

ности в определении симметрии парамагн. центров, к-рую можно устранить, используя внеш. электрич. поле. Линейный по  $E$  оператор  $\hat{W}'_E$  различен для разных точечных групп, не обладающих центром инверсии (для инверсионных центров  $\hat{W}'_E=0$ ). На 1-м этапе из экспериментов без поля  $E$  определяется совокупность групп с одним и тем же гамильтонианом, соответствующая симметрии спектра обычного ЭПР. На 2-м этапе используется поле  $E$  и учитывается то обстоятельство, что в каждую совокупность групп входит лишь одна группа с центром инверсии.

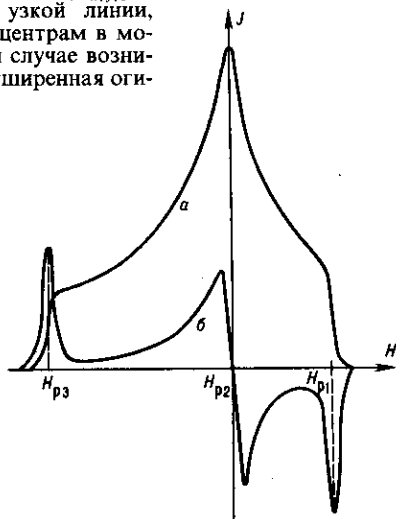
**Исследование неупорядоченных систем.** Наряду с изучением парамагн. центров в совершенных кристаллах ЭПР применяют и для исследования *неупорядоченных систем* (порошки, стёкла, растворы, кристаллы с дефектами). Особенностью таких систем является неодинаковость (неоднородность) условий в местах расположения центров из-за различий во внутр. электрич. (магн.) полях и деформациях, вызванных структурными искажениями кристалла; неэквивалентности ориентаций парамагн. центров по отношению к внеш. полям; неоднородности последних. Это приводит к разбросу параметров спинового гамильтониана и как следствие к неоднородному уширению линий ЭПР. Изучение этих линий позволяет получить информацию о характере и степени дефектности кристалла. Неоднородное уширение любой природы можно рассматривать с единой точки зрения. Общее выражение для формы линии имеет вид:

$$J(H) = [\psi [H - H_p(F)] V(F) \rho(F) dF, \quad (3)$$

где  $\psi$  — функция, описывающая исходную форму линии без учёта возмущающих факторов;  $V(F)$  — вероятность перехода в единицу времени;  $\rho(F)$  — ф-ция распределения параметров  $F(F_1, F_2, \dots, F_k)$ , характеризующих механизмы уширения (компоненты полей, деформаций, углы). Так, в случае хаотически ориентированных парамагн. центров (порошки) под  $F$  следует понимать углы Эйлера, характеризующие ориентацию частицы порошка по отношению к системе координат, связанной с внеш. полями. На рис. 2 приведён типичный спектр ЭПР порошка для спинового

гамильтониана вида  $\hat{W}_H = \beta \sum_{i=x,y,z} g_{ii} H_i \hat{S}_i$ . Вместо угл. зави-

симости одиночной узкой линии, присущей парамагн. центрам в монокристаллах, в этом случае возникает ориентационно уширенная огибающая линия.



**Рис. 2.** Сигнал электронного парамагнитного резонанса хаотически ориентированных парамагнитных центров. Линия поглощения (а) и её производная (б) в случае ромбической симметрии спинового гамильтониана. Характерные точки спектра связаны с параметрами спинового гамильтониана соотношением  $H_{pi} = \hbar\omega/\beta g_{ii}$ .

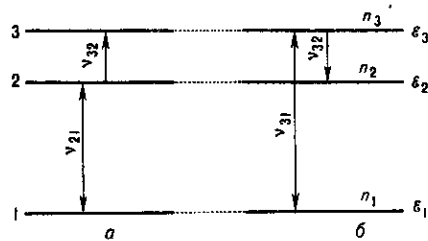
**Релаксационные процессы.** ЭПР сопровождается процессами восстановления нарушенного эл.-магн. излучением равновесия в среде, соответствующего распределению Больцмана. Эти релаксац. процессы обусловлены связью между парамагн. центром и решёткой, а также центров между собой. Соответственно различают спин-решёточную и спин-спиновую релаксацию. Если переходы под действием эл.-магн. волны преобладают, наступает явление насыщения (выравнивание населённости уров-

ней), проявляющееся в уменьшении сигнала ЭПР. Релаксац. процессы характеризуются временами релаксации и описываются кинетич. ур-ниями (см. *Кинетическое уравнение основное*). В случае двух уровней  $i$  и  $j$  ур-ния для населённости  $n_i$  и  $n_j$  имеют вид

$$\dot{n}_i = -n_i a + n_j b, \quad \dot{n}_j = n_i a - n_j b,$$

где  $a = v_{ij}^0 + v_{ij}$ ,  $b = v_{ji}^0 + v_{ji}$ ,  $v_{ij}^0$  и  $v_{ij}$  — вероятности перехода в единицу времени с уровня  $i$  на уровень  $j$  под действием эл.-магн. волны и релаксац. механизмов соответственно ( $v_{ij}^0 = v_{ji}^0$ ). Время релаксации  $T_p$  определяется выражением  $T_p = (v_{ij} + v_{ji})^{-1}$  и характеризует скорость установления равновесия. Релаксац. процессы, определяя времена жизни частиц на спиновых уровнях, приводят к их уширению, что сказывается на ширине и форме линии ЭПР. Это уширение, к-рое одинаковым образом проявляется у всех парамагн. центров, принято называть однородным. Оно определяет, в частности, ф-цию  $\psi$ , входящую в (3).

**Двойные резонансы.** Для описания спиновой системы введено понятие спиновой температуры  $T_s$ . Определяющая распределение Больцмана связь между населённостью уровней и темп-рой обобщена на случай неравновесных населённостей. Из неё при произвольных соотношениях населённости верх. ( $n_a$ ) и ниж. ( $n_b$ ) уровней следует, что  $T_s = -(\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b) / \ln(n_a/n_b)$ . При  $n_a = n_b$  (насыщение)  $T_s = \infty$ , а при  $n_a > n_b$  величина  $T_s < 0$ . Возможность создания неравновесной населённости и, в частности, ситуаций, при к-рых  $T_s = \infty$  и  $T_s < 0$ , привело к развитию двойных резонансов на базе ЭПР. Они характеризуются тем, что при наличии многоуровневой системы осуществляются резонансные переходы одновременно (или в определёл. последовательности) на двух частотах (рис. 3). Цель



**Рис. 3.** Двойной резонанс в многоуровневой системе. Выделены 3 уровня, для которых  $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 \gg \mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2$  и  $n_1^0 - n_2^0 \gg n_2^0 - n_3^0$  ( $n^0$  — равновесное значение);  $a$  — усиление поглощения; интенсивным электромагнитным излучением насыщаются уровни 1 и 2, так что  $n_1 \approx n_2 = (n_1^0 + n_2^0)/2$ ; в результате  $n_2 - n_3$  увеличивается на  $(n_1^0 - n_2^0)/2$ , и сигнал поглощения на частоте  $\nu_{32}$  резко возрастает;  $b$  — лазерный эффект; насыщение уровней 1 и 3 приводит к необходимому условию  $[n_3 - n_2 \approx (n_1^0 - n_2^0)/2 > 0]$  для генерирования эл.-магн. излучения на частоте  $\nu_{32}$ .

осуществления двойных резонансов: увеличение интенсивности поглощения за счёт увеличения разности населённости (рис. 3, а); получение источника эл.-магн. излучения путём создания на верхнем уровне большей населённости, чем на нижнем (рис. 3, б). Принцип усиления сигнала лёг в основу реализации ряда двойных резонансов в случаях, когда в системе имеются спины разных сортов. Так, при наличии электронных и ядерных спинов возможен двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР). Сверхтонкое расщепление уровней обычно значительно меньше зеемановского. Это создаёт возможность усиливать переходы между сверхтонкими подуровнями путём насыщения спин-электронных переходов. В методе ДЭЯР повышается не только чувствительность аппаратуры, но и её разрешающая способность, т. к. сверхтонкие взаимодействия с каждым ядром можно наблюдать непосредственно в соответствующем спин-ядерном переходе (в то время как анализ сверхтонкой структуры по спектру ЭПР во многих случаях затруднён из-за перекрытия линий). Благодаря этим преимуществам ДЭЯР нашёл широкое применение в физике твёрдого тела, и в частности в физике полупроводников. С его помощью удаётся проанализиро-