

## Эффекты прохождения в ЭПР 2-мм диапазона

Анциферова Л.И., Гринберг О.Я. Дубинский А.А. Криничный В.И., Лебедев Я.С.

### Введение

### Методика эксперимента

Все эксперименты проводили на спектрометре ЭПР 2-мм диапазона [7] с объемным резонатором  $H_{011}$ . Использовали модуляционный принцип регистрации на частотах 100 и 200кГц, при этом была обеспечена возможность регистрации I и II гармоники синфазной и квадратурной составляющих сигналов дисперсии и поглощения. Для настройки спектрометра использовали монокристаллы катион-радикальных солей, предоставленные с.н.с. ИХФ АН СССР Р.Н. Любовской. Сигнал монокристалла дибензотетратиофульвалена гексабромиды платины,  $(\text{ДБТТФ})_3^+ \text{PtBr}_6^-$ , в 2-мм диапазоне ЭПР представляет собой интенсивный ненасыщаемый микроволновой мощностью синглет с шириной  $\Delta H = 4.8$  Э. Маленький монокристалл ( $l < 0,1\text{мм}$ ) приклеивали на внутреннюю поверхность неподвижного поршня СВЧ резонатора. При этом его сигнал регистрировался в магнитном поле, соответствующем величине  $g = 2,0055$ . Было обнаружено, что монокристалл эталона, помещенный в центр капилляра  $\varnothing \approx 0.6$  мм с исследуемым раствором, ориентируется внешним магнитным полем, что приводит к сдвигу резонанса в низкие поля на 275 Э ( $g = 2.0166$ ). В работе использовались обе варианта расположения эталона, интересно отметить, что при настройке по монокристаллам, один из которых был приклеен к поршню СВЧ резонатора, а другой находился в центре образца, наблюдалось некоторое различие ВЧ и СВЧ фаз сигналов (не более  $2-4^\circ$ ).

Точную регулировку фазы СВЧ осуществляли по форме сигнала эталона путем изменения напряжения на отражателе клистрона: при регистрации сигнала поглощения добивались симметрии второй производной ненасыщаемого сигнала эталона на экране осциллографа при медленной развертке внешнего магнитного поля, а при регистрации сигнала дисперсии добивались симметрии первой производной сигнала эталона. Для настройки фазы ВЧ модуляции использовался описанный ранее [8] способ настройки по минимуму сигнала регистрируемого под  $90^\circ$  к модулирующему полю. Экспериментально было установлено, что настройки ВЧ и СВЧ фаз независимы. В целом описанная методика и система регистрации позволяли настраивать спектрометр с высокой точностью в различных режимах регистрации сигнала. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что квадратурная составляющая сигнала эталона не превышала 0.5 % величины синфазной составляющей.

Для оценки величины  $H_1$  в центре резонатора нами были использованы два способа.

В первом регистрировался спектр ЭПР микрокристаллика катион-радикальной соли флюорентена,  $(\text{флюорентен})_2^+ \text{PF}_6^-$  в зависимости от мощности СВЧ. В 3-см диапазоне спектр ЭПР такого кристалла представляет собой интенсивный узкий (0.03 Э) синглет. В 2-мм диапазоне спектр ЭПР расщепляется из-за мозаичности. Спектр одного из образцов представлял собой плохо разрешенный дублет с расщеплением 0.6 Э и шириной индивидуальной линии  $\Delta H_0 = 0.55$  Э. При уменьшении затухания в тракте СВЧ до 0 дБ наблюдалось ухудшение разрешения этого дублета, свидетельствующее об уширении линии

на величину  $\delta \sim \Delta H_0$ . Это позволило оценить величину  $H_1$  по формуле [9] для ширины индивидуальной линии

$$\Delta H = \Delta H_0(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \quad (1)$$

где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение для электрона,  $T_1$ ,  $T_2$  – времена релаксации В предположении  $\Delta H_0 = 1/T_2$  и  $T_1 \approx T_2$ ,  $H_1 = (2\delta\Delta H_0)^{1/2} = 0.25$  Э.

Вторая оценка величины  $H_1$  была сделана нами по формуле [9]  $2H_1 = \alpha(QkP_0)^{1/2} = 0.18$  Э. (Здесь  $\alpha = 0.2$  - расчетной коэффициент,  $Q = 2000$  - добротность резонатора,  $P_0 = 20$  мВт - паспортная мощность СВЧ клистрона,  $k = 0.02$  - затухание СВЧ тракта (17 дБ).

Эти оценки свидетельствуют, что величина  $H_1$  в центре резонатора составляет  $0.18 \div 0.25$  Э. Эффекты прохождения в 3-см диапазоне ЭПР наблюдались при величинах  $H_1$  того же порядка.

В качестве объектов исследования были выбраны природная гуминовая кислота,  $\gamma$ -облученный кварц и растворы нитроксильных радикалов в третбутилбензоле (ТББ), толуоле и других растворителях. Измерения проводили в интервале температур  $120 \div 190$  °К.

## Результаты и обсуждение

Образцы гуминовой кислоты и  $\gamma$ -облученного кварца содержали стабильные при комнатной температуре ПЦ в достаточно высокой концентрации  $\sim 10^{16} \div 10^{18}$  спин/см<sup>3</sup>.

Спектр ЭПР этих образцов в 2-мм диапазоне представлял собой одиночную линию, имеющую вид "колокола" (интегральной линии поглощения), с шириной на полувысоте  $\Delta H \approx 50$  Э. В 3-см диапазоне при малых уровнях СВЧ у таких образцов регистрировались значительно более узкие ( $\Delta H \approx 5 \div 7$  Э) несколько асимметричные синглетные линии в виде обычной первой производной линии поглощения, которые превращались в интегральный сигнал с повышением уровня мощности. В 2-мм диапазоне с понижением уровня мощности на  $10 \div 12$  дБ сигнал значительно уменьшал свою интенсивность, сохраняя при этом колоколообразную форму. Интенсивность линии интегрального вида в 2-мм диапазоне при малых амплитудах модуляции ( $H_m < 0.5$  Э) и отсутствии затухания в СВЧ-тракте увеличивалась линейно с ростом  $H_m$ . При больших амплитудах модуляции ( $0.5 \text{ Э} \leq H_m \leq 10$  Э) на интенсивность сигнала купола величина  $H_m$  практически не влияла. Изменение фазы СВЧ приводило к уменьшению интенсивности сигнала, однако спектр сохранял форму

Таблица. Разность СВЧ фазы сигналов ЭПР, зарегистрированных при быстрой ( $dH_0/dt = 10^4$  Э/с) и медленной ( $dH_0/dt = 10$  Э/с) развертках магнитного поля,  $T = 130$  К. Затухание в тракте отсутствует.

Образец	$H_m$ , Э	$\Delta\phi$ , град
Гуминовая кислота	1	10 – 15
$\gamma$ -облученный кварц	0.1	0
	1, 2.5	2 - 3

линии "колокола". В этих экспериментах было обнаружено, что СВЧ-фаза, соответствующая минимальному (или максимальному) сигналу, при регистрации по экрану осциллографа ( $dH_0/dt = 10$  Э/с) отличается от фазы сигнала при регистрации на самопишущем потенциометре ( $dH_0/dt = 10$  Э/с). Интересно отметить, что в 3-см диапазоне при аналогичных условиях регистрации и образцах эти эффекты зарегистрировать не удалось. Измеренные фазовые сдвиги представлены в таблице.

В литературе нам не удалось найти упоминаний о влиянии скорости сканирования основного поля  $H_0$  на СВЧ-фазу сигнала. Это можно понять, поскольку скорость изменения магнитного поля,  $dH/dt = dH_0/dt + \omega_m H_m \cos(\omega_m t)$ , влияющая на эффекты прохождения, определяется в основном вторым слагаемым:  $\omega_m H_m \gg dH_0/dt$ . Тем не менее, в [2] с ростом  $dH_0/dt$  обнаружено увеличение сигнала дисперсии, регистрируемого в условиях неадиабатического быстрого прохождения и  $\omega_m T_1 \gg 1$ . В [4] зарегистрировано влияние скорости и направления сканирования поля на форму линии ПЦ в полисопряженных системах. Этот

эффект удалось обнаружить при сравнении формы линии спектров (представляющих собой, по-видимому, суперпозицию сигналов поглощения и дисперсии), регистрируемых при прямой и обратной развертке магнитной модуляции с частотой 50 Гц. Скорее всего этот эффект также свидетельствует о том, что с повышением скорости сканирования интенсивность сигнала дисперсии увеличивается. Дело в том, что в условиях адиабатически быстрого прохождения при  $(T_1 T_2)^{1/2} < \omega_m^{-1}$  сигнал дисперсии при прямом и обратном сканировании имеет разные знаки. Поэтому увеличение интенсивности сигнала дисперсии при повышении скорости сканирования увеличиваем относительный вклад сигнала дисперсии, а это приводит к увеличению или к уменьшению интенсивности регистрируемого суммарного спектра в зависимости от направления изменения магнитного поля. Таким образом, наблюдаемые в [2] и [4] эффекты зависимости сигналов от  $dH_0/dt$  близки по своей природе и, по-видимому, близки к наблюдаемому нами эффекту сдвига СВЧ-фазы.

Здесь следует более подробно остановиться на том, что понимается под условиями регистрации при наблюдении эффектов прохождения. Обычно рассмотрение проводят для одиночной однородной линии, так называемого спинового пакета, описывая поведение

вектора намагниченности  $\vec{M}$  при прохождении магнитного поля через резонансное значение, например, на основании решения уравнений Блоха. Помимо структурных взаимодействий, определяющих величины  $g$ -,  $A$ - и  $D$ -тензоров, т.е. "скелет" спектра, форма сигнала ЭПР задается набором временных характеристик:  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $1/\gamma\Delta H$ ,  $1/\gamma H_1$ ,  $1/\gamma H_m$ ,  $\omega_m^{-1}$ , и  $H_1/(dH/dt)$ . Из них только первые три обусловлены природой вещества, а остальные четыре - параметры аппаратуры. Если эти параметры удовлетворяют определенным неравенствам, поведение вектора  $\vec{M}$  удастся проанализировать на качественном уровне. Соотношения, которые выполняются при регистрации данного спектра, обычно и называют условиями регистрации.

Если выполняется условие  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ , говорят об отсутствии СВЧ-насыщения. Смысл этого неравенства в том, что эффективное время релаксации  $\tau = (T_1 T_2)^{1/2}$  меньше периода прецессии  $1/\gamma H_1$  вектора намагниченности вокруг магнитной составляющей СВЧ-поля  $H_1$ . В этом случае эффекты прохождения не регистрируются, для формы линии удастся получить аналитические выражения и анализ возможных искажений формы линии достаточно полно представлен в литературе, например в [10]. Эффекты прохождения могут наблюдаться только при выполнении противоположного условия  $\tau \gg 1/\gamma H_1$ , которое получило название СВЧ-насыщения. В этом случае появление эффектов прохождения определяется соотношением времени прохождения резонанса  $H_1/(dH/dt)$  и эффективного времени релаксации  $\tau$ .

Таким образом, регистрация эффектов прохождения при малых значениях  $H_1 \approx 0.05$  Э (12 дБ) позволяет для ПЦ в  $\gamma$ -облученном кварце и в гуминовой кислоте в 2-мм диапазоне ЭПР оценить  $\tau > 10^{-4}$  с. Если время прохождения резонансных условий больше времени релаксации,  $H_1/(dH/dt) > \tau$ , релаксационные процессы не позволяют вектору намагниченности сильно отклониться от направления внешнего магнитного поля  $H_0$  и в этом случае говорят о медленном прохождении резонансных условий. Выполнение противоположного неравенства указывает на то, что релаксационные процессы за время прохождения резонанса не успевают существенно повлиять на характер движения вектора

$\vec{M}$ . Такое прохождение называют быстрым. Быстрота - необходимое условие возникновения эффектов прохождения. В случае быстрого прохождения характер движения вектора  $\vec{M}$  определяется соотношением между величиной магнитной составляющей  $H_1$  и скоростью изменения магнитного поля. Если угловая скорость изменения эффективного магнитного поля  $H_{\text{eff}}$  во вращающейся системе координат  $(dH/dt)/H_1$  оказывается меньше частоты прецессии  $1/\gamma H_1$ , вектор намагниченности  $\vec{M}$  следует за направлением  $H_{\text{eff}}$ . В этом случае  $(dH/dt \ll$

$\gamma H_1^2$ ) говорят об адиабатическом прохождении резонанса [10]. Таким образом, при адиабатически быстром прохождении вектор  $\vec{M}$  будет следовать направлению поля  $H_{\text{eff}}$ , т.е. изменять ориентацию, оставаясь всё время в плоскости XZ вращающейся системы координат. Следствием этого будет интенсивный сигнал дисперсии и чрезвычайно слабый сигнал поглощения.

При модуляционном способе регистрации в условиях адиабатически быстрого прохождения существенным оказывается соотношение времени релаксации и периода модуляции.

Если время релаксации больше периода модуляции  $\tau > \omega_m^{-1}$ , к началу следующего прохождения через резонанс вектор  $\vec{M}$  не успеет вернуться в исходное положение. Это приведет к тому, что за время больше  $\tau$  при многократном прохождении резонанса установится некая новая стационарная траектория вектора  $\vec{M}$  и для каждого спинового пакета регистрируемый сигнал дисперсии будет положительным, если среднее по периоду модуляции значение магнитного поля больше резонансного значения  $H_0$  и отрицательным, если меньше  $H_0$  [2,3]. При таких условиях регистрации форма неоднородно уширенной линии 1-ой гармоники сигнала дисперсии практически совпадает с функцией распределения спиновых пакетов, т.е. имеет вид "колокола". Фаза этого сигнала составляет  $180^\circ$  по отношению к модулирующему полю, а амплитуда не зависит от величины поля модуляции  $H_m$ .

Если время релаксации меньше периода модуляции  $\tau < \omega_m^{-1}$ , вектор намагниченности  $\vec{M}$  успевает в течение одного периода отрелаксировать в исходное состояние и для каждого спинового пакета величина сигнала дисперсии оказывается одинаковой во всех точках цикла модуляции, а знак сигнала определяется тем, с какой стороны мы приближаемся к резонансу. Форма сигнала дисперсии неоднородно-уширенной линии в этом случае также будет повторять форму Функций распределения спиновых пакетов, однако фаза сигнала будет повернута на  $90^\circ$  относительно модулирующего поля [2].

В исследованных нами системах спектр сохранял интегральную форму линии при изменении вазы СВЧ. При регистрации этих спектров не были зарегистрированы сдвиги ВЧ-фазы по отношению к модулирующему полю. Это позволяет утверждать, что в нашем случае для каждого спинового пакета наблюдаемой неоднородной линии выполняется условие быстрого прохождения  $H_1/(dH/dt) < \tau$ , при котором релаксационные процессы во время прохождения резонанса не успевают существенно повлиять на траекторию вектора  $\vec{M}$ . То есть в нашем эксперименте реализуется ситуация, близкая к рассмотренному выше адиабатически быстрому прохождению.

Однако, наличие фазовых сдвигов при изменении скорости развертки магнитного поля  $dH_0/dt$  (см. табл.) показывает, что траектория движения вектора намагниченности в условиях нашего эксперимента отличается от траектории эффективного поля  $H_{\text{eff}}$ , т.е. выходит из плоскости XZ вращающейся системы координат. Этот факт свидетельствует о том, что, по крайней мере в случае быстрого сканирования (максимальный уровень СВЧ мощности) адиабатичность нарушается и  $\gamma H_1^2 \leq dH/dt$ . Если учесть, что скорость сканирования поля  $H_0$  мало влияет на скорость прохождения резонансных условий, можно сказать, что нарушение адиабатичности обусловлено магнитной модуляцией и  $\gamma H_1^2 \leq \omega_m H_m$ . Подставив в это неравенство экспериментальные значения параметров, ( $H_1 \approx 0.2$  Э;  $H_m \approx 1$  Э), можно убедиться, что оно действительно выполняется.

Таким образом, в нашем эксперименте условия регистрации это быстрое прохождение со слабой неадиабатичностью.

В чем же тогда причина наблюдаемых фазовых сдвигов?

Скорее всего дело в том, что при малой скорости сканирования магнитного поля

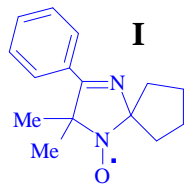
$((dH_0/dt)_{\min} = 10 \text{ Э/с})$  для каждого спинового пакета соотношение времен, в течение которых внешнее магнитное поле в результате модуляции больше или меньше резонансного значения поля, меняется мало и успевает установиться стационарная траектория вектора намагниченности. При большой скорости сканирования  $((dH_0/dt)_{\max} = 10^4 \text{ Э/с})$  положения каждого спинового пакета в модулированной части поля изменяется быстрее, чем вектор  $\vec{M}$  успевает выйти на стационарную траекторию. Характерное время, в течение которого фаза спин-пакета относительно модулирующего поля постоянна, имеет величину порядка  $H_m/(dH_0/dt)$ . Поскольку время выхода вектора  $\vec{M}$  на стационарную траекторию порядка  $\tau$  можно написать условие  $H_m/(dH_0/dt)_{\max} < \tau < H_m/(dH_0/dt)_{\min}$ , выполнение которого, в нашем случае, возможно, обеспечивает появление разовых сдвигов. Это условие для ПЦ в гуминовой кислоте позволяет оценить  $10^{-4} \text{ сек} < \tau < 10^{-1} \text{ сек}$ . Следует отметить, что для ПЦ в кварце и при большой скорости сканирования сдвиг фазы появился только при увеличении амплитуды модуляции от 0.1 до 1 Э (см. табл.). Это позволяет для  $\tau$  дать оценку  $10^{-5} \text{ сек} < \tau < 10^{-4} \text{ сек}$ . Учитывая приближенный характер этой и приведенной выше оценок, можно полагать, что для ПЦ в кварце в 2-мм диапазоне величина  $\tau \approx 10^{-4} \text{ сек}$ . Это значение в два раза превышает измеренную при 77 К в 3-см диапазоне величину  $(T_1 T_2)^{1/2} = 6 \times 10^{-4} \text{ сек}$  [12] и указывает, по-видимому, на некоторое удлинение времен релаксации в 2-мм диапазоне ЭПР по сравнению с 3-см диапазоном.

При исследовании растворов нитроксильных радикалов в толуоле, спиртах и других стеклюющихся растворителях в 2-мм диапазоне ЭПР мы встретились еще с одним интересным проявлением эффектов прохождения. В спектрах застеклованных растворов нитроксильных радикалов размораживание молекулярной подвижности при повышении температуры, как правило, вначале приводит к некоторому уменьшению ширины индивидуальных компонент, а затем уже к их более глубоким изменениям - к уширениям и сдвигам. Такое сужение индивидуальных линий обычно наблюдается при температурах на  $10 \div 15^\circ$  ниже температуры расстеклования и обусловлено, по-видимому, усреднением неразрешенной сверхтонкой структуры ближайших протонов за счет молекулярного движения. Для растворов в толуоле, например, это  $140 \div 142 \text{ К}$ .

Однако довольно часто при работе в обычном режиме (тракт СВЧ настроен на регистрацию первой гармоники сигнала поглощения) неконтролируемым образом происходило "скачкообразное" необратимое изменение формы линии, вместо "обычного" сигнала появлялся приблизительно в 10 раз более интенсивный "колоколообразный" сигнал (см. рис. 1). Сигнал "колокола" сохранялся при повышении температур почти до температуры плавления. Такие скачкообразные переходы в значительной мере усложняли проведение измерений магнитно-резонансных параметров, а их исследование затруднялось их неконтролируемым появлением. Наиболее эффективным способом борьбы с такой кристаллизацией было приготовление нового образца из того же раствора. Как правило, повторно замороженные образцы чаще подвергались описанному превращению.

Следует особо отметить, что в 3-см диапазоне подобные эффекты никогда не наблюдались, в том числе и в специально проведенных нами опытах.

Для выяснения влияния условий регистрации на спектры растворов радикалов в 2-мм диапазоне ЭПР были исследованы растворы радикала **I** в различных матрицах. Наиболее подробно были изучены растворы в третбутилбензоле (ТББ). Эта матрица удобна тем, что появление "колокола" в результате кристаллизации наблюдалось в ней чрезвычайно редко и можно было проводить регистрацию спектров в разных режимах в течение продолжительного времени без непредвиденных структурных изменений образца. Для этих образцов удавалось подобрать такие условия регистрации, при которых линия имела вид интегральной функции распределения. Следует отметить, что "колокол", возникающий в результате кристаллизации, имел несколько иную форму линии (см. рис. 1 и 2).



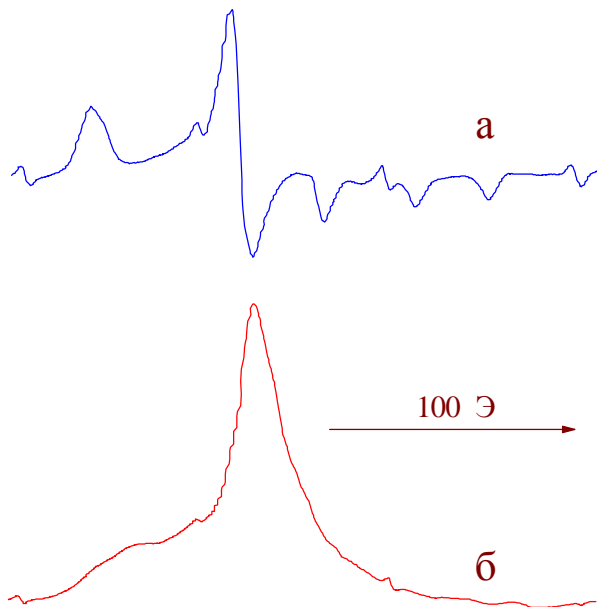


Рис. 1. Форма линии синфазной составляющей I гармонике сигнала поглощения замороженного раствора нитроксильного радикала ТМОПО в толуоле: а) в застеклованном растворе при  $T = 135$  К, б) после структурного перехода. Узкие линии – спектр эталона  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ .

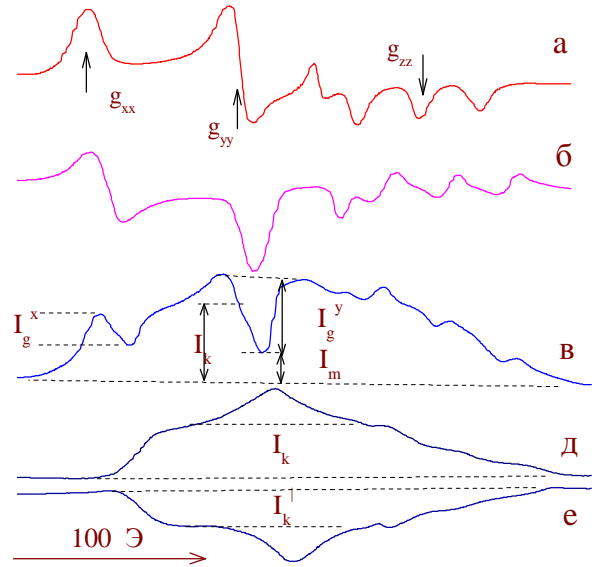


Рис. 2. Форма линии I гармонике сигналов ЭПР поглощения (а) и дисперсии (б-д) раствора радикала I в ТББ. Затухание в тракте СВЧ - 0 дБ; амплитуда магнитной модуляции а,б,в - 2 Э; г,д - 0.1 Э; частота модуляции - 100 Гц; а,б,в,г - синфазные, д-квадратурная составляющие сигналов; температура регистрации: а,б - 165 К, в,г,д - 140 К.

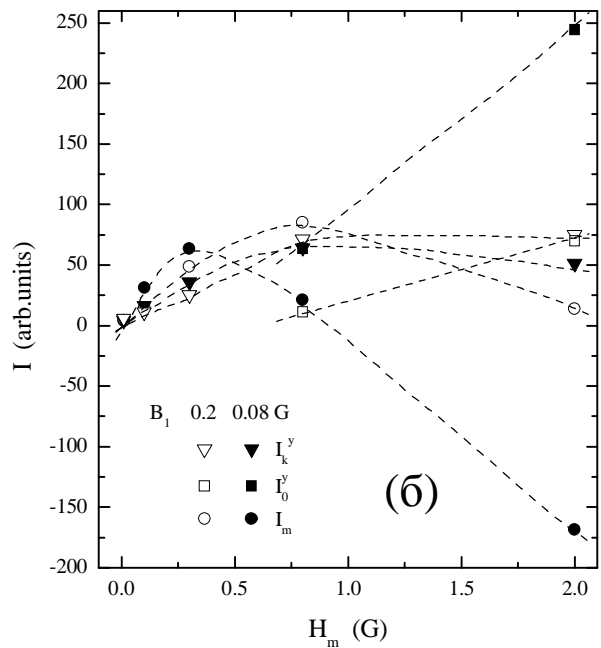
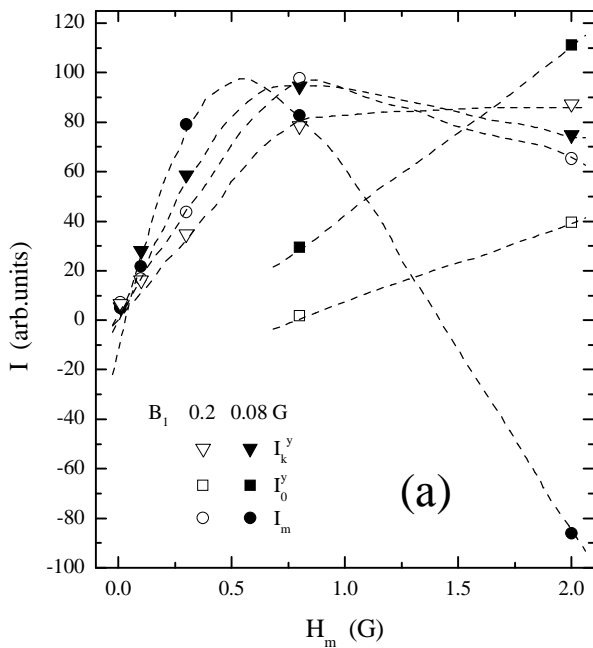


Рис. 3. Зависимость параметров формы линии  $I_k^y$ ,  $I_0^y$  и  $I_m$  (см. рис. 2) синфазной составляющей первой гармонике сигнала дисперсии растворе радикала I в ТББ от амплитуды магнитной модуляции и СВЧ поля. Температура регистрации а - 120 К, б - 160 К.

При повышении температуры регистрации выше 170 К в спектре синфазной составляющей I гармонике сигнала поглощения (рис. 2а) раствора радикала I в ТББ наблюдались уширение и сдвиг всех канонических компонент, обусловленные размораживанием вращательной молекулярной подвижности радикалов. Анализ зависимости уширения линий спектра от температуры в интервале 170 - 190 К позволил сде-

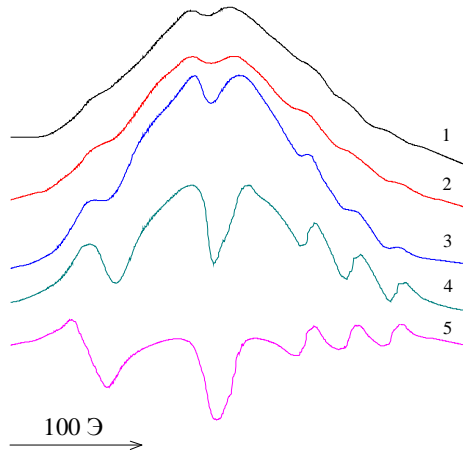


Рис. 4. Спектры синфазной составляющей I гармоника сигнала дисперсии, теоретически рассчитанные при значениях  $T_2 = 1 \times 10^{-7}$  сек,  $H_1 = 0.25$  Э,  $H_m = 0.3$  Э, 1 -  $T_1 = 1 \times 10^{-3}$  сек, 2 -  $T_1 = 5 \times 10^{-4}$  сек, 3 -  $T_1 = 1 \times 10^{-4}$  сек, 4 -  $T_1 = 3 \times 10^{-5}$  сек, 5 -  $T_1 = 1 \times 10^{-6}$  сек.

представлениями появление "колокола" свидетельствует о быстром прохождении линии, а сравнимые интенсивности сигналов дисперсии и поглощения указывают на то, что условия регистрации находятся вблизи нарушения условий адиабатического прохождения. При малых амплитудах модуляции осуществляется адиабатическое прохождение. Как видно из рис. 3, интенсивность синфазной составляющей I гармоника сигнала дисперсии, имеющей вид "колокола", линейно увеличивается с ростом  $H_m$ , вплоть до величины  $H_m \approx 0.3$  Э. Это позволяет из условия  $\gamma H_1^2 \approx \omega_m H_m$  оценить величину  $H_1 \approx 0.1$  Э, что согласуется с приведенными выше оценками  $H_1$  другими способами.

По мере увеличения амплитуды модуляции часть спиновых пакетов неоднородно уширенной линии внутри интервала  $H_m$  проходят магнитным полем настолько быстро, что условие адиабатичности нарушается. Это приводит к изменению интегральной формы линии спектра и появлению на "колоколе" компонент "обычной" первой производной сигнала дисперсии (рис. 2в), интенсивность которых растет с увеличением амплитуды модуляции (рис. 3а). Уменьшение СВЧ мощности приводит к появлению на "колоколе" компонент первой производной сигнала дисперсии уже при меньших значениях амплитуды модуляции (рис. 3б).

Как видно из рис. 3, влияние СВЧ мощности наиболее заметно проявляется на зависимости амплитуды спектра в точке максимальной интенсивности сигнала "колокола"  $I_m$  (обозначение приведено на рис. 2в).

Интересно отметить, что ВЧ-фаза, при которой достигается максимальное значение интенсивности колокола  $I_k$ , смещена относительно фазы максимального сигнала бокового эталона приблизительно на  $160^\circ$ . Как было описано в предыдущем параграфе, фаза интегрального сигнала дисперсии в условиях адиабатически быстрого прохождения сдвинута относительно фазы модулирующего поля на  $180^\circ$  при  $\tau > \omega_m^{-1}$  и на  $90^\circ$  при противоположном неравенстве. По-видимому, сдвиг на  $160^\circ$  указывает на некоторую промежуточную ситуацию, что позволяет сделать оценку  $\tau \leq 10^{-5}$  сек. Фаза обычного сигнала дисперсии, определяемого по максимальному значению параметра  $I_g$ , при этом совпадает с фазой максимального сигнала эталона.

Из этого следует вывод, что радикалы в этой матрице вращаются изотропно с  $\tau_c = 3 \times 10^{-17} \exp(0.34 \text{ eV}/RT)$  сек. Экстраполяция этой зависимости в более низкие температуры позволяет оценить  $\tau_c = 10^{-4}$  сек при  $T = 140$  К.

При температурах ниже 170 К изменения формы линии спектра синфазных составляющих I и II гармоник сигнала поглощения не наблюдались. Форма спектров, зарегистрированных в других режимах, существенно изменялась при охлаждении образца ниже 165 К. При температурах 165 К и выше форма линии сигнала дисперсии имела вид второй производной сигнала поглощения (рис. 2б). При малых амплитудах модуляции ( $H_m \leq 0.5$  Э) и максимальной СВЧ мощности понижение температуры образца ниже 165 К приводило к появлению спектров синфазной и квадратурной составляющих I гармоника сигнала дисперсии, имеющих форму линии, близкую к функции распределения резонансных частот в спектре или интегральному спектру поглощения (рис. 2г,д).

В соответствии с изложенными выше представлениями появление "колокола" свидетельствует о быстром прохождении линии, а сравнимые интенсивности сигналов дисперсии и поглощения указывают на то, что условия регистрации находятся вблизи нарушения условий адиабатического прохождения. При малых амплитудах модуляции осуществляется адиабатическое прохождение.

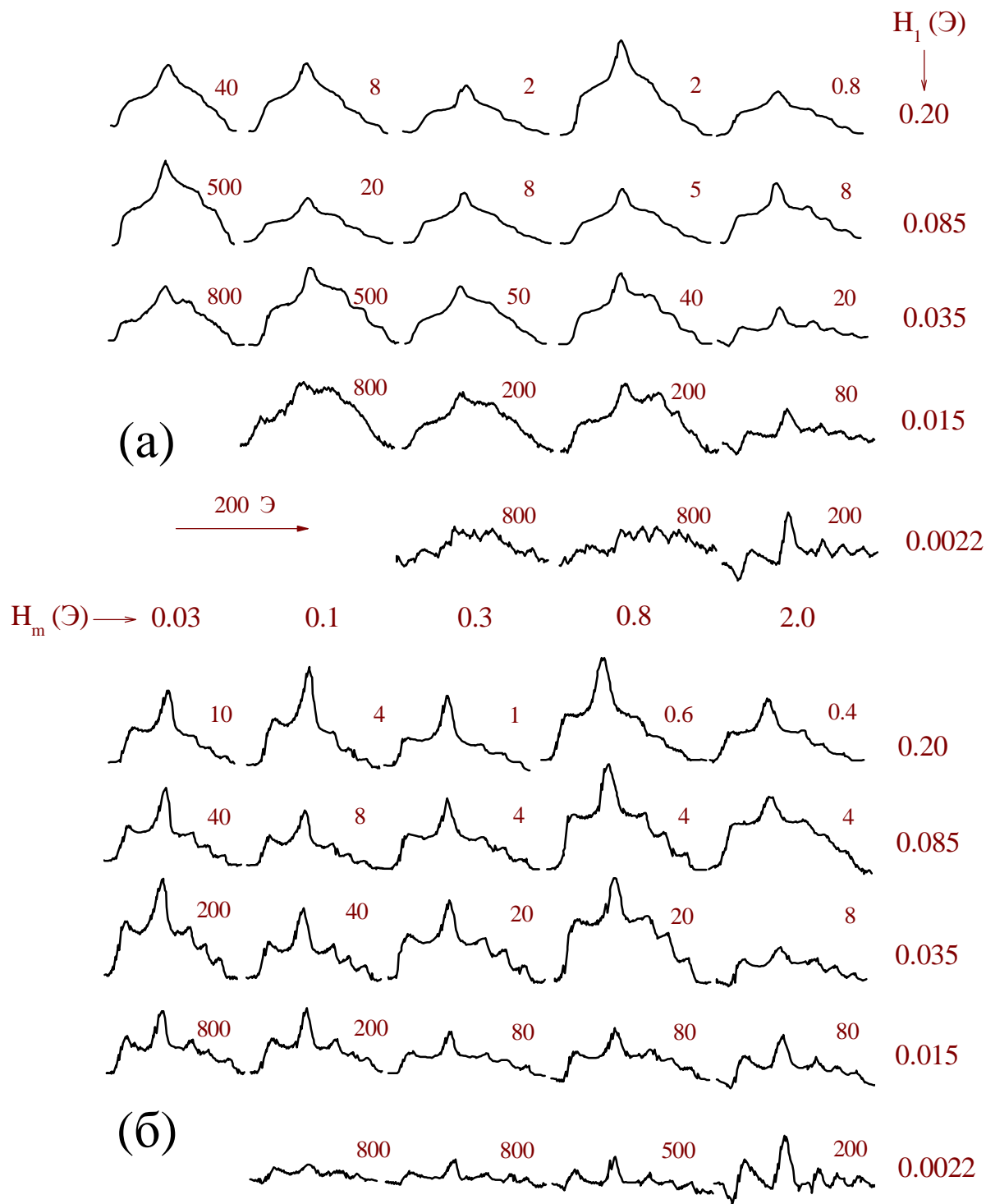


Рис. 5. Первые производные квадратурных 2-мм спектров дисперсии растворов нитроксильного радикала **I** в третбутилбензоле, зарегистрированные при различных значениях  $H_1$ ,  $H_m$  и  $T = 120$  (а) и 160 К (б). Коэффициенты ВЧ усиления приведены около соответствующих спектров..

Расчет формы линии сигналов поглощения и дисперсии с помощью уравнений Блоха, показал хорошее согласие с экспериментом (рис. 4). В этих расчетах задавались экспериментальные значения параметров, молекулярные движения считались медленными ( $\tau > 10^{-4}$  сек) и в расчетах не учитывались, а варьировались лишь величины  $T_1$  и  $T_2$ . Тем не



менее, наблюдалось удовлетворительное согласие формы линии теоретически рассчитанных и экспериментально зарегистрированных спектров I и II гармоник синфазной и квадратурной составляющих сигналов поглощения и дисперсии. Появление узких линий на теоретически рассчитанной интегральной линии сигнала дисперсии (спектр 3 на рис. 4) наблюдалось при  $\tau \approx 3 \times 10^{-5}$  сек, что согласуется с приведенной выше оценкой.

На рис. 5 приведены квадратурные спектры дисперсии ЭПР раствора нитроксильного радикала I в третбутилбензоле, зарегистрированные при различных значениях  $H_1$ ,  $H_m$  и  $T = 120$  (а) и 160 К (б)

Проведенные исследования показали, что наблюдаемые для стеклообразных образцов в 2-мм диапазоне ЭПР эффекты прохождения в целом можно объяснить, если предположить при малых величинах  $H_m$  ( $H_m < 0.3$  Э) - адиабатическое быстрое прохождение и при  $H_m > 0.3$  Э - неадиабатическое быстрое прохождение с временами релаксации  $\tau \leq \omega_m^{-1}$ . Характер эффектов прохождения "колоколообразных" линий, возникающих в результате кристаллизации растворов, был существенно иным. Изменяя условия регистрации в доступных пределах сигнал "колокола" от кристаллических образцов никаким способом не удавалось перевести в "нормальную" производную линии поглощения. Поведение этих линий напоминало эффекты прохождения для ПЦ в  $\gamma$ -облученном кварце и гуминовой кислоте - адиабатически быстрое прохождение при  $\tau > \omega_m^{-1}$ . Возможно, кристаллизация образца приводит к увеличению эффективного времени релаксации нитроксильных радикалов от  $\tau \leq \omega_m^{-1}$  в стекле к  $\tau > \omega_m^{-1}$  в поликристалле.

Было предложено несколько объяснений этого эффекта. Рассматривалось предположение о том, что релаксационные процессы могут замедляться вследствие уменьшения в поликристаллических образцах скорости диффузии кислорода. Однако, контрольные эксперименты с откачанными образцами показали, что концентрация кислорода в образце не влияет на регистрируемые эффекты прохождения. Возможно, что кристаллизация повышает "жесткость" матрицы, ограничивает амплитуды движений зонда и снижает скорости процессов релаксации, вызываемых движением.

Можно предположить также, что наблюдаемый эффект обусловлен падением скорости переноса поглощенной по спектру. В идеальном стекле близко могут находиться радикалы с различной ориентацией  $g$ - и  $A$ -тензоров и за счет диполь-дипольного взаимодействия может осуществляться спектральная диффузия. Если в результате структурного перехода образуется ближний порядок, то процессы переноса энергии могут быть замедлены.

Переход в 2-мм диапазон сопровождается увеличением ширины линии, линия становится более неоднородной, процессы перекрестной релаксации ослабевают, и в большей степени выполняется предположение о невзаимодействующих спиновых пакетах. В этом случае изменение скорости процессов переноса энергии могут быть причиной наблюдаемых эффектов.

Таким образом, в сильных ( $\sim 50$  кЭ) полях эффекты прохождения проявляются более ярко и не объясняются однозначно существующими представлениями. Например, изменение формы линии при структурном переходе в низкотемпературных стеклах (рис. 1) трудно объяснить только увеличением времен релаксации. На наш взгляд, в сильных полях могут проявляться другие эффекты, связанные с тем что при локальных концентрациях ПЦ  $C_{loc} \geq 0.1$  М/л и температуре около 100 К псевдомагнитное поле, создаваемое соседними парамагнитными центрами,  $4\pi\chi_0 H_0 \geq 0.3$  Э. Вблизи резонанса может таким образом возникнуть переменное поле, сравнимое с полем СВЧ генератора  $H_1 \approx 0.2$  Э, которое в принципе может приводить к изменению суммарной фазы СВЧ колебаний и изменением формы линии резонанса. В этом случае эффект "кристаллизации" может сводиться к вытеснению растворенных ПЦ в области с высокой локальной концентрацией. Хотя эта гипотеза нуждается в более строгом обосновании, дальнейшее изучение эффектов усиления СВЧ колебаний парамагнетиками в сильных полях представляется весьма интересным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Salpeter J., Proc. Phys. Soc., 1950, 63A, p. 334.
2. Weger M., Bell. Syst. Techn. J., 1960, v. 39, p. 1013.
3. Бугай А.А., Физика тв. тела, 1962, т. 4, с. 3027.
4. Стригуцкий В.П., Диссертационная работа кандидата физ.-мат. наук. - Москва, ИХФ АН СССР, 1974 г.
5. Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Лебедев Я.С., Успехи химии, 1983, Т. LII, вып. 9, с. 1490.
6. Криничный В.И., Анциферова Л.И., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Иванова А.И., Лебедев Я.С. - Казань, 1984, Тез. доклада ч.Ш, с. 29. Всесоюзная конференция по магнитному резонансу в конденсированных средах.
7. Галкин А.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Кабдин Н.Н., Крымов В.Н., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Оранский Л.Г., Шувалов В.Ф.,- Приборы и техника эксперимента, 1977, № 4, с. 284.
8. de Jager P.A., Hemminga M.A., J. Magn. Reson., 1978, v. 31, p. 491.
9. Лебедев Я.С, Муромцев В.И., ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, – М.: Химия, 1972, с. 255.
10. Пул Ч., Техника ЭПР-спектроскопии, – М.: Мир, 1970, 557 с.
11. Сликтер Ч., Основы теории магнитного резонанса,- М.: Мир, 1967, 324 с.
12. Basonic D., et al., Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 541.