КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Лабораторный практикум по атомной и ядерной физике

Электронный парамагнитный резонанс

Лабораторные работы:

Р6.2.6.2 Электронный парамагнитный в соединении ДФПГ
Р6.2.6.3 Резонансное поглощение в пассивной радиочастотной катушке

Зверев Д.Г., Ежевская М.А.

2014

Оглавление

1 Принципы ЭПР 1

2 Спиновый Гамильтониан 4

2.1 Электронное Зеемановское взаимодействие (EZ) 5

2.2 Расщепление второго порядка в нулевом поле 6

2.3 Расщепление высших порядков в нулевом поле 7

2.4 Сверхтонкое взаимодействие 8

2.5 Ядерное Зеемановское взаимодействие (NZ) 9

2.6 Ядерное квадрупольное взаимодействие 9

3 Лабораторная работа Р6.2.6.2. Электронный парамагнитный резонанс в соединении ДФПГ 11

3.1 Дифенилпикрингидразил (ДФПГ) 11

3.2 Сборка экспериментальной установки 13

3.3 Проведение эксперимента 13

3.4 Вопросы к лабораторной работе 14

4 Лаботаторная работа Р6.2.6.3. Резонансное поглощение в схеме пассивного РЧ осциллятора 16

4.1 Принцип действия 16

4.2 Экспериментальная установка 16

4.3 Проведение эксперимента 16

4.4 Вопросы к лабораторной работе 17

Литература 18

1 Принципы ЭПР

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 μ в магнитном поле B_0 пропорциональна величине поля и записывается следующим образом:

$$E = -\mu \cdot \boldsymbol{B}_0 \tag{1}$$

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:

$$\hat{H} = g_e \mu_B (\hat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{B}) \tag{2}$$

где g_e - фактор спектроскопического расщепления Ланде ($g_e = 2.0023$), μ_B - магнетон Бора, $\hat{\boldsymbol{S}}$ - спиновый оператор свободного электрона ($S = 1/2$) и $\boldsymbol{B}$ - 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:

$$\hat{H} = g_e \mu_B \hat{S}_z B_0 \tag{3}$$

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

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

$$E = g_e \mu_B B_0 M_S \tag{4}$$

где $M_S = \pm 1/2$ 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 ν соответствующей расщеплению между уровнями энергии, мы будем наблюдать магнитно-дипольные переходы:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \tag{5}$$

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.

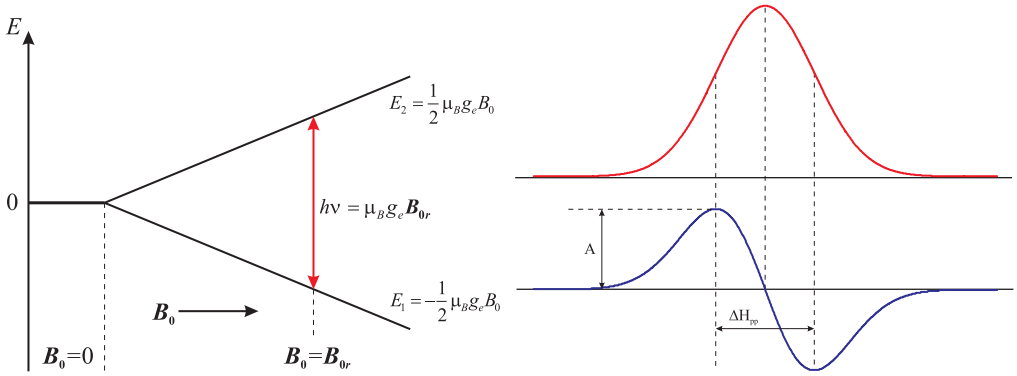


Рис. 1. Схема энергетических уровней электрона со спином $S = 1/2$ во внешнем магнитном поле (слева) и соответствующая магнитодипольному переходу резонансная кривая (справа)

Полоса излучения	Типичная частота (GHz)	Резонансное магнитное поле (mT) 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

Таблица 1. Резонансные поля свободного электрона на различных частотах ЭПР.

В простейшем случае, ширина линии ЭПР ΔB в однородном магнитном поле B_0 определяется принципом неопределенности δE резонансного перехода. В данном случае $\Delta E \cdot T \geq \frac{\hbar}{2}$, 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:

$$\Delta B_0 = \frac{\hbar}{2 g_e \mu_B T}. \tag{6}$$

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, в которых электрон несвободен и участвует в различных электростатических и магнитных взаимодействиях.

Чтобы описать ион в кристаллическом окружении с квантово-механической точки зрения, необходимо сделать несколько допущений. Во-первых, в следствие 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, состоящем из ядра иона и внутренних невалентных электронов. Наконец, взаимодействие парамагнитного дефекта с кристаллической решеткой расчитывается через введение потенциала кристаллического поля.

Общий Гамильтониан $\hat{H}$ парамагнитного дефекта с одним ядром, заполненной электронной оболочкой, взаимодействующего с внешним магнитным полем записывается следующим образом [3]:

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

Первое слагаемое в (7) представляет собой кинетическую энергию валентных электронов. Второе и третье слагаемое описывают, соответственно, кулоновское притяжение (отталкивание) между валентным электроном и ядром (внутренними электронами). Четвертое слагаемое описывает потенциал кристаллического поля, который представляет собой кулоновское взаимодействие между валентными электронами и ионами кристаллической решетки. Пятое слагаемое в (7) описывает кулоновское отталкивание между валентными электронами. Обычно это слагаемое можно разделить на сферически-симметричную и не сферически-симметричную части:

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

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

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \hat{\boldsymbol{L}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_i \tag{9}$$

$\hat{H}_{SS}$ 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 (NQI) и ядерное Зеемановское взаимодействие.

Электронная структура парамагнитного дефекта может быть выяснена анализом, для начала, наиболее значимых вкладов в Гамильтониан (7). Первые три слагаемых в (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 стоновятся антисимметризованными произведениями одноэлектронных волновых функций называемых Слеттеровскими детерминантами, которые в последующем могут быть объеденены с использованием теоремы Вигнера-Эккарта 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. 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 снижает симметрию и объединяет L и S в полный момент $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$. Энергетическое расщепление между спин-орбитальными уровнями имеет порядок 10^{13} Гц.

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

Оставшиеся взаимодействия в (7) гораздо меньше по величине, чем приведенные выше и ведут к дальнейшему расщеплению основного состояния, рассмотрение этих взаимодействий будет проведено в следующем разделе.

2 Спиновый Гамильтониан

Решение уравнения Шредингера для дефекта в кристаллической решетке слишком сложно для анализа спектров ЭПР даже при упрощениях 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 взаимодействям во второй строке (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:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{NQI} \tag{10}$$

Все вклады, входящие в SH перечислены 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 $\boldsymbol{\mu}$ квантуется и для свободного атома (иона) $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\hat{\boldsymbol{L}} + g_e\hat{\boldsymbol{S}})$, где $\hat{\boldsymbol{L}}$ орбитальный момент, а $\hat{\boldsymbol{S}}$ – полный спин атома (или иона); μ_B – магнетон Бора $\mu_B = e\hbar/2m_e$. Энергия $\boldsymbol{\mu}$ в магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$ описывается Гамильтонианом [1]:

$$\hat{H} = \mu_B \boldsymbol{B}_0 \cdot (\hat{\boldsymbol{L}} + g_e\hat{\boldsymbol{S}}) \tag{11}$$

который называется Гамильтонианом электронного Зеемановского взаимодействия. В приближении первого порядка теории возмущения и принимая во внимание теорему Вигнера-Эккарта [4], орбитальный $\hat{\boldsymbol{L}}$ и спиновый $\hat{\boldsymbol{S}}$ моменты иона объединяются в общий угловой момент $\hat{\boldsymbol{J}}$, который может быть представлен в виде: $\hat{\boldsymbol{L}} + g_e\hat{\boldsymbol{S}} = g_J\hat{\boldsymbol{J}}$, и, если принять, что ось z совпадает с направлением магнитного поля ($z||\boldsymbol{B}_0$), то Гамильтониан EZ взаимодействия записывается в следующем виде:

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

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

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

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:

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

Расщепление между Зеемановскими уровнями линейно увеличивается с увеличением магнитного поля как было показано ранее на Рис. 1.

Все вышеизложенное справедливо для предположения, что спиновые взаимодействия малы по сравнению с орбитальными взаимодействиями. Значительное упрощение Зеемановского расщепления в свободном атоме связано с тем фактом, что магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$ 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:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B(\boldsymbol{B}_0 \cdot \bar{\bar{g}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}). \tag{15}$$

Здесь, $\bar{\bar{g}}$ представляет собой матрицу 3x3, 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 and 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 и 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 $S = 1/2$ в следствие 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 неспаренными 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:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \bar{\bar{D}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}. \tag{16}$$

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 направления собственных значений тензора $\bar{\bar{D}}$ совпадают с осями x, y и z системы координат, спиновый Гамильтониан становится диагональным:

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

Так как его след может быть выбран равным нулю, то имеется всего два независимых параметра, полностью описывающие систему:

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

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

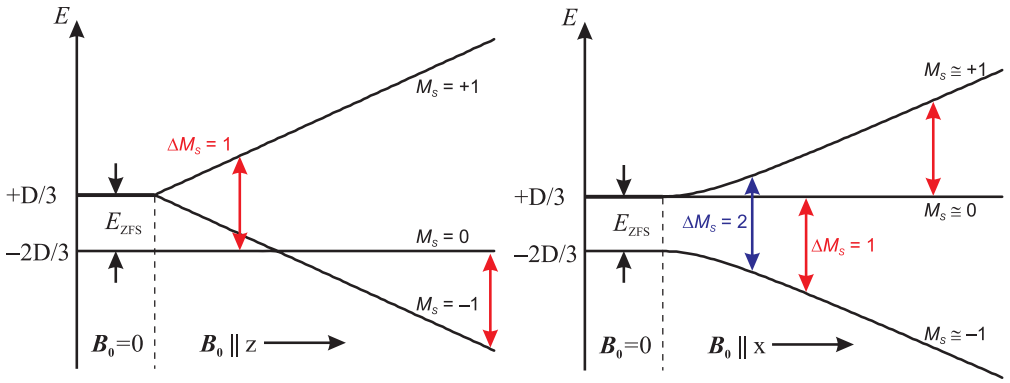


Рис. 2. Схема энергетических уровней для $S = 1$ в постоянном магнитном поле B_0 направленном вдоль оси z тензора $\bar{\bar{D}}$ (слева) или вдоль оси x (справа)

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 $E_{ZFS} = D$ (Рис. 2). Для $B \neq 0$, уровни энергии с $M_S = \pm 1$ расщепляются Зеемановским взаимодействием и если $B||z$ в спектре ЭПР можно наблюдать только два разрешенных перехода (Рис. 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 (Рис. 2, синие стрелки). 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 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]:

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

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:

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

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, $\bar{\bar{g}}$ 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 $\bar{\bar{A}}$, а спиновый Гамильтониан этого взаимодействия может быть представлен в следующей форме:

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

для каждого взаимодействующего ядра. $\hat{\boldsymbol{I}}$ - оператор ядерного магнитного момента, а симметричный 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:

$$\bar{\bar{A}} = A_{iso} \cdot \bar{\bar{1}} + \bar{\bar{A}}_{aniso}. \tag{23}$$

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 неспаренного электрона или дырки может быть представлена через одончастичную волновую функцию, одиночную орбиталь или линейную комбинацию орбиталей (приближение LCAO), то ферми-контактный вклад от ядра r_l представляется в следующем виде:

$$A_{iso} = \frac{2}{3}\mu_0 g_e \mu_B g_N \mu_N \left|\phi(r_l)\right|^2 \tag{24}$$

и, таким образом, может быть легко расчитан [7]. g_N и μ_N в (24), соответственно - ядерный g-фактор и ядерный магнетон Бора. $\left|\phi(r_l)\right|^2$ - плотность электронной волновой функции на ядре. Можно показать, что для дефектов с неспаренным 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 элетронами на отличной от s орбитали. Это просто магнитное диполь-дипольное взаимодействие описываемое анизотропным тензором с элементами A_{ij}:

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

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

2.5 Ядерное Зеемановское взаимодействие (NZ)

Если ядро обладает ядерным спином I, отличным от нуля, оно начинает взаимодействовать с внешним постоянным магнитным полем $\boldsymbol{B}_0$ таким же образом, как и электрон. Спиновый Гамильтониан этого ядерного зеемановского взаимодействия следующий:

$$\hat{H}_{NZ} = -g_N \mu_N (\boldsymbol{B}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{I}}). \tag{26}$$

Это взаимодействие характеризуется ядерным g-фактором и различно для разных магнитных ядер. Следовательно, знание g_N центрального ядра/ядер парамагнитного дефекта, а также окружающих ядер предоставляет дополнительную информацию для химической идентификации парамагнитного комплекса. В таблице 2 представлены значения g_N различных ядер встречающихся в данной работе. Кроме этого представлена их естественная распространенность в природе и электрический квадрупольный момент (см. следующий раздел).

2.6 Ядерное квадрупольное взаимодействие

Ядерное квадрупольное взаимодействие (NQI) возникает из-за несферичности распределения ядерного заряда. Следовательно, квадрупольное взаимодействие нулевое для ядер со спином $I = 1/2$, вследствие того, что в этом случае симметрия

Таблица 2. g_N и квадрупольные моменты некоторых магнитных изотопов [8]

Изотоп	Спин	Распространенность (%)	g_N	$Q(fm^2 = 0.01$ barn)
^{1}H	1/2	100	5.58569468	–
^{19}F	1/2	100	5.253736	–
^{23}Na	3/2	100	1.4784371	10.4
^{39}K	3/2	93.26	0.2610049	5.85
^{41}K	3/2	6.73	0.143261827	7.11
^{89}Y	1/2	100	-0.2748308	–
^{155}Gd	3/2	14.8	-0.1715	127
^{157}Gd	3/2	15.7	-0.2249	135
^{159}Tb	3/2	100	1.3427	143.2
^{167}Er	7/2	22.9	-0.1611	357
^{171}Yb	1/2	14.4	0.98734	–
^{173}Yb	5/2	16.2	-0.27196	280

ядерной волновой функции сферическая. Для ядер с $I > 1/2$, электрический квадрупольный момент взаимодействует с градиентом электрического поля от электронных оболочек локального окружения. Спиновый Гамильтониан NQI может быть записан в виде:

$$\hat{H}_{NQI} = \hat{\boldsymbol{I}} \cdot \bar{\bar{Q}} \cdot \hat{\boldsymbol{I}}. \tag{27}$$

Здесь, $\bar{\bar{Q}}$ - тензор ядерного квадрупольного взаимодействия (с нулевым следом) с компонентами, записываемыми в следующем виде [2]:

$$Q_{kl} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \cdot \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r}_j)}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \tag{28}$$

где $V(\boldsymbol{r}_j)$ - потенциал электрического поля на ядре с индексом j, а $\xi_k, \xi_l = x, y, z$.

В кристаллическом окружении существую два основных вклада в градиент электрического поля. Первый вклад возникает от несферичности электронной плотности вокруг парамагнитного дефекта, связанной с несферичностью p и d орбиталей лигандов. Второй вклад связан с возможным наличием избыточного заряда в кристаллической решетке (например образованного ионизированным излучением), изменяющего валентные состояния ионов.

Вследствие чувствительности к градиентам электрического поля, лигандные квадрупольные тензоры отражают симметрию дефекта в положении ядер лигандов и, в принципе, предоставляют такую-же информацию, как и тензоры суперсверхтонкого взаимодействия.

Тензор ядерного квадрупольного взаимодействия обычно представляется в виде:

$$\bar{\bar{Q}} = \begin{pmatrix} Q_x & 0 & 0 \\ 0 & Q_y & 0 \\ 0 & 0 & Q_z \end{pmatrix} = \frac{Q}{4I(2I-1)} \cdot \begin{pmatrix} -(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \tag{29}$$

с $Q = Q_z \cdot 2I(2I-1)$ и $\eta = (Q_x - Q_y)/Q_z$.

В заключение надо отметить, что спиновый Гамильтониан содержит достаточно структурной информации о дефекте, которым он описывается. Определение его параметров: $\bar{\bar{g}}$-тензора, констант ZFS, HF и SHF тензоров, ядерных g_N факторов, а также ядерных квадрупольных тензоров при помощи электронного парамагнитного резонанса позволяет создать детальную модель парамагнитного центра.

3 Лабораторная работа Р6.2.6.2. Электронный парамагнитный резонанс в соединении ДФПГ

3.1 Дифенилпикрингидразил (ДФПГ)

В данной работе в качестве парамагнитного вещества выбрано органическое соединение дифенилпикрингидразил (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl).

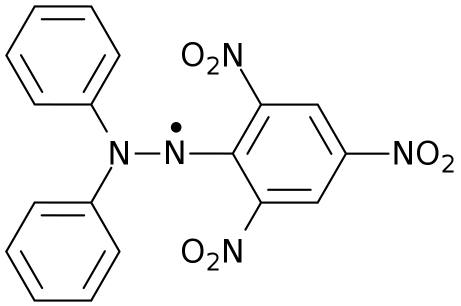
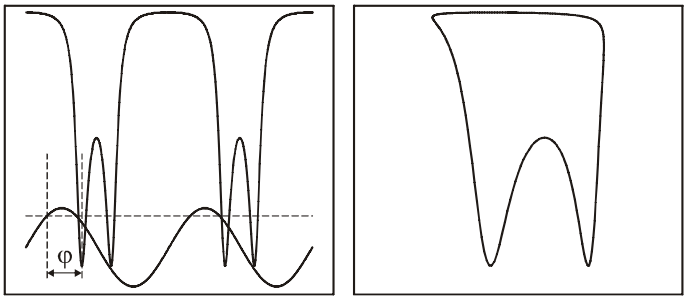


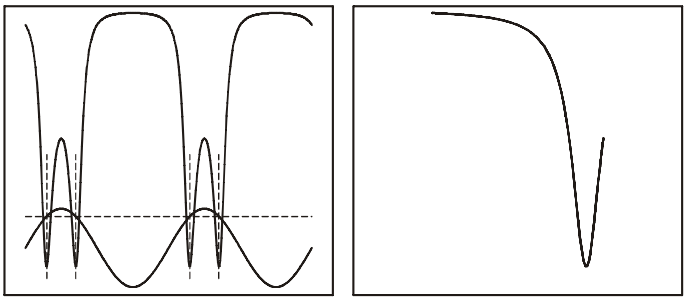
Рис. 3. Химическая формула радикала ДФПГ

Достаточно сильная локализация парамагнитного спина в центре молекулы ДФПГ приводит к относительно малой ширине линии ЭПР (1.5–4.7Гс) и, вкупе с хорошими стабильными характеристиками, ДФПГ используется в качестве репера в большинстве ЭПР спектрометров S-,L-,X- и K- диапазонов. К сожалению симметрия парамагнитного центра радикала орторомбическая и на частотах выше 24ГГц линии ЭПР ДФПГ начинают расщепляться и принимают асимметричную форму. Однако, в данной лабораторной работе магнитное поле B_0 достаточно мало. Оно может быть настроено катушками Гельмгольца в диапазоне 0-4мТл при помощи выбора сооветствующего тока катушек. Причем, магнитное поле в катушках дополнительно модулируется с частотой 50Гц, что позволяет производить детектирование сигнала резонанса на частоте модуляции и отфильтровать паразитные шумы на остальных частотах.

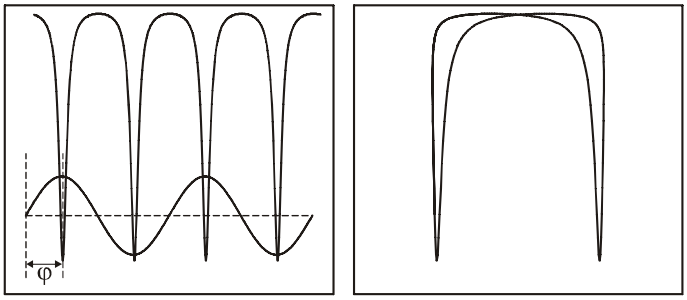
Образец располагается внутри радиочастотной (RF) катушки являющейся частью высокодобротного генераторного контура. Данный контур может быть возбужден при помощи высокочастотного осциллятора на частотах от 15МГц до 130МГц. Таким образом, если соблюдаются резонансные условия, образец начинает поглощать радиочастотную энергию и генераторный контур нагружается. Как результат происходит изменение полного сопротивленея кадиочастотной 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, что может быть компенсированно в блоке управления. Результирующий сигнал после компенсации подается на осциллограф. 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, соответсвующий сигнал поглощения на осциллографе становится симметричный (Рис. 4).



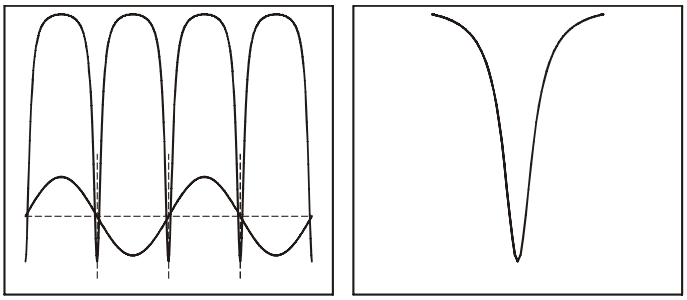
2a



2b



2c



2d

Рис. 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 XY (согласование II канала по переменному току). (2a) фазовый сдвиг нескомпенсирован, магнитное поле B_0 слишком мало; (2b) фазовый сдвиг скомпенсирован, магнитное поле B_0 слишком мало; (2c) фазовый сдвиг нескомпенсирован, магнитное поле B_0 соответствует резонансным условиям; (2d) фазовый сдвиг скомпенсирован, магнитное поле B_0 соответствует резонансным условиям.

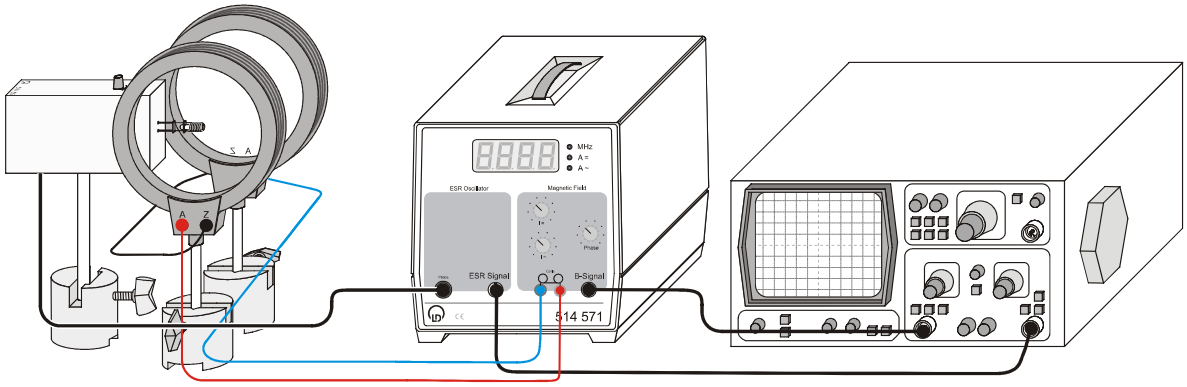


Рис. 5. Экспериментальная установка для наблюдения спектров ЭПР радикала ДФПГ.

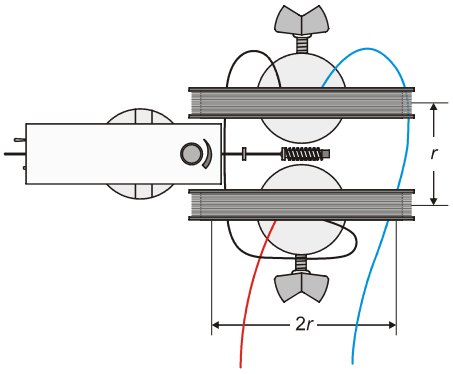


Рис. 6. Вид сверху на магнит, образованный катушками Гельмгольца.

3.2 Сборка экспериментальной установки

Экспериментальная установка представлена на рисунках 5 и 6.

— Установите обмотки катушки Гельмгольца паралельно друг другу приблизительно на расстоянии 6.8см (Приблизительно равно радиусу одной катушки). — Соедините катушки Гельмгольца последовательно и присоедините их к управляющему блоку (см Рис. 6). — Присоедините радиочастотный модуль установки ЭПР к управляющему блоку при помощи шести контактного кабеля. — При помощи BNC кабелей 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

— Поместите образец ДФПГ в центр радиочастотной катушки диапазона 15-30МГц (катушка наибольшего размера).

— Включите радиочастотный модуль и установите радиочастотную катушку так, чтобы образец располагался в центре катушки Гельмгольца.

— Установите резонансную частоту ν=15МГц (Потенциометр на верхней крышке радиочастотного модуля).

— Установите амплитуду модуляции магнитного поля в среднее положение.

— Установите фазу сдвига сигнала ЭПР в максимальное значение (Потенциометр „Phase“).

— Выберите двухканальный режим работы осциллографа:

„Dual on“

„time base 2ms/cm“

„Амплитуда I и II 0.5V/cm AC“

— Переключите индикацию управляющего блока в положение “A=”, индицирующую значение тока I через катушки. Медленно изменяя I увеличивайте поле в катушках Гельмгольца до тех пор, пока резонансные сигналы не будут расположены эквидистантно (см. Рис. 4). Для резонансной частоты 15МГц, приблизительное значение тока равно 0.13A. — Переключите осциллограф в режим XY и установите сдвиг фаз между двумя резонансными сигналами таким образом, чтобы сигналы совпадали (см. Рис. 4b).

— Изменяйте ток через катушку Гельмгольца таким образом, чтобы резонансный сигнал стал симметричным. При этом установите ток модуляции $I \sim$ как можно меньше.

— Запишите ток, текущий в катушках Гельмгольца, а также резонансную частоту, соответствующую этому току.

— Аналогичным образом исследуйте зависимость тока через катушки Гельмгольца в зависимости от резонансной частоты. Для этого повторяйте предыдущие пункты через каждые 5МГц в диапазоне 15-130МГц. При этом в различных диапазонах резонансных частот необходимо использовать различные резонансные катушки: для частот выше 30МГц используйте подключаемую катушку 30-75МГц, а для частот выше 75Мгц - катушку 75-130МГц

3.3.2 Определение полуширины резонансной линии

— Переключите осциллограф в режим XY. Установите Амплитуду II равную 0.5В/см AC.

— Настройте резонансные условия для частоты $\nu = 50$МГц (средняя подключаемая катушка 30-75МГц).

— Изменяя ток модуляции $I \sim$, 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 растяжение по оси X определите значение ширины резонансного сигнала δU на полувысоте резонансной линии.

3.4 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.

4 Лаботорная работа Р6.2.6.3. Резонансное поглощение в схеме пассивного РЧ осциллятора

4.1 Принцип действия

В лабораторной работе 3 исследовалось поведение частоты резонансного поглощения в ДФПГ в зависимости от величины приложенного магнитного поля. Образец помещался в радиочастотную катушку являющуюся часть колебательного контура. Чтобы настроиться на резонансное поглощение частота колебательного контура варьировалась между 15 и 130МГц. При этом, в случае совпадения резонансной частоты катушки с резонансным поглощением ДФПГ происходило поглощение электромагнитное излучение катушки, увеличивая ее комплексный импеданс и таким образом напряжение на ней уменьшалось.

В данной лабораторной работе нагрузка активной резонансной катушки изменялась при помощи пассивной резонансной схемы, чья катушка помешалась соосно с активной катушкой. Резонансная частота пассивной схемы расчитывается по следующей формуле:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_2 C_2}} \tag{30}$$

и может изменяться при помощи изменения емкости C_2.

Аналогично случаю резонансного поглощения в ДФПГ в случае совпадения резонансных частот в пассивной и активной катушках, происходит перетекание энергии из активной катушки и напряжение U_1 на ней уменьшается.

4.2 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 7. Для ее сборки выполните следующие шаги:

— При помощи шестиконтактного кабеля соедините между собой базовый и управляющий блоки. Настройте максимальную чувствительность при помощи потенциометра.

— Присоедините катушку диапазона 30-75МГц и при помощи кабеля/адаптера присоедините амперметр для измерения тока I (диапазон 100мА).

— Поместите катушку пассивного осциллятора соосно напротив катушки активной резонансной схемы и присоедините ее к каналу I двухканального осциллографа при помощи кабеля BNC/4.

4.3 Проведение эксперимента

— Установите переменный конденсатор пассивной катушки в положение 3/6.

— Установите минимальную частоту на на базовом блоке.

— Изменяя частоту частоту генерации в диапазоне 22-40МГц на базовом блоке измерьте напряженя U_1 и U_2 на активной и пассивной катушках. Шаг по частоте примите равным

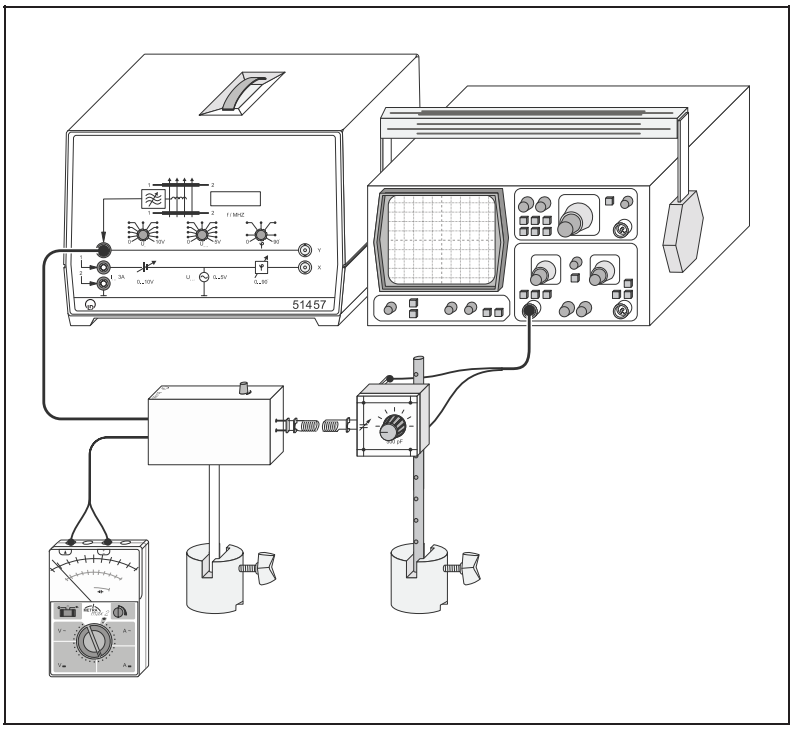


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для наблюдения резонансного поглощения в пассивной катушке

0.5МГц в отсутствии резонанса и приблизительно 0.1МГц в области резонансного поглощения.

— Повторите измерения для других положений переменного конденсатора (2/6 и 1/6).

— Повторите измерения для положения пассивной катушки вне зоны действия активной катушки.

— Постройте зависимости напряжений на радиочастотной и пассивной катушках, определите резонансные частоты и добротности для всех положений 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.

Литература

[1] A. Abragam and B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Dover Publications, New York, 1986.

[2] N. M. Atherton. Principles of electron spin resonance. Ellis Horwood PTR Prentice Hall physical chemistry series. Ellis Horwood; PTR Prentice Hall, New York, 1993.

[3] J.-M. Spaeth, J. R. Niklas, and R. H. Bartram. Structural analysis of point defects in solids: an introduction to multiple magnetic resonance spectroscopy. Springer series in solid-state sciences; 43. Springer-Verlag, Berlin; New York, 1992.

[4] L. D. Landau and E. M. Lifshits. Quantum mechanics: non-relativistic theory. Butterworth-Heinemann, Oxford; Boston, 3rd edition, 1991.

[5] C. Rudowicz. Transformation relations for the conventional O_k^q and normalised O'^q_k Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$. J. Phys. C: Solid State Phys., 18:1415–1430, 1985.

[6] C. Rudowicz and C. Y. Chung. 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. J. Phys. Condens. Matter, 16(32):5825–5847, 2004.

[7] A. K. Koh and D. J. Miller. Hyperfine coupling-constants and atomic parameters for electron-paramagnetic resonance data. At. Data Nucl. Data Tables, 33(2):235–253, 1985.

[8] Bruker EPR/ENDOR frequency table, 2008.