

ФУРЬЕ-ТРАНСФОРМАЦИЯ РАДИОЧАСТОТНОГО ДИСКРЕТНОГО НАСЫЩЕНИЯ В ЭПР

Т.И.Санадзе

*Тбилисский государственный университет им.И.Джавахишвили
380028 Тбилиси, Республика Грузия*

Поступила в редакцию 16 декабря 1993 г.

Предлагается фурье-трансформированный аналог импульсного метода радиочастотного дискретного насыщения.

Недавно А.Швайгер с сотрудниками [1] осуществил фурье-преобразование спектра дискретного насыщения (ДН) [2,3] и показал превосходство этой техники над широко распространенной спектроскопией, основанной на явлении модуляции развития электронного спинового эха (ЭСЭ). В этом методе первый селективный "мягкий" СВЧ импульс возбуждал спектр ДН, а второй мощный короткий $\pi/2$ импульс давал сигнал затухания свободной прецессии, преобразовываемый компьютером в спектр ДН. Те же авторы [4] исследовали резонансное воздействие радиочастотного поля на фурье-трансформированный спектр ДН, прикладывая импульс радиочастотного поля между двумя импульсами СВЧ. Однако, для получения фурье-трансформированного аналога метода радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) [5,6], который в свою очередь является одним из импульсных разновидностей ДЭЯР [7], мы предлагаем несколько видоизменить схему эксперимента, описанного в работе [4].

Многолетний опыт использования метода РЧДН (см., например, [8-10]) показывает, что существенным является не подавление, а наоборот восстановление центральной дыры спектра ДН. Для этого частоты двух СВЧ импульсов - селективного и неселективного - должны быть смещены относительно друг друга. Спектр РЧДН, в основном, принимается по воздействию радиочастотного поля на центральную дыру. Без этого практически невозможно исследовать угловые зависимости спектра РЧДН, так как спектр ДН сам имеет резкую угловую зависимость. Центральная дыра в импульсных экспериментах РЧДН играет ту же роль, что и сигнал стимулированного эха в импульсных методах ДЭЯР Мимса и Дэвиса [11,12], основанных на ЭСЭ.

Восстановленная амплитуда центральной дыры должна запоминаться, а затем строится ее зависимость от частоты радиочастотного поля. В спектрах ДН и РЧДН интенсивности выжигаемых дыр играют второстепенную роль, полную информацию о сверхтонком взаимодействии несут резонансные частоты (положение дыр в случае ДН) и определяемые из них тензоры сверхтонкого взаимодействия.

Какие основные преимущества можно ожидать от фурье-трансформированного метода РЧДН (ФТРЧДН):

1. Радиочастотный импульс можно неограниченно удлинять во времени, чтобы не вызвать уширение линий спектра ДЭЯР, как это имеет место в импульсных ДЭЯР, основанных на ЭСЭ, из-за строгого ограничения во времени $t < T_{2e}$, где t - длительность радиочастотного импульса, а T_{2e} - электронное поперечное время релаксации. Роль времени T_{2e} в экспериментах

РЧДН играет время кросс-релаксации внутри линии ЭПР, которое определяет время жизни спектра ДН и на несколько порядков выше, чем T_{2e} .

2. Большая информативность спектра РЧДН по сравнению с другими методами ДЭЯР. Действительно, наличие спектра ДН дает интегральную картину ожидаемых в спектре РЧДН областей резонансных радиочастот. Кроме того, благодаря различному воздействию на спектр ДН резонансные радиочастоты от каждого ядра разделяются на две подсистемы ν_{\pm}^{α} и ν_{\pm}^{β} , где α нумерует ядро в окружении магнитного центра, а знак указывает на электронное состояние.

3. Разрешение спектра РЧДН для линий, принадлежащих различным электронным состояниям, растет по сравнению с другими методами ДЭЯР благодаря тому, что они принимаются раздельно (из спектра ДН), даже если перекрываются. Это особенно важно для спектра ядер удаленных координационных сфер, так как эти линии скапливаются около ларморовской частоты и перекрываются.

Необходимо отметить, что как в экспериментах Фурье-трансформированного спектра ДН [1], так и в фурье-трансформированном методе РЧДН первый селективный СВЧ импульс должен быть насыщающим, а не когерентным (π -импульсом), то есть его длительность должна быть больше или порядка T_{2e} . Как было нами ранее установлено [13], когерентный импульс вместо насыщающего вызывает сильное уширение выжигаемых дыр, и по прошествии времени T_{2e} , приводит к образованию нежелательных ЭПР-wiggles или периодической структуры провалов в линии ЭПР. Время T_{2e} легко определяется по минимальной ширине выжигаемых дыр в линии ЭПР [13]. То же самое относится и к радиочастотному импульсу. Для того, чтобы резонансные линии спектра импульсного ДЭЯР (РЧДН) не уширялись необходимо, чтобы длительность импульса удовлетворяла условию $t > T_{2N}$, где T_{2N} поперечное время ядерной релаксации или обратная величина ширины стационарного ЯМР на этих ядрах.

Спектр множественных дыр в неоднородно уширенных линиях ЭПР, ширина которых обусловлена окружающими магнитный центр ядрами, может выжигаться двумя независимыми причинами. Спектр ДН выжигается из-за переориентации эффективного магнитного поля, действующего на ядро при электронном переходе [2,3]. При этом невозможно выжечь одиночную дыру при любой степени насыщения линии ЭПР. Спектр ДН выжигается одновременно и представляет собой единый спиновый пакет сложной формы. Действительно, состояние магнитного центра, соответствующего центральной дыре, скажем $|+1/2, M\rangle$, где M есть z -проекция суммарного ядерного момента окружающих ядер, за время порядка T_{2e} может оказаться в состоянии $|-1/2, M'\rangle$, принадлежащем любой из боковых дыр спектра ДН из-за флип-флоп обмена с соседним магнитным центром. Совершенно иначе ведет себя спектр множественных дыр, который в [14] мы объяснили насыщением запрещенного перехода. В этой работе исследовался ЭПР донорной примеси азота в карбиде кремния. При малых и средних степенях насыщения в линии ЭПР выжигалась одна центральная дыра. При повышении степени насыщения (увеличении длительности или амплитуды переменного поля) в линии ЭПР возникали боковые дыры. Такой тип спектра множественных дыр в линии ЭПР донорной примеси фосфора в кремнии наблюдал впервые Фейер [15]. Однако, из-за вышеприведенной особенности выжигания этого спектра он ошибочно приписал его дискретной спиновой диффузии. Впервые объяс-

нение насыщения запрещенного перехода было дано в работе Кожушнера и сотрудников [16].

Можно надеяться, что простота импульсной последовательности и ее богатая информативность наряду с возможностями современной техники позволят фурье-трансформированному методу РЧДН занять достойное место в магнитной радиоспектроскопии.

-
1. Th.Wacker and A.Schweiger, Chem. Phys. Lett. **186**, 27 (1991).
 2. П.И.Бекаури, Б.Г.Берулава, Т.И.Санадзе, О.Г.Хаханашвили, ЖЭТФ **52**, 447 (1967).
 3. Т.И.Санадзе, Г.Р.Хуцишвили, ЖЭТФ **56**, 454 (1969).
 4. Th.Wacker and A.Schweiger, Chem. Phys. Lett. **191**, 136 (1992).
 5. Т.А.Абрамовская, Б.Г.Берулава, Т.И.Санадзе, Письма в ЖЭТФ **16**, 555 (1972).
 6. G.R.Khutsishvili and T.I.Sanadze, 18-AMPERE CONG. Nottingham, p.17, (1974).
 7. G.Feher, Phys. Rev. **103**, 500 (1956).
 8. Р.И.Ахаладзе, Р.И.Мирианашвили, Т.И.Санадзе, Изв. АН СССР, сер. физ. **47**, 2319 (1983).
 9. A.Davituliani, M.Kiknadze, R.Mirianashvili, and T.I.Sanadze, Phys. Stat. Sol. (b) **140**, K69, (1987).
 10. M.Kiknadze, R.Mirianashvili, and T.I.Sanadze, Phys. Stat. Sol. (b) **151**, K49 (1989).
 11. W.B.Mims, Proc. R. Soc. A **283**, 452 (1965).
 12. E.R.Davies, Phys. Lett. A **47**, 1 (1974).
 13. И.Б.Баумберг, Д.М.Дараселия, Т.И.Санадзе, ЖЭТФ **62**, 1049 (1972).
 14. И.Б.Баумберг, Д.М.Дараселия, Т.И.Санадзе, Сообщ. АН СССР **60**, 313 (1970).
 15. G.Feher and E.A.Gerc, Phys. Rev. **114**, 1245 (1959).
 16. Н.Д.Ефремов, М.А.Кожушнер, В.Н.Соколов, Письма в ЖЭТФ **8**, 472 (1968).