by L. J. Berliner and J. Reuben, Plenum Publ. Corp., New York (1989), p. 77.
19. К. М. Салихов, УФН (принята в печать) DOI: 10.3367/UFN.2018.08.038421.
20. М. Лозв, *Теория вероятностей*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
21. C. S. Johnson, *Mol. Phys.* **12**, 25 (1967).
22. K. M. Salikhov, *Appl. Magn. Reson.* **49**, 1417 (2018).