

УДК 539.124.143  
 © 1990

## О ПРИРОДЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО УЗКИХ ЛИНИЙ ЭПР В УСЛОВИЯХ ДВУХЧАСТОТНОЙ ПРОДОЛЬНОЙ МОДУЛЯЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Б. Ф. Алексеев, А. Б. Тихонов, Ю. В. Богачев,  
 О. Г. Гасимов, В. А. Янчугов

На основе квантостатистического подхода исследован механизм формирования спектра ЭПР спин-систем при двухчастотной продольной модуляции магнитного поля (ДМ ЭПР), объясняющий многие наблюдавшиеся ранее эффекты. Определены условия, при которых наблюдаются экстремально узкие линии в спектре ДМ ЭПР, и взаимосвязь параметров спектра с параметрами спин-гамильтониана. Экспериментально изучен спектр ДМ ЭПР в твердых ванадилпорфириновых комплексах, полностью согласующийся с излагаемой теорией.

Несколько лет назад был описан метод [1-6] детектирования спектров ЭПР, при использовании которого в отдельных случаях наблюдалась «гребенка» чрезвычайно узких спектральных линий. Метод предполагает двухчастотную продольную модуляцию статического магнитного поля  $B_0$ , так что результирующее магнитное поле, действующее на спин-систему в таких экспериментах, есть

$$B(t) = k(B_0 + B_{M1} \cos \Omega_1 t + B_{M2} \cos \Omega_2 t) + i 2B_1 \cos \omega t. \quad (1)$$

Детектирование (синхронное) сигнала осуществляется стандартным образом на частоте  $\Omega_1$  (или ее гармониках) при свипировании частоты  $\Omega_2$  и неизменных прочих параметрах. Всякий раз, когда  $\Omega_2 = -(n/k)\Omega_1$ ,  $n$ ,  $k$  — целые числа, возникает при определенных условиях резонансный сигнал. В работе [7] описано даже применение трехчастотной модуляции резонансных условий. Экспериментально в ЭПР системах с неоднородно-уширенными линиями с общей шириной спектра около 10 МГц (облученный плавленный кварц [1, 4, 7, 8], ТАНОЛ в водно-глицериновой смеси [2, 3], пиролизованная декстроза [9, 10] и др. [11]) наблюдалось при использовании двойной модуляции иногда до 50 линий с индивидуальной шириной каждой компоненты несколько кГц. Обсуждаемый метод двойной модуляции в ЭПР (ДМ ЭПР) применялся для изучения молекулярного движения в разнообразных системах [2, 3, 6] и неоднородности распределения радикалов в облученных твердых телах [7].

В ряде работ [1-7, 12] по ДМ ЭПР экстремально узкие линии, детектируемые в таких условиях, связывались со спиновыми пакетами. С шириной линии сопоставлялось время  $T_2$  спиновой релаксации в изохроматической спиновой группе. Предполагалась, следовательно, возможность непосредственной регистрации спектра отдельного спинового пакета. Теоретический анализ [1-7, 12] эффекта, выполненный большей частью на основе блоховских уравнений, казалось, согласовывался с такими представлениями. Однако при тщательной организации эксперимента были получены результаты, не объяснимые в рамках модели [1-7, 12]. Надежно было установлено, например, следующее.

1) В противоположность предсказаниям теории [1-7, 12] интенсивность линий спектра ДМ ЭПР пропорциональна не амплитуде СВЧ поля,

$a \sim B_1^3$  [10, 11]. 2) С привлечением независимых от ДМ ЭПР методов (ЭСЭ [8]; LODESR продольно детектируемого ЭПР [9, 10]) было показано, что ширину линий в спектре ДМ ЭПР определяет не время  $T_2$ , а время  $T_1$  спин-решеточной релаксации. 3) Спектр ДМ ЭПР и экстремально узкие линии в нем удавалось наблюдать [8-11] только в спиновых системах, для которых  $T_2 \ll T_1$ . Например, в ДФПГ, у которого  $T_2 \sim T_1 \sim 10^{-7}$  с, спектр ДМ ЭПР детектировать не удавалось [1, 9, 13].

В работах [10, 11, 13] предпринята отличающаяся по сути от [1-7, 12] попытка объяснения этих результатов. Использованы модель «одетого» атома, формализм статистического оператора и представление о полной эквивалентности продольной модуляции магнитного поля модуляции СВЧ поля. Атом рассматривается как «одетый» тремя электромагнитными полями, и формирование спектра ДМ ЭПР связывается с трехфотонными поглощательными процессами. В такой модели принципиальная роль отводится нелинейности спиновой системы.

Ниже на основе последовательного квантовостатистического подхода исследуется механизм формирования спектров ДМ ЭПР спин-систем, на которые воздействуют полем вида (1). Полученные результаты объясняют известные экспериментальные факты и указывают на условия, при которых возможно образование «гребенки» узких линий ДМ ЭПР. Анализ указывает также на новые, не отмечавшиеся в литературе, эффекты в ДМ ЭПР, ряд из которых подтвержден нами экспериментально.

Рассмотрим гомогенную систему парамагнитных центров со спином  $S=1/2$ , гамильтониан которой в присутствии магнитного поля (1) и в ВСК имеет вид (обозначения общепринятые)

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0(t) + \mathcal{H}_1, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_0(t) = S_x (\Delta + \Delta_1 \cos \Omega_1 t + \Delta_2 \cos \Omega_2 t) + \mathcal{H}_d^0,$$

$\Delta = \gamma B_0 - \omega$ ,  $\Delta_{1(2)} = \gamma B_{M1(2)}$ ,  $\mathcal{H}_d^0$  — секулярная часть дипольного взаимодействия спинов,  $\mathcal{H}_1 = \gamma B_1 S_x = \omega_1 S_x$ .

Пусть частоты модуляции  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  удовлетворяют условиям

$$\Omega_{1(2)} T_{12}, D \gg 1, \quad \Omega_{1(2)} \ll \omega_L \quad (3)$$

( $\omega_L = \gamma B_L$  — «локальная» частота). Первое из условий (3) отображает адиабатичность (в термодинамическом смысле) модуляции, второе — квазиравновесность спиновой системы в любой момент времени, т. е. возможность приписывания системе спиновых температур. Невозмущенную матрицу плотности можно тогда в высокотемпературном приближении представить в виде

$$\rho_0 = 1 - \alpha \Delta S_x - \beta \mathcal{H}_d^0,$$

где  $\alpha = \hbar/kT_x$ ,  $\beta = \hbar/kT_z$  — обратные температуры зеемановского и диполь-дипольного резервуаров. Возмущение  $\omega_1 S_x$  приводит, как известно, к взаимосвязанной эволюции температур  $\alpha$  и  $\beta$ . В рассматриваемой задаче в этих температурах появляются составляющие, осциллирующие на частотах, кратных  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , и их комбинациях. Ниже, однако, возмущение  $\omega_1 S_x$  считаем столь малым, что эффектами дипольного резервуара можно пренебречь (принимая  $\beta \approx 0$ ). Тогда матрицу плотности представим в виде

$$\rho(t) = 1 - \alpha(t) \Delta S_x + \rho_2(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t). \quad (4)$$

Здесь  $\rho_1(t)$  диагональна в том представлении, в котором диагонален оператор  $S_x$ , а  $\rho_2(t)$  недиагональна в этом представлении и мала.

Эволюция матрицы плотности описывается уравнением Лиувилля

$$d\rho(t)/dt = -i[\mathcal{H}_0(t) + \mathcal{H}_1, \rho(t)] = -i(L_0(t) + L_1)\rho(t), \quad (5)$$

где  $L_0(t)$ ,  $L_1$  — операторы Лиувилля. Введем далее стандартным образом [14] проекционный оператор  $P$  так, чтобы

$$P\rho(t) = \rho_1(t), \quad (1 - P)\rho(t) = \rho_2(t). \quad (6)$$

Единственным существенным оператором является  $S_z$ , поэтому

$$P = \frac{S_z}{\text{Sp}\{S_z^2\}} \text{Sp}\{S_z \dots\}.$$

Уравнение (5) с учетом (6) дает

$$P d\rho_1/dt = d\rho_1/dt = -i P L_1 \rho_1(t), \quad (7)$$

$$(1 - P) d\rho_1/dt = d\rho_2/dt = -i (1 - P) (L_0(t) + L_1) \rho_2(t) - i L_1 \rho_1(t). \quad (8)$$

Из уравнения (8) в первом приближении по малому возмущению  $L_1$  и с учетом начального условия  $\rho_2(0) = 0$  получаем

$$\rho_2(t) = -i \int_0^t S(t, t') L_1 \rho_1(t') dt', \quad (9)$$

где

$$S(t, t') = \exp \left[ -i \int_{t'}^t L_0(t'') dt'' \right].$$

Подставляя результат (9) в уравнение (7), имеем

$$d\rho_1/dt = - \int_0^t P L_1 S(t, t') L_1 \rho_1(t') dt'. \quad (10)$$

Умножим равенство (10) слева на оператор  $S_z$  и вычислим шпуры

$$\frac{d}{dt} \text{Sp}\{S_z \rho_1(t)\} = - \int_0^t \text{Sp}\{S_z P L_1 S(t, t') L_1 \rho_1(t')\} dt'. \quad (11)$$

Замечаем далее, что

$$\langle S_z(t) \rangle = - \text{Sp}\{S_z \rho_1(t)\} / \text{Sp}\{S_z^2\} = \Delta \alpha(t). \quad (12)$$

Введем также новую переменную интегрирования  $\tau = t - t'$ , тогда вместо (11) получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle S_z(t) \rangle = & - \frac{\omega_1^2}{\text{Sp}\{S_z^2\}} \int_0^t \text{Sp} \left\{ S_y \exp \left[ -i \int_{t-\tau}^t \mathcal{H}_0(t'') dt'' \right] \times \right. \\ & \left. \times S_y \exp \left[ i \int_{t-\tau}^t \mathcal{H}_0(t'') dt'' \right] \right\} \langle S_z(t - \tau) \rangle d\tau. \end{aligned} \quad (13)$$

Далее с учетом выражения (2) для  $\mathcal{H}_0(t)$  вычисляем шпур справа в уравнении (13). Опуская эти громоздкие, но довольно стандартные расчеты, для шпура имеем

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\dots) = \text{Sp}\{S_y^2\} \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} [\cos(n\Omega_1 + k\Omega_2) t G(\tau) \cos \Delta_{ml}\tau - \\ - \sin(n\Omega_1 + k\Omega_2) t G(\tau) \sin \Delta_{ml}\tau], \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$G(\tau) = \text{Sp}\{S_y \exp(-i \mathcal{H}_d^0 \tau) S_y \exp(i \mathcal{H}_d^0 \tau)\} / \text{Sp}\{S_y^2\}$$

— функция релаксации поперечной намагниченности. Для компактности записи в (14) и ниже обозначено:  $\Delta_{ml} = \Delta + m\Omega_1 + l\Omega_2$ ;  $J_{nmkl} = J_{n+m}(\beta_1) \times \times J_m(\beta_1) J_{k+l}(\beta_2) J_l(\beta_2)$ ;  $J_n, \dots$  — функции Бесселя;  $\beta_{1(2)} = \Delta_{1(2)}/\Omega_{1(2)}$ .

Подставляя шпур (14) в уравнение (13), получаем

$$\frac{d}{dt} \langle S_z(t) \rangle = -\omega_1^2 \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} \left[ \cos(n\Omega_1 + k\Omega_2) t \int_0^t G(\tau) \cos \Delta_{ml}\tau \langle S_z(t - \tau) \rangle d\tau - \right.$$

$$- \sin(n\Omega_1 + k\Omega_2) t \int_0^t G(\tau) \sin \Delta_{ml} \tau \langle S_x(t-\tau) \rangle d\tau \Big]. \quad (15)$$

Поскольку функция  $G(\tau)$  уменьшается почти до нуля за время  $T_2 \sim \omega_L^{-1}$ , а  $\langle S_x(t) \rangle$  изменяется намного медленнее, чем  $G(t)$ , можно в (15) приближенно считать  $\langle S_x(t-\tau) \rangle \simeq \langle S_x(t) \rangle$  и верхний предел интегрирования устремить к бесконечности. Замечаем далее, что

$$\frac{1}{\pi} \int_0^t G(\tau) \frac{\cos \Delta_{ml} \tau}{\sin \Delta_{ml} \tau} d\tau = \frac{g(\Delta_{ml})}{g'(\Delta_{ml})}.$$

Здесь  $g(\Delta)$ ,  $g'(\Delta)$  — соответственно функции формы абсорбционного и дисперсионного сигналов ЭПР. Уравнение (15) сводится, следовательно, к виду

$$\frac{d}{dt} \langle S_x(t) \rangle = -\pi\omega_1^2 \langle S_x(t) \rangle \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} [g(\Delta_{ml}) \cos(n\Omega_1 + k\Omega_2)t - g'(\Delta_{ml}) \sin(n\Omega_1 + k\Omega_2)t]. \quad (16)$$

Можно видеть, что в случаях, когда частоты модуляции удовлетворяют условию  $|n\Omega_1 + k\Omega_2| \ll \omega_L$  (см. неравенство (3)), слагаемыми в (16), пропорциональными дисперсионной компоненте, можно пренебречь (их вклад  $\sim (n\Omega_1 + k\Omega_2)/\omega_L$ ).

Учтем далее релаксацию продольной намагниченности феноменологически, добавляя к уравнению (16) справа стандартное слагаемое  $(S_L - \langle S_x(t) \rangle)/T_1$  (здесь  $T_1 \equiv T_{1z}$ ). Тогда уравнение движения продольной намагниченности приобретает вид

$$d \langle S_x(t) \rangle / dt + W(t) \langle S_x(t) \rangle = (S_L - \langle S_x(t) \rangle) / T_1, \quad (17)$$

$$W(t) = \pi\omega_1^2 \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} g(\Delta_{ml}) \cos(n\Omega_1 + k\Omega_2)t \quad (18)$$

— вероятность индуцированных переходов в данной задаче. Решение уравнения (17) ищем в виде

$$\langle S_x(t) \rangle = S_x^*(t) \exp(-t/T_1), \quad (19)$$

при этом

$$dS_x^*(t)/dt + W(t) S_x^*(t) = (S_L/T_1) \exp(t/T_1). \quad (20)$$

Общее решение уравнения (20) возможно найти методом вариации произвольной постоянной, тогда

$$S_x^*(t) = \exp \left[ - \int_0^t W(t') dt' \right] \left\{ (S_L/T_1) \int_0^t \exp \left[ (t'/T_1) + \int_0^{t'} W(t'') dt'' \right] dt' + \text{const} \right\}, \quad (21)$$

где const есть постоянная интегрирования.

Ниже оправдано, конечно, допущение

$$\int_0^t W(t') dt' = \pi\omega_1^2 \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} g(\Delta_{ml}) \frac{\sin(n\Omega_1 + k\Omega_2)t}{n\Omega_1 + k\Omega_2} \ll 1,$$

что является условием применимости используемого здесь метода возмущений (см. (9)). Разлагая тогда соответствующие экспоненты в (21) в степенной ряд и ограничиваясь в разложениях лишь составляющими не выше первого порядка малости по  $\int W(t) dt$ , для  $\langle S_x(t) \rangle$ , согласно (19), получаем

$$\langle S_z(t) \rangle = S_L \left\{ 1 - \pi \omega_1^2 \sum_{n, m, k, l} J_{nmkl} \frac{T_1 g(\Delta_{ml})}{1 + (n\Omega_1 + k\Omega_2)^2 T_1^2} [\cos(n\Omega_1 + k\Omega_2)t + (n\Omega_1 + k\Omega_2) T_1 \sin(n\Omega_1 + k\Omega_2)t] \right\}. \quad (22)$$

Из (22) видно, что  $\langle S_z(t) \rangle$  содержит постоянную составляющую ( $n=k=0$ )

$$\langle S_z \rangle = S_L \left[ 1 - \pi \omega_1^2 \sum_{m, l} J_m^2(\beta_1) J_l^2(\beta_2) T_1 g(\Delta + m\Omega_1 + l\Omega_2) \right]$$

(родственное выражение использовалось для интерпретации спектров ДМ ЭПР ранее [10]) и компоненты, осциллирующие на комбинациях частот  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Выражение (22) здесь промежуточное, важно само по себе, ибо при использованных допущениях описывает динамику продольной намагниченности в условиях двухчастотной модуляции, составляющую основу известного метода LODESR. Из (22) возможно, конечно, видеть и динамику  $\langle S_z(t) \rangle$  при одночастотной модуляции; для этого достаточно положить в (22), например,  $\beta_2=0$ ,  $\Omega_2=0$ . Отметим, что намагниченность  $S_L$  в (22) — также осциллирующая функция, но глубина ее осцилляций  $\sim \Delta_{1,2}/\omega_0 \ll 1$ , и такими осцилляциями пренебрегаем.

Для абсорбционного сигнала ЭПР, традиционно детектируемого в условиях ДМ ЭПР, имеем

$$v(t) = \text{Sp} \{ S_{y\rho_2}(t) \} / \text{Sp} \{ S_y^2 \} = \pi \omega_1 \langle S_z(t) \rangle \sum_{p, r, q, s} J_{prqs} g(\Delta_{rs}) \cos(p\Omega_1 + q\Omega_2)t. \quad (23)$$

Подставляя сюда выражение (22) для  $\langle S_z(t) \rangle$ , можно выделить в  $v(t)$  две составляющие. Первая из них

$$v_1(t) = \pi \omega_1 S_L \sum_{p, r, q, s} J_{p+r}(\beta_1) J_r(\beta_1) J_{q+s}(\beta_2) J_s(\beta_2) g(\Delta + r\Omega_1 + s\Omega_2) \cos(p\Omega_1 + q\Omega_2)t \quad (24)$$

не учитывает динамику продольной намагниченности, она лишь отражает эффект «фазовой модуляции ларморовой спиновой прецессии». Так, в случае одночастотной модуляции ( $\beta_2=0$ ,  $\Omega_2=0$ ) из (24) непосредственно следует известная формула Бургесса—Брауна [15], полученная ранее на основе блоховских уравнений. В условиях же ДМ ЭПР осуществляют синхронное детектирование (СД) спектра ЭПР на частоте  $\Omega_1$  при  $\Delta = \text{const}$ , но сканируемой частоте  $\Omega_2$ . В этом случае на выходе СД, как видно из (24), кроме постоянной составляющей, отвечающей  $p=1$ ,  $q=0$ , будет появляться сигнал всякий раз, когда  $p\Omega_1 + q\Omega_2 = \Omega_1$ . Ширина спектра таких «биений»  $\delta\Omega \sim t_c^{-1}$ , где  $t_c$  — постоянная времени СД. Поскольку, как видно из (24), в спектре «биений» содержится мало физической информации об объекте исследования, от их маскирующего эффекта следует избавляться, что возможно, если время  $t_{\text{нп}}$  прохождения спектра удовлетворяет условию

$$t_{\text{нп}} = t_c^{-1} / (d\Omega_2/dt) \ll t_c. \quad (25)$$

Во второй составляющей сигнала  $v(t)$ , здесь наиболее важной, удержим только компоненты, осциллирующие на частоте  $\Omega_1$ . Для этого полагаем индексы суммирования  $q=k$ ,  $p=n-1$ . Тогда получаем

$$v_2(t) = -\pi^2 \omega_1^2 S_L \sum_{\substack{n, m, k, l \\ p, r, q, s}} J_{n+m}(\beta_1) J_m(\beta_1) J_{k+l}(\beta_2) J_l(\beta_2) I_{n-1+r}(\beta_1) J_r(\beta_1) J_{k+s}(\beta_2) \times \\ \times J_s(\beta_2) \frac{T_1 g(\Delta_{ml}) g(\Delta_{rs})}{1 + (n\Omega_1 + k\Omega_2)^2 T_1^2} [\cos \Omega_1 t + (n\Omega_1 + k\Omega_2) T_1 \sin \Omega_1 t]. \quad (26)$$

Из (26) видно, что при сканировании частоты  $\Omega_2$  будет появляться в спектре ДМ ЭПР линия лоренцевой формы всякий раз, когда  $n\Omega_1 + k\Omega_2 = 0$ , т. е. при  $\Omega_2 = -(n/k)\Omega_1$ . Интенсивности линий пропорциональны, как

видно из (26),  $\omega_1^3 \approx (\gamma B_1)^3$  (конечно, при выполнении условия  $\pi^2 \omega_1^3 g^2 (\Delta) T_1 \ll 1$ ), что полностью согласуется с экспериментальными результатами [10, 11]. Полуширина линий ДМ ЭПР на полувысоте есть  $\delta \Omega_2 = (k T_1)^{-1}$  (обычно  $k=1$ ), т. е. полностью определяется только временем спин-решеточной релаксации. Именно такие результаты получены и в экспериментах [8-10]. Отметим далее, что перечисленными свойствами спектр ДМ ЭПР обладает лишь при выполнении условий (3). Объединяя их совместно и замечая, что  $\omega_l \sim T_2^{-1}$ , получаем условие пригодности полученных ранее результатов

$$T_1 \gg \Omega_1^{-1} \gg T_2 \quad \text{или} \quad T_1 \gg T_2. \quad (27)$$

При нарушении неравенств (27) рассмотренная модель формирования спектра ДМ ЭПР не корректна. Заметим также, что с учетом (27) влияние множителей  $g(\Delta_{ml})$ ,  $g(\Delta_{rs})$  в (26) на форму наблюдаемых линий в спектре ДМ ЭПР пренебрежимо мало, что ранее и предполагалось.

Поскольку ширина спектра каждой линии при ДМ ЭПР  $\delta \Omega_2 \sim T_1^{-1}$ , неискаженное детектирование линии (например, для целей  $T_1$ -релаксометрии) возможно, если только

$$t_{\text{np}} = T_1^{-1} / (d\Omega_2/dt) \gg t_c. \quad (28)$$

Чтобы, кроме того, физически информативная линия ДМ ЭПР не маскировалась эффектами сигнала  $v_1(t)$ , необходимо также выполнение условия (25). Совместно с (28) тогда получаем

$$T_1^{-1} t_c \gg t_c^2 (d\Omega_2/dt) \gg 1. \quad (29)$$

Неравенства (27), (29) представляют важными, ибо они связывают параметры спин-системы и условия проведения эксперимента, при которых возможно наблюдение экстремально узких линий в спектрах ДМ ЭПР.

Некоторые из изложенных здесь результатов проверены нами экспериментально. В стандартном спектрометре ЭПР X-диапазона была предусмотрена двухчастотная модуляция магнитного поля  $B_0$  с частотой  $\Omega_1/2\pi = 100$  кГц = const и с линейно-сканируемой частотой  $\Omega_2/2\pi$  от 10 до 350 кГц. Скорость сканирования  $d\Omega_2/dt$  менялась в широких пределах. Детектирование сигнала осуществлялось на частоте  $\Omega_1$ . Образцами служили твердые неупорядоченные ванадилпорфириновые комплексы, линии СТС которых при 77 К неоднородно уширены за счет ССТВ неспаренного электрона иона ванадия с соседними ядрами лигандов. С использованием метода, описанного в [16], измерены при 77 К времена релаксации в изогруппах комплексов:  $T_1 \sim 10^{-5}$ ,  $T_2 \sim 10^{-7}$  с. Следовательно,  $T_1 \gg T_2$  и объекты исследования хорошо удовлетворяют обсуждаемой здесь модели. В спектрах ДМ ЭПР ванадилпорфириновых комплексов, ранее не изучавшихся этим методом, в общем случае отчетливо наблюдался суперпозиционный эффект, обусловленный сигналами  $v_1$  и  $v_2$  (выражения (24) и (26)). При изменении скорости сканирования частоты  $\Omega_2$  или постоянной времени  $t_c$  СД спектр ДМ ЭПР трансформировался и экстремально узкие линии в спектре, отвечающие сигналу  $v_2$ , наблюдались только при выполнении условия (29). Наименьшая полуширина линий в «гребенке» сигнала  $v_2$  составляла около 10 кГц. Найденное отсюда время релаксации согласуется со значением времени  $T_1$  (но не  $T_2$ ), характерным для данных образцов. Интенсивность линий в спектре  $v_2$  зависела от СВЧ мощности в резонаторе спектрометра  $\sim P^{3/2}$  (т. е.  $\sim \omega_1^3$ ), как это и предписывается выражением (26).

Таким образом, изложенная квантостатистическая модель формирования спектров ДМ ЭПР в спиновых системах, удовлетворяющих принятым допущениям, корректно отображает наблюдаемые эффекты, кроме того, указывает на условия генерирования экстремально узких линий при двухчастотной продольной модуляции и на физическую информацию, содержащуюся в таких спектрах.

Список литературы

- [1] Rakvin B., Islam T., Miyagawa I. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. N 17. P. 1313—1315.
- [2] Rakvin B. // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 109. N 3. P. 280—284.
- [3] Perič M., Rakvin B., Dulčić A. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. N 3. P. 1079—1084.
- [4] Perič M., Rakvin B., Dulčić A. // *J. Magn. Reson.* 1985. V. 63. N 1. P. 88—94.
- [5] Perič M., Rakvin B., Dulčić A. // *Fizika.* 1985. V. 17. N 2. P. 151—153.
- [6] Perič M., Rakvin B., Dulčić A. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 126. N 6. P. 574—578.
- [7] Swann J. T., Miyagawa I. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 3. P. 1157—1161.
- [8] Belov P. G., Milov A. D. // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 151. N 1—2. P. 79—82.
- [9] Giordano M., Leporini D., Santucci S., Umeton C. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1987. V. 20. N 25. P. 3975—3978.
- [10] Giordano M., Leporini D., Martinelli M., Pardi L., Santucci S., Umeton C. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. N 2. P. 607—616.
- [11] Leporini D., Martinelli N., Santucci S., Umeton C. // *Sol. St. Comm.* 1986. V. 60. N 7. P. 575—579.
- [12] Dulčić A., Perič M. // *J. Magn. Reson.* 1988. V. 76. N 3. P. 427—439.
- [13] Martinelli M., Pardi L., Colacicchi S., Santucci S., Umeton C. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 118. N 3. P. 279—282.
- [14] Zwanzig R. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. N 5. P. 1338—1341.
- [15] Алексеев Б. Ф., Сердюк А. С., Соботковский Б. Е. // *Изв. вузов, физика.* 1974. № 10. С. 51—56.
- [16] Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., Овчаров В. В., Федин С. Г. // *Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела.* Черноголовка, 1982. С. 113—115.

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

Поступило в Редакцию  
20 сентября 1989 г.