



УДК 537.635

Ю. В. Богачев, А. В. Никитина

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Определение времен релаксации T_1 и T_2 спиновых систем с неоднородно уширенными линиями ЭПР

Выполнен анализ стационарного насыщения неоднородно уширенных линий электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при модуляции магнитного поля в условиях адиабатически медленного прохождения. Определена зависимость формы и интенсивности первой гармоники сигнала поглощения от фактора насыщения, числа спин-пакетов и амплитуды модуляции магнитного поля. Предложен новый метод нахождения времен релаксации T_1 и T_2 спиновых систем с неоднородно уширенными линиями ЭПР.

Электронный парамагнитный резонанс, стационарное насыщение, спиновые пакеты, времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации

В последнее время широкое внимание уделяется исследованию молекулярных наноманитов как фундаментальных квантовых единиц информации (q -битов) при разработке квантовых компьютеров [1]. В качестве молекулярных наноманитов наиболее перспективными выглядят молекулярные спиновые кластеры органических молекул, в составе которых есть один или несколько ионов металлов с неспаренными электронами. Квантовые состояния неспаренных электронов таких систем зависят от взаимодействия электронных спинов как между собой, так и от взаимодействия с окружающими ядерными спинами, а также от динамики спиновых систем во времени. Эти эффекты приводят к декогеренции квантовых состояний неспаренных электронов, что проявляется в неоднородном уширении линий электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Наиболее информативными параметрами для оценки эффектов декогеренции являются времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации.

Для определения времен релаксации T_1 и T_2 в спектроскопии ЭПР обычно используют метод стационарного насыщения резонанса мощностью СВЧ-излучения [2], [3] и метод импульсного ЭПР [4], [5]. Использование метода импульсного ЭПР ограничено недостаточной распространенностью импульсных спектрометров ЭПР.

Эффекты стационарного насыщения неоднородно уширенных линий магнитного резонанса, состоящих из спиновых пакетов, каждый из которых описывается соотношениями теории Бломбергена–Парселла–Паунда (БПП) [6], рассматривались Портисом [7] и Кастнером [8].

В работах Жидкова [9], Хуцишвили [10] и Бомана [11] изучалось влияние модуляции магнитного поля на характеристики стационарного насыщения неоднородно уширенных линий.

Приведенные в [7]–[11] результаты справедливы только для случая слабого насыщения. Полученные в [9], [11] выражения для гармоник сигнала поглощения довольно сложны и мало пригодны для экспериментального определения времен релаксации T_1 и T_2 .

Авторами статьи проведен анализ стационарного насыщения неоднородно уширенных линий магнитного резонанса при модуляции магнитного поля на частоте ω_m в условиях адиабатически медленного прохождения ($\omega_m \ll T_2^{-1}, T_1^{-1}$).

Следуя работам [6]–[8], предполагаем, что неоднородно уширенная линия резонанса состоит из невзаимодействующих друг с другом спиновых пакетов, каждый из которых характеризуется лоренцевой линией поглощения

$$g(\omega - \omega') = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega')^2 T_2^2}, \quad (1)$$

где ω – частота переменного магнитного поля; ω' – резонансная частота спинового пакета.

Функцию распределения пакетов по частотам $h(\omega' - \omega_0)$ аппроксимируем гауссовой кривой

$$h(\omega' - \omega_0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\Delta\omega_r} \exp\left[-\left(\frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_r}\right)^2\right], \quad (2)$$

где ω_0 – центр распределения частот пакетов; $\Delta\omega_r$ – ширина огибающей функции распределения спин-пакетов.

Тогда сигнал поглощения [7], [8]:

$$I = \frac{\pi}{2} H_1 \chi_0 \omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega - \omega') h(\omega' - \omega_0)}{1 + \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega')} d\omega', \quad (3)$$

где χ_0 – статистическая магнитная восприимчивость; H_1 – амплитуда переменного поля СВЧ; γ – гиромагнитное отношение. Подставив в (3) выражения (1) и (2), получим:

$$I = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \frac{H_1 \chi_0 \omega_0}{\Delta\omega_r \Delta\omega_l} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-(\omega' - \omega_0 / \Delta\omega_r)^2\right]}{1 + \left[(\omega' - \omega_0)^2 / \Delta\omega_l^2\right] + \gamma^2 H_1^2 T_1 / \Delta\omega_l} d\omega',$$

где $\Delta\omega_l = 1 / T_2$ – ширина спинового пакета.

Введем обозначения: $b = \Delta\omega_r / \Delta\omega_l$ – число спиновых пакетов в неоднородно уширенной линии; $y = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_r}$ – приведенная расстройка частоты переменного магнитного поля относительно центра распределения спин-пакетов; $s^2 = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ – фактор насыщения; $\xi = \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_r}$ – приведенная расстройка частот спин-пакетов относительно центра распределения; $y_0 = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_r}$. Тогда

$$I = \frac{H_1 \chi_0 b y_0}{2\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-\xi^2]}{1 + s^2 + (y - \xi)^2 b^2} d\xi.$$

При модуляции магнитного поля $\omega = \omega(t) = \omega + \gamma H_m \cos(\omega_m t)$, где ω_m и γH_m – частота и амплитуда модуляции.

В этом случае гармоники сигнала поглощения описываются выражением

$$I_k = \frac{H_1 \chi_0 y_0}{2\pi^{3/2} b} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-\xi^2] \exp[-jk\Omega]}{c^2 + (y - \xi + A_m \cos \Omega)^2} d\Omega d\xi, \quad (4)$$

где $c^2 = (1 + s^2) / b^2$; $\Omega = \omega_m t$; k – номер гармоники; $A_m = \gamma H_m / \Delta\omega_r$.

Выразим функцию $1 / [c^2 + (y - \xi + A_m \cos \Omega)^2]$ через интеграл Фурье в комплексной форме [12]:

$$\frac{1}{c^2 + (y - \xi + A_m \cos \Omega)^2} = \frac{1}{c^2 + x^2} = f(x),$$

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{c^2 + z^2} e^{j\alpha(x-z)} dz d\alpha =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{j\alpha x} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha z}}{c^2 + z^2} dz \right) d\alpha. \quad (5)$$

Интеграл в (5), заключенный в скобках, вычисляется с помощью теории вычетов [13]:

$$F_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha z}}{c^2 + z^2} dz =$$

$$= 2\pi j \sum_{k=1}^n \text{Res}[f(z), z_k] = \frac{\pi}{c} e^{-\alpha c},$$

причем $\alpha > 0$. Подставив F_1 в (5) и учитывая, что $f(x)$ является действительной функцией, получим:

$$f(x) = \frac{1}{c} \text{Re} \int_0^{\infty} e^{j\alpha x - \alpha c} d\alpha. \quad (6)$$

Тогда (4) примет вид

$$I_k = \frac{H_1 \chi_0 y_0}{2\pi^{3/2} b c} \text{Re} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-jk\Omega} d\Omega \times$$

$$\times \int_0^{\infty} e^{j\alpha(y + A_m \cos \Omega) - \alpha c} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2 - j\alpha\xi} d\xi. \quad (7)$$

Последний интеграл в (7) находится как [13]

$$F_2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2 - j\alpha\xi} d\xi = \pi^{1/2} e^{-\alpha^2/4}.$$

Подставив F_2 в (6), получим:

$$I_k = \frac{H_1 \chi_0 y_0}{2\pi b c} \text{Re} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2}{4} - \alpha c + j\alpha y} d\alpha \times$$

$$\times \int_{-\pi}^{\pi} e^{j\alpha A_m \cos \Omega - jk\Omega} d\Omega. \quad (8)$$

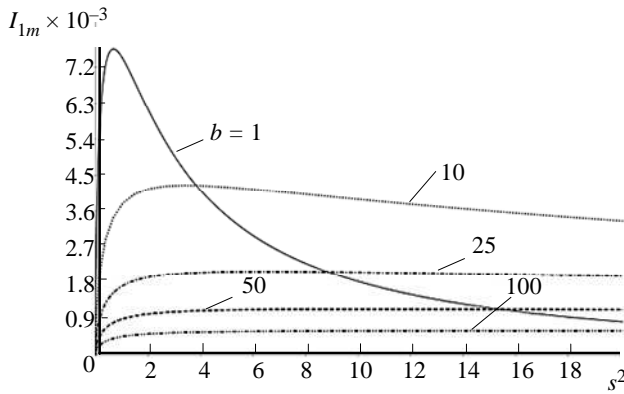


Рис. 1

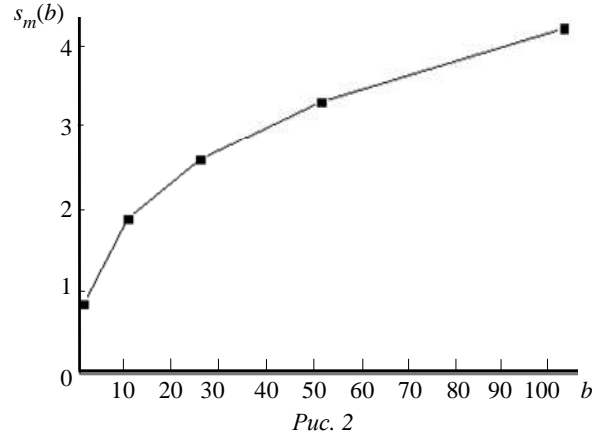


Рис. 2

Интеграл по переменной Ω в (8) является табличным и вычисляется через функции Бесселя [14]:

$$F_3 = \int_{-\pi}^{\pi} e^{j\alpha A_m \cos \Omega - jk\Omega} d\Omega = \frac{2\pi}{\frac{jk\pi}{2}} J_k(\alpha A_m).$$

Тогда

$$I_k = \frac{H_1 \chi_0 y_0}{bc} \operatorname{Re} \left\{ e^{-\frac{jk\pi}{2}} \int_0^{\infty} J_k(\alpha A_m) [\cos(y\alpha) + j \sin(y\alpha)] e^{-\frac{\alpha^2}{4} - \alpha c} d\alpha \right\}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что первая гармоника неоднородно уширенной линии сигнала поглощения имеет вид

$$I_1 = \frac{H_1 \chi_0 y_0}{bc} \int_0^{\infty} J_1(\alpha A_m) \sin(y\alpha) e^{-\frac{\alpha^2}{4} - \alpha c} d\alpha$$

или

$$I_1 = \chi_0 \omega_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \frac{s}{\gamma b \sqrt{1+s^2}} \times \int_0^{\infty} J_1(\alpha A_m) \sin(y\alpha) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4} - \alpha \frac{\sqrt{1+s^2}}{b}\right) d\alpha. \quad (10)$$

Выражение (10) определяет зависимость формы и интенсивности первой гармоники сигнала поглощения от фактора насыщения s , числа спин-пакетов b и приведенной амплитуды модуляции магнитного поля A_m . График зависимости амплитуды этой функции (при $y = 1$) в зависимости от s^2 (кривая насыщения первой производной сигнала поглощения СВЧ-мощностью) для различного числа спин-

пакетов при малой амплитуде модуляции магнитного поля ($A_m = 0.1$) приведен на рис. 1.

Анализ функции $I_{1m} = f(s)$ (10) на экстремум позволил найти значения s_m , соответствующие максимумам кривых насыщения для различных значений b . Калибровочный график зависимости $s_m(b)$ представлен на рис. 2.

На основе проведенного компьютерного моделирования кривых насыщения первой гармоники сигнала поглощения ($A_m \ll 1$) в зависимости от s^2 и b авторами предложен более простой и точный по сравнению с [9], [11] метод определения времен релаксации T_1 и T_2 неоднородно уширенных линий ЭПР.

В этом методе используются приведенные (нормированные) кривые насыщения $I_{1m}/I_{1mm} = f(s^2/s_m^2)$, где I_{1mm} – максимальное значение функции I_{1m} при $s = s_m$. График зависимости $I_{1m}/I_{1mm} = f(s^2/s_m^2)$ для $A_m = 0.1$ и различных значений b приведен на рис. 3.

Отношение $s^2/s_m^2 = H_1^2/H_{1m}^2 = P_{\omega}/P_{\omega m}$ [3]. Здесь значения s_m , H_{1m} и $P_{\omega m}$ соответствуют максимуму кривой насыщения; P_{ω} – мощность СВЧ, падающая на образец в резонаторе спектрометра ЭПР.

Из графиков на рис. 3 (для определенных значений b) находится любой из параметров: $q_{0,5} = (s_{0,5as}^2/s_m^2)$; $q_{0,6} = (s_{0,6as}^2/s_m^2)$; ...; $q_{0,9} = (s_{0,9as}^2/s_m^2)$, где $s_{0,5as}$, $s_{0,6as}$, ..., $s_{0,9as}$ –

факторы насыщения, при которых $I_{1m}/I_{1mm} = 0.5; 0.6; \dots; 0.9$ соответственно. Индекс *as* (after saturation) показывает, что значения фактора насыщения находятся на графике справа, после точки максимального значения амплитуды сигнала I_{1mm} , т. е. после насыщения. Пример определения q_i для $b = 10$ и $A = 0.1$ представлен на рис. 4.

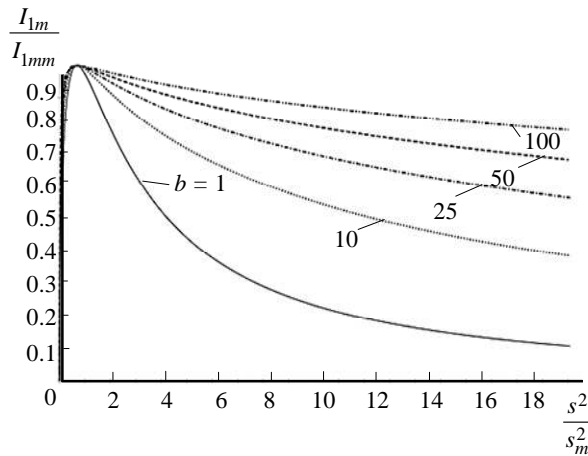


Рис. 3

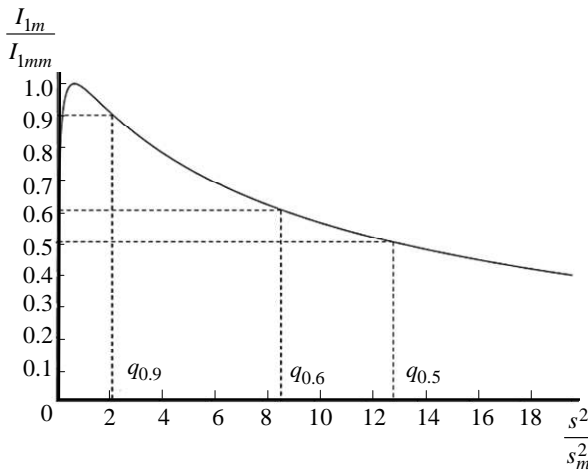


Рис. 4

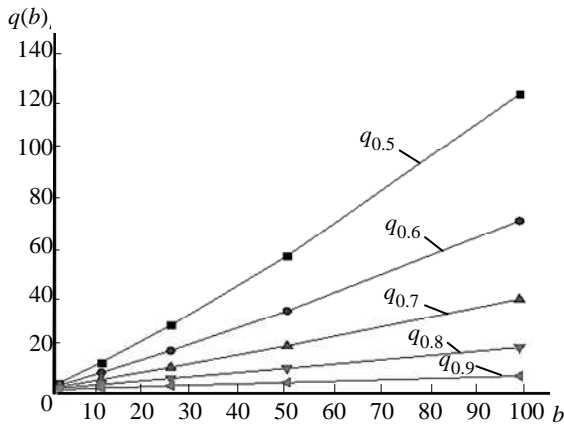


Рис. 5

Значения параметров q_i в зависимости от числа спиновых пакетов b представлены в виде номограмм $q_i(b)$ на рис. 5.

Из полученных экспериментальных нормированных кривых насыщения $I_{1m}/I_{1mm} = f(P_{\omega}/P_{\omega m})$ находится значение наиболее оптимального параметра q_i , по которому из номограмм $q_i(b)$ (рис. 5) определяется число спин-пакетов b , а затем из соотношения $b = \Delta\omega_r T_2$ по экспериментальному значению $\Delta\omega_r$ находится T_2 .

Из построенного калибровочного графика зависимости $s_m = f(b)$ (см. рис. 2) по найденному из номограмм (рис. 5) значению b определяется соответствующее опыту значение s_m . С другой стороны:

$$s_m = \gamma H_{1s}^{1.0} \sqrt{T_1 T_2}. \quad (11)$$

Значение $H_{1s}^{1.0}$, соответствующее максимуму кривой насыщения, связано с падающей в этот момент на образец мощностью СВЧ ($P_{\omega m}$) соотношением [3]

$$\left(H_{1s}^{1.0}\right)^2 = 2 \cdot 10^{-3} P_{\omega m} Q_L \eta \frac{V_{\omega}}{V_s}, \quad (12)$$

где Q_L – добротность резонатора; η – коэффициент заполнения; V_{ω} – объем отрезка волновода в одну длину волны; V_s – объем образца.

По экспериментальному значению $P_{\omega m}$ из соотношения (12) определяется $H_{1s}^{1.0}$, затем по вычисленным значениям $s_m, T_2, H_{1s}^{1.0}$ из уравнения (11) находится значение T_1 .

Таким образом, разработанный авторами метод анализа кривых насыщения в стационарном эксперименте ЭПР позволяет сравнительно просто определять времена релаксации T_1 и T_2 спиновых систем с неоднородно уширенными линиями ЭПР. Сравнение данного метода с методом электронного спинового эха [4] показывает, что последний требует создания специальной и более сложной аппаратуры, диапазон измеряемых значений T_2 в этом методе несколько меньше, чем в разработанном авторами методе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troiani F., Affronte M. Molecular spins for quantum information technologies // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 3119–3129.
2. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. 256 с.
3. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1972. 558 с.
4. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. 344 с.
5. Schweiger A., Jeschke G. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford: Oxford University Press, 2001. 578 p.
6. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Phys. Rev. 1948. Vol. 73. P. 42–54.
7. Portis A. M. Electronic Structure of F-Centers – Saturation of the Electron Spin Resonance // Phys. Rev. 1953. Vol. 91, № 5. P. 1071.
8. Castner T. G. Saturation of the Paramagnetic Resonance of a V Center // Phys. Rev. 1959. Vol. 115, № 6. P. 1506.
9. Deduction of relaxation parameters from saturation in non-uniformly broadened ESR lines / O. P. Zhidkov, Ya. S. Lebedev, A. I. Mikhailov, B. N. Provotorov // Theoretical and Experimental Chemistry. 1969. Vol. 3, iss. 2. P. 135–139.
10. Хуцишвили Г. Р. Насыщение неоднородно-уширенной линии магнитного резонанса // ЖЭТФ. 1966. Т. 50, вып. 6. С. 1641.
11. Bowman M. K., Hase H., Kevan L. Saturation Behavior of Inhomogeneous Broadened EPR Lines Detected with Magnetic Field Modulation // J. Magn. Reson. 1976. Vol. 22. P. 23–32.
12. Романовский П. И. Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. М.: Наука, 1980. 336 с.
13. Воробьев Н. Н. Теория рядов. М.: Наука, 1979. 407 с.
14. Ватсон Г. И. Теория бесселевых функций. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 296 с.

Yu. V. Bogachev, A. V. Nikitina
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

DETERMINATION OF T_1 AND T_2 RELAXATION TIMES OF SPIN SYSTEMS WITH INHOMOGENEOUS BROADENED EPR LINES

The analysis of stationary saturation of inhomogeneous broadened electron paramagnetic resonance (EPR) lines has been carried out under the magnetic field's modulation and adiabatic slow scanning. The dependence between the EPR signal intensity and saturation factor, the number of spin packets and magnetic field's modulation amplitude was also determined. The new method for T_1 and T_2 relaxation times determination of spin systems with inhomogeneous broadened EPR lines has been developed.

Electron paramagnetic resonance (EPR), stationary saturation, spin packets, the spin-lattice (T_1), and spin-spin (T_2), relaxation times
