

ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЕШЕНИЯ В СЛОЖНЫХ СУПЕРПОЗИЦИОННЫХ СПЕКТРАХ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Б.Ф. Алексеев, М.Б. Гайфуллин,
Е.А. Сизова, А.Б. Тихонов,
С.Г. Федин

Многие кристаллические объекты радиоспектроскопических (ЭПР, ЯМР) исследований, в особенности природные и технологические, имеют сложные спектры магнитного резонанса (МР) — суперпозицию анизотропных (зависящих от ориентации кристалла в магнитном поле) и изотропных (от ориентации не зависящих) линий. Известно, однако, что наибольшая структурная информация об объекте исследования содержится в анизотропной части спектра. Изотропные же линии, принадлежащие часто неконтролируемым примесям, обуславливают маскирующий эффект, затрудняющий разрешение анизотропных компонент. Методов улучшения разрешения анизотропной части спектра в таких ситуациях немного [1]. Большинство из них предполагает предварительную физико-химическую обработку образца, в других методах наблюдаемый суперпозиционный спектр МР моделируют набором подходящих пробных функций, а затем из результирующего спектра вычитают составляющую, ответственную за изотропную часть. Все такие процедуры трудоемки, ненадежны, порождают большие погрешности экспериментальных данных.

Обсуждаемый ниже простой в техническом и методическом отношении подход к прямому детектированию только анизотропной части спектра основан на адиабатической ориентационной модуляции (ОМ) [2-4] резонансных условий в МР. Наиболее просто ОМ достигается модулирующим магнитным полем $\vec{B}_m(t) = \vec{i} B_m \cos \Omega t$, перпендикулярным поляризующему статическому полю $\vec{B}_0 = \vec{k} B_0$ (здесь \vec{i}, \vec{k} — орты по осям x, z лабораторной системы координат).

Примем $\frac{B_m}{B_0} = m \ll 1$ (это допущение всегда оправдано в

МР) и поле $\vec{B}_y(t) = \vec{j} B_y \cos \omega t$, индуцирующее переходы между уровнями спин-системы, ориентированными вдоль оси y лабораторной системы координат. Для той части спинов, которая обуславливает изотропную часть спектра, резонансная частота определяется величиной результирующего магнитного поля, которая в условиях ОМ есть

$$B(t) = [B_0^2 + B_m^2(t)]^{1/2} \approx B_0 \left[1 + \frac{m^2}{4} (1 + \cos 2\Omega t) \right]. \quad (1)$$

Существенно для последующего, что в соответствии с (1) в гамильтониане „изотропной“ части спинов возникнут осцилляции только на

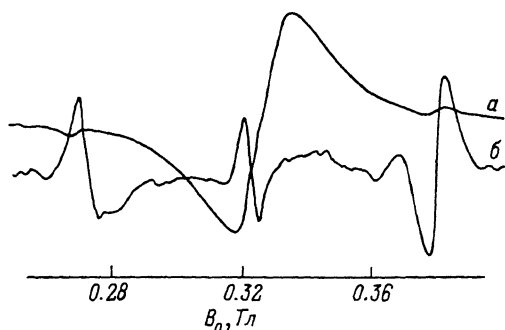


Рис. 1. Спектр ЭПР кристаллического $\text{GaP}\langle\text{Fe}, \text{O}\rangle$ при модуляции магнитного поля: а - параллельной, б - ориентационной.

частоте 2Ω , следовательно в спектре сигнала МР будут присутствовать лишь компоненты на частотах, кратных этой частоте. Для спинов с магнитоанізотропными взаимодействиями в условиях ОМ будет модулирована и магнитоанізотропная часть гамильтониана за счет „качания” вектора результирующего поля $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_m(t)$ относительно осей кристалла. Количественно эффект такого механизма модуляции наиболее нагляден для аксиально-симметричных взаимодействий (диполь-дипольных, квадрупольных, тонких, сверхтонких и т.д.), описываемых обобщенным гамильтонианом $\mathcal{H}_{\text{ан}} = A(3\cos^2\theta - 1)$, где A - постоянная, определяемая природой взаимодействия; θ - угол между продольной осью z' кристалла и полем $\vec{B}(t)$; ниже предполагаем, что ось z' расположена в плоскости xOz . Тогда при рассматриваемой ОМ имеем

$$\mathcal{H}_{\text{ан}} \approx A(3\cos^2\theta_0 - 3m \sin 2\theta_0 \cos \Omega t - 1), \quad (2)$$

(θ_0 - угол между осями z и z'). Из (2) видно, что анизотропная часть гамильтониана модулирована на частоте Ω с глубиной, пропорциональной индексу модуляции m . Следовательно, последующее стандартное синхронное детектирование сигнала МР на частоте ОМ в условиях „дифференциального прохождения” позволяет выделять в „чистом виде” только анизотропную часть спектра, полностью подавлять при этом изотропные компоненты.

Эффективность такого метода подтверждена нами в многочисленных ЭПР- и ЯМР-экспериментах. В пробах с идеально изотропной линией (как, например, для интенсивной центральной тонкоструктурной линии ЭПР иона Mn^{2+} в порошкообразном $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) последнюю в условиях ОМ удавалось надежно подавлять до уровня шумов спектрометра (в 10^4 раз и более). На рис. 1,а приведен обычный (с параллельной модуляцией) спектр ЭПР кристаллического $\text{GaP}\langle\text{Fe}, \text{O}\rangle$ при 77 К. Образец отжигался на воздухе в течение 10 часов при давлении $8 \cdot 10^5$ Па и температуре 1470 К.

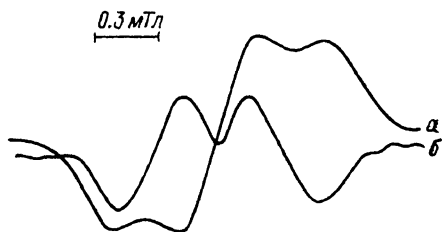


Рис. 2. Спектр ПМР гипса кристаллического + ПММА в условиях: а - параллельной модуляции магнитного поля, б - ОМ - резонансного условия адиабатическим качанием образца.

Появившиеся при таком отжиге кислородные центры обусловили интенсивную изотропную линию шириной около 20 мТл, почти полностью маскирующую тонкую структуру ионов Fe^{3+} . На рис. 1,б представлен спектр ЭПР того же образца в условиях ОМ, отчетливо выявляющей только анизотропный спектр ЭПР Fe^{3+} . Из анализа угловых зависимостей линий спектра ЭПР Fe^{3+} определены локальная симметрия центра и параметры спин-гамильтониана, согласующиеся с литературными данными [5] для обескислороженного $CaP < Fe >$.

Пример использования обсуждаемой методики в ЯМР представлен на рис. 2 для модельного образца из равных объемных частей гипса кристаллического (природного) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и неориентированного полиметилметакрилата (ПММА). Кривая а на этом рисунке есть фрагмент спектра ПМР на частоте 32 МГц, детектированного стандартным методом. Две линии одного из дублетов Пейка почти замаскированы интенсивной изотропной линией ПМР от ПММА. На рис. 2,б представлен спектр ОМ ПМР того же образца. Здесь для увеличения интенсивности сигнала ориентационная модуляция достигалась не перпендикулярной модуляцией магнитного поля (как на рис. 1,б), а качанием образца на частоте 25 Гц вокруг оси, перпендикулярной полю \vec{B}_0 , с последующим синхронным детектированием сигнала на частоте качания. Видно, что изотропная линия ПМР от ПММА полностью подавлена, и в „чистом виде“ выявлен только дублет Пейка. Заметим, что спектр на рис. 2,б демонстрирует необычный эффект альтернирования фазы линий дублета в условиях ОМ (см. также рис. 1,б), согласующийся с теорией спектров ОМ МР (здесь эти вопросы не обсуждаются).

Реализация обсуждаемого метода предполагает несущественное усложнение стандартных спектрометров ЭПР и ЯМР - оснащение их системами перпендикулярной модуляции магнитного поля или низкочастотного качания (вращения) образца. Оценки и опыт показывают при этом, что интенсивность сигналов ОМ МР достаточно высока даже для образцов с малой анизотропией спиновых взаимодействий.

Л и т е р а т у р а

- [1] Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 215 с.
- [2] S c h w e i g e r A. - J. Magn. Reson., 1983, v. 51, N 3, p. 286-300.
- [3] Алексеев Б.Ф., Гайфуллин М.Б., Сизова Е.А., Тихонов А.Б. - ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2169-2171.
- [4] Алексеев Б.Ф., Гайфуллин М.Б., Тер-Мартиросян Л.Т. - Изв. вузов, Физика, 1987, т. 30, № 12, с. 95-97.
- [5] Тесленко В.В. - ФТП, 1983, т. 17, № 3, с. 526-528.

Ленинградский электротехнический
институт им. В.И. Ульянова
(Ленина)

Поступило в Редакцию
27 января 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 10

26 мая 1988 г.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ЗАПОМИНАНИЕ ПОЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ МЕТОДОМ ФОТОВЫЖИГАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ

К.К. Ребане, А.А. Гороховский,
Я.В. Кикас, Е.И. Малкин,
В.В. Пальм

Продемонстрирован метод визуализации и запоминания распределения механических напряжений (РМН) с помощью фотовыжигания стабильных спектральных провалов (ФСП) [1]. Провалы в неоднородно уширенных спектрах образуются под действием монохроматического излучения вследствие фотопревращений (часто необратимых) молекул примеси или матрицы и имеют время жизни, достигающее многих часов и суток. Их ширина обусловлена, в основном, шириной бесфонной линии и при гелиевых температурах может быть весьма малой, вплоть до 10^{-4} нм [2]. Это обуславливает высокую чувствительность провалов к разным физическим воздействиям, в том числе и механическому напряжению [3].

Общая схема регистрации РМН, предложенная в [4] и экспериментально реализуемая в настоящей работе, следующая.

Образец из материала, в котором возможно ФСП, охлаждают до требуемой температуры и подвергают воздействию внешних сил. В напряженном состоянии образец облучают монохроматическим излучением на длине волны λ в неоднородной чисто-электронной полосе