

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

Электронный парамагнитный резонанс
(Методическое пособие к лабораторному практикуму
«Специальный физический практикум»)

КАЗАНЬ 2020

УДК 539.26:543

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВО
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»*

*методической комиссии Института Физики Протокол № 07 от 3 июля
2020 г.*

*заседания кафедры общей физики
Протокол № 11 от 3 июля 2020 г.*

Рецензент:

Старший научный сотрудник Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Р.В. Юсупов

**АВТОРЫ: БАТУЛИН Р.Г., ЗВЕРЕВ Д.Г., РОМАНОВА И.В.,
СЕМАКИН А.С., КИЯМОВ А.Г.**

**Электронный парамагнитный резонанс. Элементы теории,
руководство и задания к лабораторным работам : учебно-
методическое пособие для студентов Института физики / Р.Г. Батулин,
Д.Г. Зверев, И.В. Романова [и др.]. Казань: К(П)ФУ, 2020. - 28 с.**

Методическое пособие предназначено для студентов Института физики приступивших к изучению курсов «Физика конденсированного состояния», «Физика твердого тела». Может быть рекомендовано для студентов Института геологии и нефтегазовых технологий и Химического института им. А.М. Бутлерова, специализирующихся в области минералогии и химии твердого тела.

© Казанский университет, 2020

© БАТУЛИН Р.Г., ЗВЕРЕВ Д.Г., РОМАНОВА И.В., СЕМАКИН А.С.,
КИЯМОВ А.Г.

2020

Содержание

1. Электронный парамагнитный резонанс	4
2. Спиновый Гамильтониан	8
2.1 Электронное Зеемановское взаимодействие (EZ)	9
2.2 Расщепление второго порядка в нулевом поле	11
2.3 Расщепление высших порядков в нулевом поле	13
2.4 Сверхтонкое взаимодействие	14
3. Лабораторная работа №523. Электронный парамагнитный резонанс в соединении ДФПГ	17
3.1 Дифенилпикрингидразил (ДФПГ)	17
3.2 Экспериментальная установка	19
3.3 Проведение эксперимента	21
3.3.1 Определение резонансного поля B_0	21
3.3.2 Определение полуширины резонансной линии	22
3.4 Вопросы к лабораторной работе	23
4. Лабораторная работа №522. Резонансное поглощение в схеме пассивного РЧ осциллятора	24
4.1 Принцип действия	24
4.2 Экспериментальная установка	25
4.3 Проведение эксперимента	25
4.4 Вопросы к лабораторной работе	27
Список литературы	28

1. Электронный парамагнитный резонанс

Эра ЭПР началась в 1944 году, когда Евгений Константинович Завойский в Казанском Государственном Университете впервые в мире обнаружил поглощение микроволнового излучения в комплексах сульфата марганца и меди. Уже изначально ЭПР стал важным методом для исследования молекулярной и кристаллической структуры, химических реакций и других проблем в физике, химии, биологии и медицине. Он основан на поглощении высокочастотного излучения парамагнитным веществом во внешнем магнитном поле. Известно, что энергия магнитного момента в магнитном поле B_0 пропорциональна величине поля и записывается следующим образом:

$$E = -\mu B_0 \quad (1)$$

Для квантовых частиц (таких как электроны, атомы, ионы и т.д.), классическое представление энергии заменяется соответствующим оператором [1, 2] и энергия этой частицы может быть записана в виде Гамильтониана, который в частности для свободного электрона в магнитном поле выглядит как:

$$\hat{H} = g_e \mu_B (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}), \quad (2)$$

где g_e - фактор спектроскопического расщепления Ланде ($g_e = 2.0023$), μ_B - магнетон Бора, $\mathbf{S}$ - спиновый оператор свободного электрона ($S = 1/2$) и $\mathbf{B}$ - вектор магнитного поля. Благодаря тому, что кроме взаимодействия электрона с магнитным полем отсутствуют другие взаимодействия, в качестве оси z системы координат можно выбрать направление магнитного поля. В этом случае, скалярное произведение в (2) упрощается и Гамильтониан приобретает вид:

$$\hat{H} = g_e \mu_B (\hat{S}_z \cdot B_0), \quad (3)$$

где B_0 величина вектора $\mathbf{B}$.

Собственные значения Гамильтониана (3) представляют собой возможные энергии свободного электрона в магнитном поле

$$E = g_e \mu_B B_0 M_s, \quad (4)$$

где $M_s = 1/2$ собственные значения оператора $\hat{S}_z$ соответствующие параллельному и антипараллельному направлениям электронного спина момента относительно магнитного поля. Таким образом, расщепление между энергетическими состояниями нулевое в отсутствии магнитного поля и увеличивается линейно с увеличением B_0 (Рис. 1). Если мы поместим наш спин в переменное микроволновое (MW) поле с частотой, соответствующей расщеплению между уровнями энергии, мы будем наблюдать магнитно-дипольные переходы:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой базовые резонансные условия для свободного электрона. Резонансные поля свободного электрона для разных частот микроволнового излучения, используемого в ЭПР спектроскопии представлены в Таблице 1. Существует два способа получения резонансного поглощения в ЭПР спектрометрах: (а) варьирование MW частоты в постоянном магнитном поле и (б) изменение магнитного поля при поддержании фиксированной частоты MW. По техническим причинам (например, из-за сильной зависимости мощности источников микроволнового излучения от частоты) в коммерческих ЭПР спектрометрах используется второй метод.

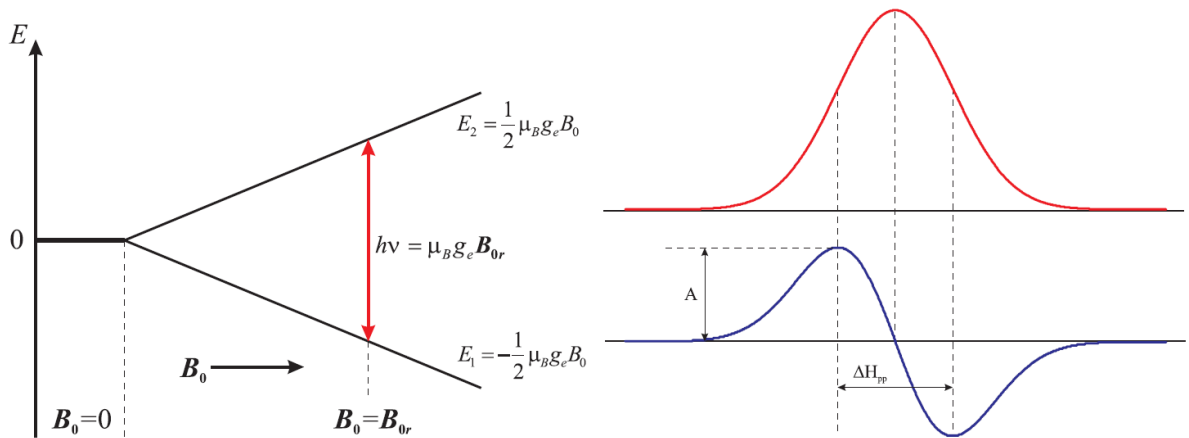


Рисунок 1. Схема энергетических уровней электрона со спином $S = 1/2$ во внешнем магнитном поле (слева) и, соответствующая магнитодипольному переходу, резонансная кривая (справа). Красная кривая соответствует линии поглощения, синяя – линии дисперсии.

Таблица 1. Резонансные поля свободного электрона на различных частотах ЭПР

Полоса излучения	Типичная частота (ГГц)	Резонансное магнитное поле (мТ) для $g=2.0023$
L	1.2	43
S	3.6	128
X	9.5	339
K	24	856
Q	34	1200
W	94	3354
G	180	6423
-	263	9385

В простейшем случае, ширина линии ЭПР ΔB в однородном магнитном поле B_0 определяется принципом неопределенности ΔE резонансного перехода. В данном случае $\Delta E \cdot T \geq \hbar / 2$, где T - время жизни электрона в определенном энергетическом состоянии. Так как для парамагнитной частицы со спином $S = 1/2$: $\Delta E = h\nu = g_s \mu_B \Delta B_0$, то ширина линии ЭПР в этом случае определяется соотношением:

$$\Delta B_0 = \frac{\hbar}{2g_s \mu_B T}. \quad (6)$$

Таким образом, ширина линии ЭПР не зависит от частоты измерения и определяется лишь релаксационными характеристиками парамагнитного центра. Однако, это справедливо только в случае, когда энергия свободного электрона зависит только от взаимодействия с магнитным полем. Обычно парамагнитный резонанс имеет дело с неспаренными электронами в атомах, молекулах и кристаллических решетках, которых электрон несвободен и участвует в различных электростатических и магнитных взаимодействиях.

Чтобы записать полную энергию иона с учетом взаимодействия с кристаллическим окружением в квантово-механическом приближении, необходимо сделать несколько допущений. Во-первых, вследствие того, что масса ядра значительно больше массы электрона можно не рассматривать движение ядер и сфокусироваться только на движении электрона (приближение Борна-Оппенгеймера). Кроме того, можно ограничиться квантово-механическим описанием только валентных электронов, предполагая, что они расположены в среднем поле, которое создается ядром иона и заполненной внутренней электронной оболочкой. Взаимодействие парамагнитного иона с кристаллической

решеткой можно рассчитать, если ввести, так называемый, потенциал кристаллического поля.

Полный гамильтониан $\hat{H}$ парамагнитного иона с одним ядром и заполненной электронной оболочкой, который взаимодействует с внешним магнитным полем, записывается следующим образом [3]:

$$\hat{H} = \sum_i \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(\mathbf{r}_i) + V_c(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{NZ} \quad (7)$$

Первое слагаемое в уравнении (7) представляет собой кинетическую энергию валентных электронов. Второе и третье слагаемое описывают, соответственно, кулоновское притяжение (отталкивание) между валентным электроном и ядром иона, а взаимодействие валентного электрона с заполненной электронной оболочкой записывается в приближении среднего поля. Четвертое слагаемое описывает потенциал кристаллического поля, который представляет собой кулоновское взаимодействие между валентными электронами и ионами кристаллической решетки. Пятое слагаемое в уравнении (7) учитывает кулоновское отталкивание между валентными электронами. Обычно это слагаемое можно разделить на сферически-симметричную и не сферически-симметричную части:

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \hat{H}_{e-e,SS} + \hat{H}_{e-e,NS} \quad (8)$$

Следующее слагаемое в (7) представляет собой спин-орбитальное взаимодействие отдельных валентных электронов:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \mathcal{E}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (9)$$

$\hat{H}_{SS}$ описывает спин-спиновое взаимодействие между магнитными моментами валентных электронов. Наконец, последние четыре слагаемых в (7) представляют собой электронное Зеемановское взаимодействие, сверхтонкое взаимодействие (HFI), ядерное квадрупольное взаимодействие (NQR) и ядерное Зеемановское взаимодействие.

Электронная структура парамагнитного дефекта может быть выяснена анализом, для начала, наиболее значимых вкладов в Гамильтониан (7). Первые три слагаемых в уравнении (7) представляют собой, так называемое, приближение среднего поля. В пределах этого приближения, многоэлектронное взаимодействие может быть разделено на сумму одноэлектронных взаимодействий и собственные состояния Гамильтониана

становятся антисимметризованными произведениями одноэлектронных волновых функций называемых Слеттеровскими детерминантами, которые в последующем могут быть объединены с использованием теоремы Вигнера-Экарта в несколько вырожденных состояний. Если включить в рассмотрение пятое слагаемое, симметрия Гамильтониана уменьшится, и он станет инвариантом только в отношении вращения полного углового и спинового моментов валентных электронов. В этом случае большинство Слеттеровских вырождений снимается, и энергетические уровни расщепляются на множество конфигураций, соответствующих L и S , полным орбитальным и спиновым угловым моментам, соответственно. Возможные значения L и S ограничены правилами взаимодействия угловых моментов и принципом Паули [3]. Типичное расщепление уровней энергии между основным и первым возбужденным уровнем в этом случае порядка 10^{15} Гц.

Спин-орбитальное взаимодействие $\hat{H}_{so}$ еще более понижает симметрию и объединяет L и S в полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Энергетическое расщепление между спин-орбитальными уровнями имеет порядок 10^{13} Гц.

Спин-спиновое взаимодействие $\hat{H}_{ss}$ приблизительно на два порядка меньше, чем спин-орбитальное взаимодействие и не ведет к дальнейшему расщеплению тонкой структуры уровней.

Оставшиеся члены гамильтониана $\hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{NZ}$ в уравнении (7) гораздо меньше по величине, чем рассмотренные выше, и ведут к дальнейшему расщеплению основного состояния. Вклады $\hat{H}_{EZ}$ - электронное зеемановское взаимодействие и $\hat{H}_{HF}$ - сверхтонкое взаимодействие будут рассмотрены ниже. Рассмотрение вкладов $\hat{H}_Q$ - квадрупольное взаимодействие и $\hat{H}_{NZ}$ - ядерное зеемановское взаимодействие выходит за рамки данного методического пособия.

2. Спиновый Гамильтониан

Точное решение уравнения Шредингера для дефекта в кристаллической решетке слишком сложно для анализа спектров ЭПР даже с учетом приближений, описанных в предыдущем разделе. ЭПР наблюдается, когда осциллирующее MW магнитное поле вызывает переходы между двумя разделенными атомными или молекулярными уровнями. Даже в случае ЭПР экспериментов на очень больших частотах, энергетическое

расщепление между измеряемыми состояниями не превышает 500 ГГц (спектрометр на лампах обратной волны в КФТИ им. Завойского, Казань), что по величине соответствует взаимодействиям во второй строке уравнения (7) и не превышает возбужденных состояний, соответствующих сильным взаимодействиям из первой строки. Таким образом, ЭПР ограничивается изучением состояний, получаемых из расщепления вырожденного основного состояния. В этом приближении, для анализа спектров ЭПР удобно использовать упрощенный Гамильтониан системы, также называемый спиновым Гамильтонианом (SH). Спиновый Гамильтониан содержит только спиновые взаимодействия (электронные и ядерные), а также набор коэффициентов, называемых параметрами спинового Гамильтониана. Данные параметры содержат важную информацию о силе и направлении определенных взаимодействий, участвующих в расщеплении основного энергетического состояния и, таким образом, содержащих химическую и геометрическую информацию о структуре дефекта. В общем случае, спиновый Гамильтониан содержит несколько вкладов и выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFI} \quad (10)$$

Все вклады, входящие в SH будут рассмотрены в следующих подразделах.

2.1 Электронное Зеемановское взаимодействие (EZ)

Несмотря на то, что классическое описание взаимодействия магнитного диполя с внешним магнитным полем подразумевают произвольный угол между направлениями диполя и магнитным полем, электроны и ядра подчиняются квантовой механике, а не классической.

В квантовой механике вектор намагниченности квантуется и для свободного атома (иона) $\mu = -\mu_B(\hat{\mathbf{L}} + g_e\hat{\mathbf{S}})$, где $\hat{\mathbf{L}}$ – орбитальный момент, а $\hat{\mathbf{S}}$ – полный спин атома (или иона); μ_B – магнетон Бора $\mu_B = e\hbar / 2m_e$. Энергия магнитного диполя в магнитном поле $\mathbf{B}_0$ описывается Гамильтонианом [1]:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B}_0 (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}), \quad (11)$$

который называется Гамильтонианом электронного Зеемановского взаимодействия. В приближении первого порядка теории возмущения и принимая во внимание теорему Вигнера-Экарта [4], хорошим квантовым числом является полный угловой момент

$\hat{J}$ (сумма орбитального момента $\hat{L}$ и спинного момента $\hat{S}$) иона, который может быть представлен в виде: $\hat{L} + g_e \hat{S} = g_J \hat{J}$, и, если принять, что ось z совпадает с направлением магнитного поля ($z \parallel \mathbf{B}_0$), то Гамильтониан EZ взаимодействия можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B g_J (\mathbf{B}_0 \cdot \hat{J}) = \mu_B g_J B_0 \hat{J}_z. \quad (12)$$

Здесь g_J - фактор Ланде, также называемый фактором спектроскопического расщепления:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (13)$$

Можно заметить, что уровень J , таким образом, расщепляется магнитным полем на $2J + 1$ эквидистантных подуровня с соответствующими значениями J_z .

Чтобы более детально понять эффект электронного Зеемановского взаимодействия, рассмотрим простой случай одноэлектронной системы со спином $S = 1/2$ во внешнем магнитном поле и без учета орбитального момента. Этот случай соответствует реальному свободному электрону и хорошо описывает базовые принципы ЭПР. В отсутствие магнитного поля, система находится в вырожденном состоянии с волновыми функциями $|M_s = +1/2\rangle \equiv |1/2\rangle$ и $|M_s = -1/2\rangle \equiv |-1/2\rangle$. Положения уровней энергии такой системы описываются следующим образом:

$$E_{1,2} = \langle \pm 1/2 | \hat{H}_{EZ} | \pm 1/2 \rangle = \mu_B g_e B_0 \langle \pm 1/2 | \hat{S}_z | \pm 1/2 \rangle = \pm \frac{1}{2} \mu_B g_e B_0. \quad (14)$$

Расщепление между Зеемановскими уровнями линейно увеличивается с увеличением магнитного поля, как было показано ранее на Рисунке1. Все вышеизложенное справедливо для предположения, что спинные взаимодействия малы по сравнению с орбитальными взаимодействиями. Значительное упрощение Зеемановского расщепления в свободном парамагнитном ионе связано с тем фактом, что магнитное поле $\mathbf{B}_0$ однородно и его воздействие нечувствительно к детальным особенностям электронной волновой функции. Однако, если парамагнитный ион расположен в кристаллической решетке, это упрощение более не справедливо. Например, в окружении кристаллического поля обычный g_e становится тензором второго ранга ($\bar{\bar{g}}$) и спектроскопическое

расщепление энергетических уровней во внешнем магнитном поле становится анизотропным. Эффективный спиновый Гамильтониан такой системы может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B g_J (\mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{J}}) = \mu_B g_J B_0 \hat{J}_z \quad (15)$$

Здесь, g представляет собой матрицу 3×3 , называемую обычно $\bar{\bar{g}}$ –тензором. Например, для комплексов переходных металлов (d^n), обладающих низким спином, орбитальный момент подавлен и, в результате чего, собственные значения $\bar{\bar{g}}$ –тензора: g_x , g_y и g_z близки к g_e . Отклонение их от g_e связаны с влиянием возбужденных состояний на основное состояние через спин-орбитальное взаимодействие. Собственные значения направления тензора $\bar{\bar{g}}$ отражают свойства локальной симметрии парамагнитного дефекта и дают важную информацию о его расположении и окружении.

2.2 Расщепление второго порядка в нулевом поле

У парамагнитных дефектов со спином $S = 1/2$ вследствие теоремы Крамерса [1] отсутствует расщепление энергетических уровней в отсутствие магнитного поля. Однако, при $S > 1/2$ возможно наличие дополнительных взаимодействий приводящих к расщеплению в нулевом поле (ZFS). Природа этих взаимодействий связана с действием электрического кристаллического поля на спиновую систему через спин-орбитальное и магнитное дипольное взаимодействия между не спаренными электронами. Таким образом, ZFS зависит от симметрии дефекта, от его спина и от величины этих взаимодействий.

Если $1/2 < S < 2$, то Гамильтониан ZFS можно записать в виде:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} \bar{\bar{D}} \hat{S}, \quad (16)$$

где $\bar{\bar{D}}$ - тензор ZFS. Обычно след тензора $\bar{\bar{D}}$ принимается равным нулю, так как он лишь сдвигает общую энергию основного мультиплета основного состояния, и этот сдвиг не может быть определен при помощи ЭПР. Если главные направления тензора $\bar{\bar{D}}$ совпадают с осями x , y и z системы координат, спиновый Гамильтониан становится диагональным:

$$\hat{H}_{ZFS} = D_x \hat{S}_x^2 + D_y \hat{S}_y^2 + D_z \hat{S}_z^2. \quad (17)$$

Так как его след может быть выбран равным нулю, то имеется всего два независимых параметра, с помощью которых можно полностью описать систему:

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E \left[\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right], \quad (18)$$

где D - параметр аксиальности системы, а E - параметр асимметрии или параметр ромбического искажения тонкой структуры ZFS.

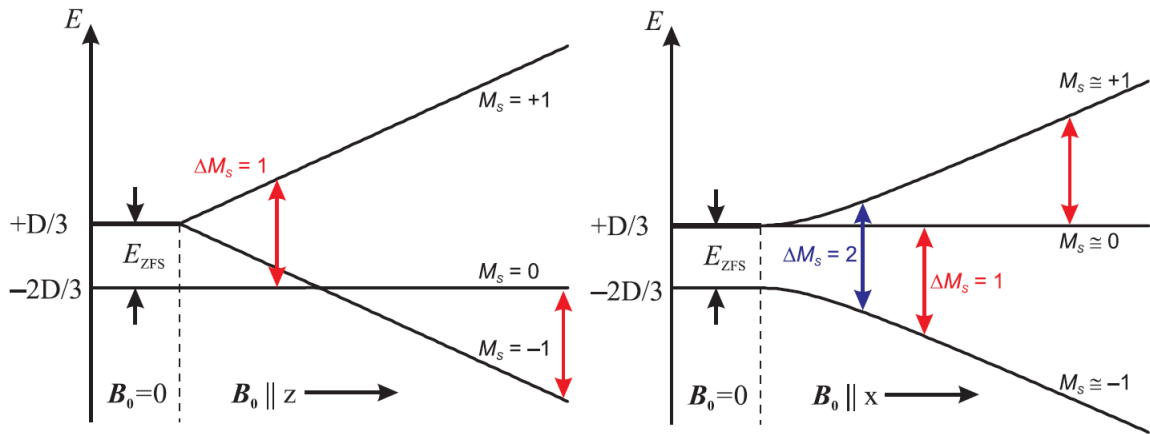


Рисунок 2. Схема энергетических уровней для $S = 1$ в постоянном магнитном поле B_0 направленном вдоль оси z тензора $\bar{\bar{D}}$ (слева) или вдоль оси x (справа)

В качестве примера рассмотрим аксиальный центр с $S = 1$. Если магнитное поле $B_0 = 0$, энергия уровней соответствующих мультиплету $M_S = \pm 1$ отличается от энергии уровня $M_S = 0$ на величину $E_{ZFS} = D$ (Рисунок 2). Для $B \neq 0$, уровни энергии с $M_S = \pm 1$ расщепляются Зеемановским взаимодействием и если $B \parallel z$ в спектре ЭПР можно наблюдать только два разрешенных перехода (Рисунок 2, красные стрелки). В случае, если направление магнитного поля отличается от z , волновые функции, соответствующие уровням энергии, становятся суперпозицией чистых состояний, соответствующих M_S и, таким образом, в спектрах ЭПР возможно наблюдение так называемых запрещенных переходов (Рисунок. 2, синяя стрелка). В стандартном эксперименте ЭПР частота микроволнового излучения величина постоянная и меняется лишь магнитное поле.

Значение поля, при котором наблюдается резонанс, зависит от симметрии тонкой структуры дефекта и, следовательно, изменяя ориентацию внешнего магнитного по отношению к осям кристалла можно определить собственные значения и ориентацию тензоров $\bar{\bar{D}}$ и $\bar{\bar{g}}$ в кристалле по отношению к осям кристалла и сделать выводы относительно локальной симметрии и природы парамагнитного дефекта.

Наблюдение начального расщепления ZFS в спектрах ЭПР дает информацию о спиновой мультиплетности, зарядовом состоянии и симметрии дефекта. Также, из температурной зависимости интенсивности линий ЭПР различных резонансных переходов можно определить знаки параметров начального расщепления $\bar{\bar{D}}$ и E и, следовательно, направление возможных искажений локального окружения дефекта (сжатие или растяжение и т.д.).

2.3 Расщепление высших порядков в нулевом поле

Для парамагнитных центров с полным спином $S > 3/2$, помимо расщепления второго порядка в нулевом поле возможно наблюдение начального расщепления высших порядков. В дополнение к вкладам D и E , могут использоваться параметры a и F , описывающие начальное расщепление четвертого порядка [1]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{4th} = & \frac{1}{6} a \left\{ \hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\} + \\ & \frac{1}{180} F \left\{ 35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Аналогично, для $S > 5/2$, вклады с $\hat{S}_i^6$ ($i=x,y,z$) должны быть включены в спиновый Гамильтониан. В большинстве случаев используется так называемый формализм сферических тензорных операторов. Преимуществами этого подхода является их распространенность, особенно в случаях, когда парамагнитный центр находится в низкосимметричном окружении. В основном в ЭПР используются расширенные операторы Стивенса (ESO) $\hat{O}_k^q$ для $k=2,4,6$ [5,6]. Тонкая структура спинового Гамильтониана в терминах ESO представляется в следующем виде:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q. \quad (20)$$

Соответствующие коэффициенты B_k^q , называемые параметрами тонкой структуры всегда действительны. Существует следующее соотношение между стандартными параметрами тонкой структуры D, E, a, F и параметрами B_k^q :

$$\begin{aligned} D &= 3B_2^0 \\ E &= B_2^2 \\ a &= 24B_4^4 \\ F &= 180B_4^0 - 36B_4^4 \end{aligned} \tag{21}$$

Для парамагнитных центров с достаточно низкой симметрией, находящихся в кристаллической решетке, все параметры B_k^q не равны нулю. Однако, всегда можно выбрать такое преобразование системы координат, чтобы все $B_2^q = 0$, за исключением B_2^0 и B_2^2 . Если, также, $\bar{g}$ диагонален в этой системе координат, тогда данную систему координат называют собственной системой координат парамагнитного центра.

В большинстве случаев, главные направления в кристаллической решетке совпадают с геометрией парамагнитного центра. Они, например, могут соответствовать направлению от центра к ближайшему лиганду, или указывать на позицию локального дефекта (напр. компенсации заряда). Таким образом, определение данных направлений полезно при построении моделей парамагнитного дефекта.

2.4 Сверхтонкое взаимодействие

Сверхтонкое взаимодействие (HF) — это магнитное взаимодействие между магнитным моментом электронов дефекта и магнитным моментом ядер. Оно может соответствовать взаимодействию с центральным ядром/ядрами дефекта (сверхтонкое взаимодействие HFI) или взаимодействию с ядрами, окружающими парамагнитный дефект (суперсверхтонкое взаимодействие SHFI). Это взаимодействие характеризуется HF тензором $\bar{A}$, а спиновый Гамильтониан этого взаимодействия может быть представлен в следующей форме:

$$\hat{H}_{HFI} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \tag{22}$$

для каждого взаимодействующего ядра. $\hat{I}$ - оператор ядерного магнитного момента, асимметричный тензор второго ранга $\bar{\bar{A}}$ называется тензором сверхтонкого взаимодействия. В отличие от тензора тонкой структуры $\bar{\bar{D}}$, след тензора сверхтонкого взаимодействия $\bar{\bar{A}}$ в общем случае не равен нулю и тензор может быть разбит на две части:

$$\bar{\bar{A}} = A_{iso} \bar{\bar{1}} + \bar{\bar{A}}_{aniso} \quad (23)$$

Скалярная часть A_{iso} представляет собой ферми-контактное взаимодействие. Она отлична от нуля, если волновая функция спиновой системы содержит вклады s -электронов. В самом простом приближении она пропорциональна спиновой плотности электронной части общей волновой функции на ядре. В частности, когда волновая функция не спаренного электрона или дырки может быть представлена через одночастичную волновую функцию, одиночную орбиталь или линейную комбинацию орбиталей (приближение LCAO), то ферми-контактный вклад от ядра r_1 представляется в следующем виде:

$$A_{iso} = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_N \mu_N |\phi(r_1)|^2 \quad (24)$$

и, таким образом, может быть легко рассчитан [7]. g_N и μ_N в (24), соответственно - ядерный g -фактор и ядерный магнетон Бора. $|\phi(r_1)|^2$ - плотность электронной волновой функции на ядре. Можно показать, что для дефектов с не спаренным электроном, находящимся на орбитали s -типа, A_{iso} не равно нулю, тогда как для всех других орбиталей $A_{iso} = 0$.

Второй вклад в (23) представляет собой анизотропное сверхтонкое взаимодействие связанное с электронами на отличной от s орбитали. Это просто магнитное диполь-дипольное взаимодействие, описываемое анизотропным тензором с элементами A_{ij} :

$$A_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_N \mu_N \cdot \int \left[\frac{3\xi_i \xi_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right] |\phi(r)|^2 dV \quad (25)$$

Анизотропный сверхтонкий тензор A_{aniso} описывает среднее значение $(1/r^3)$ волновой функции дефекта, и, таким образом, отражает радиальное поведение волновой функции. Интегрирование ведется по всему пространству $V(\xi_i, \xi_j \equiv x, y, z)$. Суперсверхтонкое взаимодействие отражает локальную симметрию волновой функции вблизи

взаимодействующих ядер. Следовательно, определение собственных значений и собственных направлений тензора $\bar{\bar{A}}$ ядер ближайшего окружения дает дополнительную информацию о симметрии окружения, позволяющую более точно определить микроструктуру парамагнитного дефекта.

3. Лабораторная работа №523. Электронный парамагнитный резонанс в соединении ДФПГ

В настоящее время электронный парамагнитный резонанс является распространенным методом исследования различных соединений. Чувствительность метода составляет 10^{10} спинов парамагнитных частиц на образец. Одним из преимуществ метода является не только получение полной информации о примесном ионе в кристалле (валентность, локальная симметрия, полная характеристика кристаллического поля, концентрация парамагнитных центров), но и возможность использовать парамагнитный ион в качестве зонда (так называемый метод спиновых меток) для определения структурных характеристики своего микроокружения.

3.1 Дифенилпикрингидразил (ДФПГ)

В данной лабораторной работе в качестве парамагнитного вещества выбрано органическое соединение дифенилпикрингидразил (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl). Для обнаружения слабых магнитных полей, в качестве зонда используют парамагнитные вещества с шириной линии меньше, чем детектируемые локальные поля. Такие узкие линии бывают у органических соединений с оборванными химическими связями, которые называют радикалами. Примером такого радикала является дифенилпикрилгидразил (ДФПГ)

Достаточно сильная локализация парамагнитного спина в центре молекулы ДФПГ приводит к относительно малой ширине линии ЭПР (1.5–4.7Гс), само соединение обладает стабильными характеристиками, поэтому ДФПГ используется в качестве репера в большинстве ЭПР спектрометров S-,L-,X- и К - диапазонов. К сожалению, симметрия парамагнитного центра радикала орторомбическая и на частотах выше 24ГГц линии ЭПР соединения ДФПГ начинают расщепляться, и форма линии становится асимметричной. Однако, в данной лабораторной работе магнитное поле B_0 достаточно мало. Величину магнитного поля B_0 определяет ток, протекающий в катушках Гельмгольца, а поле можно регулировать в диапазоне 0-4 мТл. Причем, магнитное поле в катушках дополнительно модулируется на

частоте 50 Гц, что позволяет детектировать сигнал ЭПР на частоте модуляции и отфильтровать паразитные шумы на остальных частотах.

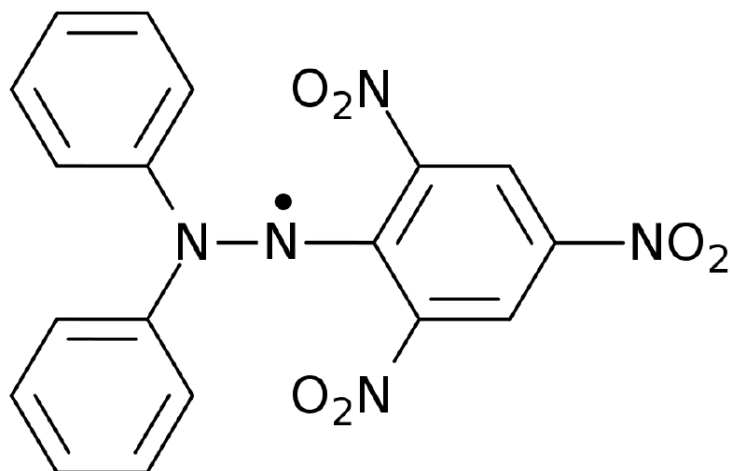


Рисунок 3. Структурная формула радикала ДФПГ

Образец располагается внутри радиочастотной (RF) катушки являющейся частью высокочастотного колебательного контура. Данный контур может быть возбужден при помощи высокочастотного генератора на частотах от 15 МГц до 130 МГц. Таким образом, если соблюдаются резонансные условия (см. уравнение 5), образец начинает поглощать радиочастотную энергию и генераторный контур нагружается. Как результат происходит изменение полного сопротивления радиочастотной катушки, и напряжение на ней уменьшается. Это напряжение, после соответствующей фильтрации и усиления, преобразуется в детектируемый сигнал. В процессе усиления сигнал претерпевает задержку относительно фазы моделирующего магнитного поля. Данная задержка может быть скомпенсирована в блоке управления. Результирующий сигнал после компенсации подается на вход осциллографа. При этом сигнал поглощения подается на вход X осциллографа, а напряжение пропорциональное модуляции магнитного поля на вход Y. В условиях, когда магнитное поле B_0 соответствует резонансному переходу между зеемановскими подуровнями радикала, а также правильной компенсации фазы измеряемого сигнала, соответствующий сигнал поглощения на осциллографе становится симметричный (см. рисунок 4).

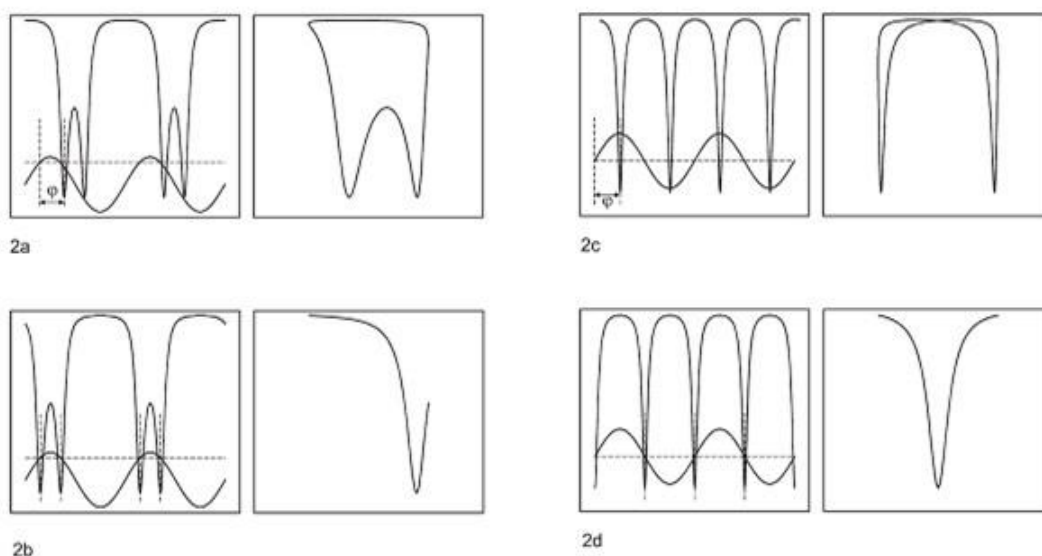


Рисунок 4. Сигнал поглощения на осциллографе (Y или I , соответственно) и модулирующее магнитное поле (X или II , соответственно). Слева: двухканальный режим работы осциллографа (согласование по постоянному току канала II); справа: режим XU (согласование II канала по переменному току). (2a) фазовый сдвиг не скомпенсирован, магнитное поле B_0 слишком мало; (2b) фазовый сдвиг скомпенсирован, магнитное поле B_0 слишком мало; (2c) фазовый сдвиг не скомпенсирован, магнитное поле B_0 соответствует резонансным условиям; (2d) фазовый сдвиг скомпенсирован, магнитное поле B_0 соответствует резонансным условиям;

3.2 Экспериментальная установка

Экспериментальная установка для наблюдения сигнала ЭПР образцаДФП изображена на рисунке 5. Состоит из блока управления, катушек Гельмгольца для создания магнитного поля B_0 , радиочастотного модуля и осциллографа.

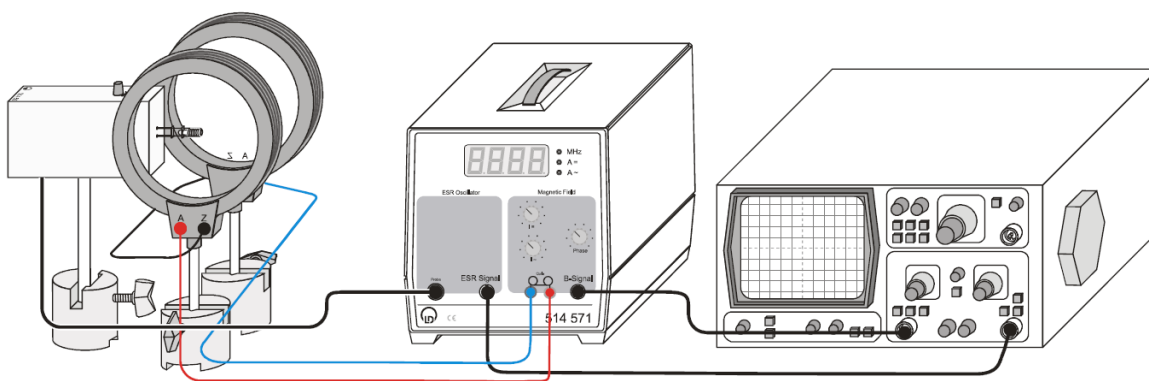


Рисунок 5. Экспериментальная установка для наблюдения спектров ЭПР радикала ДФПГ

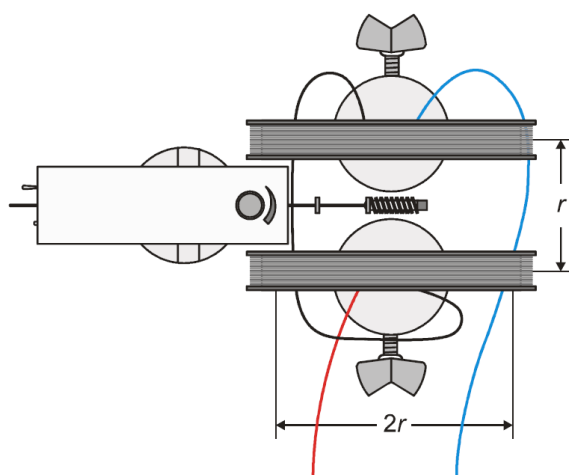


Рисунок 6. Вид сверху. Слева изображен радиочастотный модуль, справа катушки Гельмгольца

Сборка установки:

- Установите обмотки катушки Гельмгольца параллельно друг другу приблизительно на расстоянии $r=6.8$ см (приблизительно равно радиусу одной катушки);
- Соедините катушки Гельмгольца последовательно и присоедините их к управляющему блоку (см. рисунок 6);
- Присоедините радиочастотный модуль установки ЭПР к управляющему блоку при помощи кабеля с шестиконтактным разъемом;
- При помощи кабеля с разъемами BNC присоедините выход “ESR Signal” управляющего блока к каналу $II(Y)$ двухканального осциллографа, а выход “B-Signal” к каналу $I(X)$ осциллографа.

3.3 Проведение эксперимента

3.3.1 Определение резонансного поля B_0

Ход работы:

- Поместите образец ДФПГ в центр радиочастотной катушки, рассчитанный на диапазон 15-30 МГц (катушка наибольшего размера);
- Включите радиочастотный модуль и установите радиочастотную катушку так, чтобы образец располагался в центре между катушками Гельмгольца;
- Установите резонансную частоту $\nu=15$ МГц с помощью потенциометра на верхней крышке радиочастотного модуля);
- Установите амплитуду модуляции магнитного поля в среднее положение;
- Установите фазу сдвига сигнала ЭПР, повернув ручку в крайнее правое положение (“Phase“ на потенциометре);
- Выберите двухканальный режим работы осциллографа с следующими параметрами “Dualon”, “timebase 2 ms/cm“, “Амплитуда I и II канала 0.5V/cm AC“;
- Переключите индикацию блока управления в положение “A=”, на экране будет отображаться значение тока I через катушки. Медленно изменяя ток I , увеличивайте поле в катушках Гельмгольца до тех пор, пока резонансные сигналы не будут расположены эквидистантно (см. рисунок4). Для резонансной частоты 15 МГц, приблизительное значение тока равно 0.13 А;
- Переключите осциллограф в режим XY и установите сдвиг фаз между двумя резонансными сигналами таким образом, чтобы сигналы совпадали (см. рисунок 4b).
- Изменяйте ток через катушку Гельмгольца таким образом, чтобы резонансный сигнал стал симметричным. При этом установите ток модуляции $I_{\sim}$ как можно меньше;

- Запишите значение тока, протекающего в катушках Гельмгольца, а также резонансную частоту, соответствующую этому току;
- Аналогичным образом исследуйте зависимость тока через катушки Гельмгольца от резонансной частоты. Для этого повторяйте предыдущие пункты через каждые 5 МГц в диапазоне 15-130 МГц. При этом в различных диапазонах резонансных частот необходимо использовать различные резонансные катушки: для частот выше 30 МГц используйте подключаемую катушку 30-75 МГц, а для частот выше 75 МГц - катушку 75-130 МГц.

3.3.2 Определение полуширины резонансной линии

Ход работы:

- Переключите осциллограф в режим XY. Установите Амплитуду канала II равную 0.5 В/см, переменный сигнал АС;
- Настройте резонансные условия для частоты $\nu = 50$ МГц (используйте среднюю подключаемую катушку, рассчитанную на диапазон 30-75 МГц);
- Изменяя ток модуляции I , растяните резонансную линию по оси абсцисс на всю ширину экрана осциллографа (10см);
- Переключив режим отображения на блоке управления, определите среднеквадратическое (RMS) значение тока модуляции I_{mod} ;
- Изменяя развертку осциллографа по оси X определите значение ширины резонансного сигнала U на полувывоте резонансной линии.

3.4 Вопросы к лабораторной работе

1. Явление электронного парамагнитного резонанса.
2. Общий Гамильтониан парамагнитного центра.
3. Приближение спинowego Гамильтониана.
4. Описание экспериментальной установки. Проведение эксперимента.
5. Объяснение полученных результатов.

4. Лабораторная работа №522. Резонансное поглощение в схеме пассивного РЧ осциллятора

4.1 Принцип действия

В лабораторной работе 523 исследовалось зависимость частоты резонансного поглощения образца ДФПГ от величины приложенного магнитного поля. Образец помещается в радиочастотную катушку, которая является частью колебательного контура. Чтобы настроиться на резонансное поглощение, частота колебательного контура варьируется в диапазоне от 15 до 130 МГц. При этом, в случае совпадения частоты катушки с резонансной частотой образца ДФПГ происходит поглощение электромагнитного излучения катушки, увеличивается ее импеданс и таким образом напряжение на ней уменьшается.

В данной лабораторной работе нагрузка активной резонансной катушки изменяется при помощи пассивной резонансной схемы, чья катушка помещается на одной оси с активной катушкой. Резонансная частота пассивной схемы рассчитывается по следующей формуле:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_2 C_2}}. \quad (30)$$

Резонансную частоту можно менять при изменении емкости C_2 .

В случае совпадения резонансных частот в пассивной и активной катушках, происходит перераспределение энергии из активной катушки в пассивную, а напряжение U_1 на ней уменьшается.

4.2 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 7. Экспериментальная установка состоит из радиочастотного модуля с радиочастотной (активной) катушкой, управляющего блока, пассивной катушки, осциллографа,

Для ее сборки выполните следующие шаги:

- При помощи кабеля с шестиконтактным разъемом соедините между собой радиочастотный модуль и управляющий блок. Настройте максимальную чувствительность при помощи ручки потенциометра;
- Установите катушку, рассчитанную на диапазон 30-75 МГц, и при помощи кабеля/адаптера подключите амперметр для измерения тока I (диапазон 100 мА);
- Поместите катушку пассивного осциллятора на одной оси напротив активной катушки и подключите ее к каналу I двухканального осциллографа при помощи кабеля с разъемом BNC.

4.3 Проведение эксперимента

- – С помощью ручки установите значение емкости переменного конденсатора пассивной катушки в положение 3/6;
- – Установите минимальную частоту на управляющем блоке;
- – Изменяя частоту генерации в диапазоне 22-40 МГц на управляющем блоке измерьте напряжения U_1 и U_2 на активной и пассивной катушках. Шаг по частоте примите равным 0.5 МГц в отсутствии резонанса и приблизительно 0.1 МГц в области резонансного поглощения.

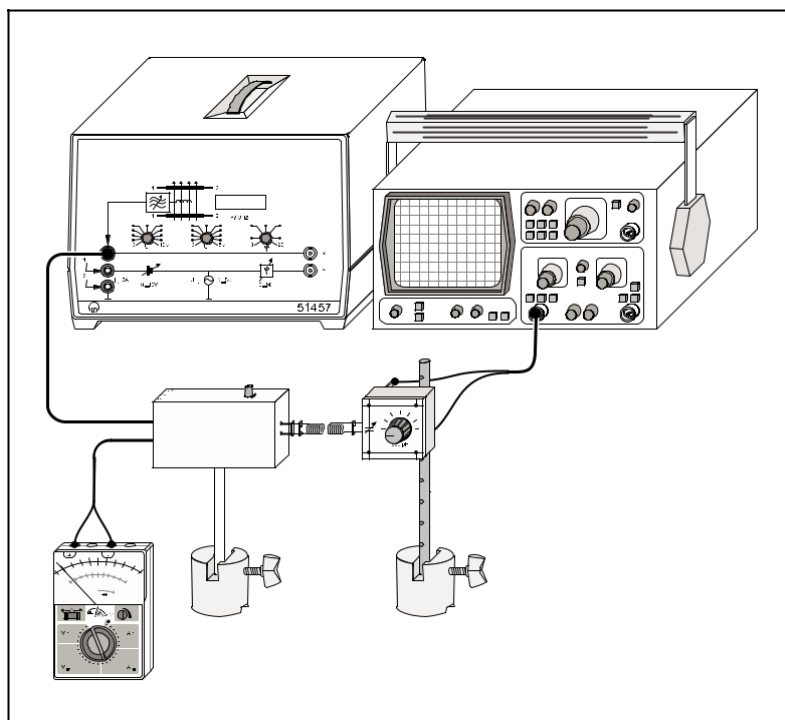


Рисунок 7. Схема экспериментальной установки для наблюдения резонансного поглощения в пассивной катушке

- – Повторите измерения для других значений емкости переменного конденсатора (положения 2/6 и 1/6);
- – Повторите измерения для положения пассивной катушки вне зоны действия активной катушки;
- – Постройте графики зависимости напряжений на радиочастотной и пассивной катушках, определите резонансные частоты и добротности для всех значений переменного конденсатора пассивной катушки.

4.4 Вопросы к лабораторной работе

1. Явление электронного парамагнитного резонанса.
2. Общий Гамильтониан парамагнитного центра.
3. Приближение спинового Гамильтониана.
4. Описание экспериментальной установки. Проведение эксперимента.
5. Объяснение полученных результатов.

Список литературы

- [1] Abragam, A. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam, B. Bleaney. - New York: Dover Publications, 1986
- [2] Atherton, N. M. Principles of electron spin resonance. / N.M. Atherton. - New York: PTR PrenticeHall, 1993.
- [3] Spaeth, J.-M. Structural analysis of point defects in solids: an introduction to multiple magnetic resonance spectroscopy. Springer series in solid-state sciences/ J.-M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram. - New York: Berlin Springer-Verlag, 1992
- [4] Ландау, Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 800 с.
- [5] Rudowicz, C. Transformation relations for the conventional O_k^q and normalised $O_k'^q$ Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$ / C. Rudowicz // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1985. – V. 18. Pp. 1415–1430
- [6] Rudowicz, C. The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements / C. Rudowicz, C. Y. Chung // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – V. 16, No. 32. Pp. 5825–5847
- [7] Koh, A. K. Hyperfine coupling-constants and atomic parameters for electron-paramagnetic resonance data / A.K. Koh, D. J. Miller // At. Data Nucl. Data Tables. – 1985. – V. 33, No. 2. – Pp. 235–253