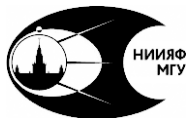




МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА
НИИЯФ имени Д.В.СКОБЕЛЬЦЫНА

Электронный парамагнитный резонанс

Лабораторная задача № 21

Москва
2025

УДК 543.429.22(076.5)
ББК 22.381.6
Э45

**Воронина Е.Н., Колотинский Н.В., Пополитова Д.В.,
Тихонова О.В., Фроликов С.Ю.**
Э45 **Электронный парамагнитный резонанс: лабораторная за-
дача № 21** — М.:Физический факультет МГУ, 2025 — 56 с.:ил.

В учебном пособии рассматривается задача атомного практикума физического факультета, посвященная явлению электронного парамагнитного резонанса. Данная задача позволяет студентам изучить особенности взаимодействия атомной системы с внешним магнитным полем. При выполнении задачи студенты знакомятся с физическими основами и особенностями спектра ЭПР, магнитными свойствами вещества, анизотропией спектра ЭПР в кристалле.

Учебное пособие предназначено для студентов естественнонаучных специальностей высших учебных заведений, обучающихся по программам подготовки бакалавров, магистров и специалистов.

УДК 543.429.22(076.5)
ББК 22.381.6

© Воронина Е.Н., Колотинский Н.В., Пополитова Д.В.,
Тихонова О.В., Фроликов С.Ю., 2025

Оглавление

1	Магнитные свойства атома	4
2	Природа электронного парамагнитного резонанса	12
3	ЭПР в конденсированной парамагнитной среде	16
4	Особенности ЭПР-спектров	25
5	Спектр электронного парамагнитного резонанса рубина	35
6	Функциональная схема спектрометра модели ЭПР-10 МИНИ	42
7	Задание для выполнения	45
8	Порядок измерений на спектрометре модели ЭПР-10 МИНИ	46
9	Обработка полученных результатов	48
	Список литературы	50
А	Спектр ЭПР иона Cr^{3+} в кристалле рубина	51
Б	Некоторые физические константы и единицы	52

Авторы описания: Воронина Е.Н., Колотинский Н.В., Пополитова Д.В.,
Тихонова О.В., Фроликов С.Ю.

Авторы задачи: Фроликов С.Ю., Колотинский Н.В., Воронина Е.Н.,
Тихонова О.В.

Введение

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), экспериментально открытый в 1944 г. Е.К. Завойским [1; 2], в настоящее время широко применяется в радиоспектроскопии для исследования молекулярного и кристаллического строения веществ, а также различных процессов в физике, химии, биологии, геологии, медицине и других науках.

Явление ЭПР заключается в резонансном поглощении электромагнитных волн в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне парамагнетиками, магнитные свойства которых определяются электронами. Парамагнетиками называют вещества, содержащие парамагнитные частицы, т.е. частицы с ненулевым постоянным магнитным моментом, в качестве которых могут выступать атомы, молекулы и ионы с неспаренными электронами, некоторые дефекты в кристаллах и т.д. Поглощение связано с квантовыми переходами между дискретными электронными энергетическими уровнями, расщепленными под действием постоянного магнитного поля.

Будучи одним из видов магнитного резонанса, явление ЭПР хорошо изучено¹ как экспериментально, так и теоретически, однако, его точное квантовомеханическое описание является весьма сложным. Поэтому сначала мы рассмотрим особенности явления ЭПР на примере отдельных атомов, а затем кратко опишем общий подход к анализу ЭПР спектров различных веществ.

1 Магнитные свойства атома

Поскольку ЭПР тесно связан с поглощением квантов электромагнитного поля (фотонов), то сначала необходимо кратко описать, как именно такой процесс происходит в квантовых системах. Спектральные линии излучения или поглощения возникают при переходе между дискретными энергетическими уровнями атома или иной квантовой системы, причем частота ν ис-

¹ Текст данного пособия подготовлен на основе широко известных монографий *Абрагам А., Блيني Б. «Электронный парамагнитный резонанс»* [3], *Альтшулер С.А., Козырев Б.М. «Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп»* [4].

пускаемого или поглощаемого при этом фотона связана с разностью энергий уровней следующим образом: $h\nu = E_2 - E_1$. Поэтому необходимо найти состояния системы, в которых энергия определена точно.

Энергетические уровни квантовой системы определяются путем решения **стационарного уравнения Шредингера**:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

С математической точки зрения это уравнение является задачей на собственные функции Ψ и собственные значения E оператора полной энергии (гамильтониана) \hat{H} . Собственные волновые функции Ψ описывают стационарные состояния квантовой системы с точно определенным значением энергии E .

Для многих систем аналитическое решение стационарного уравнения Шредингера крайне затруднительно (если вообще возможно), поэтому используются различные приближенные методы, основным из которых в нашем курсе является теория возмущений. Данный метод позволяет учитывать взаимодействия последовательно, если выстроена их иерархия, что существенно упрощает задачу, давая вполне приемлемый результат. Более слабое взаимодействие учитывается в виде поправки (возмущения) к полученному ранее решению задачи с более сильным взаимодействием.

1.1 Гамильтониан многоэлектронного атома

Гамильтониан многоэлектронного атома, помещенного в магнитное поле, можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{не}} + \hat{V}_{\text{ее}} + \hat{V}_{\text{LS}} + \hat{V}_{\text{маг}} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{LS}} + \hat{V}_{\text{маг}}. \quad (2)$$

Здесь \hat{T} , $\hat{V}_{\text{не}}$, и $\hat{V}_{\text{ее}}$ представляют собой суммарную кинетическую энергию всех электронов и потенциальную энергию их электростатического (кулоновского) взаимодействия с ядром и между собой, а \hat{V}_{LS} и $\hat{V}_{\text{маг}}$ описывают спин-орбитальное взаимодействие и потенциальную энергию атома во внешнем магнитном поле.

Для материалов, исследуемых в данной работе, характерная энергия межэлектронного взаимодействия V_{ee} в атомах значительно превышает² энергию, связанную с V_{LS} и V_{mag} , поэтому сумму первых трех слагаемых можно считать «невозмущенным» гамильтонианом \hat{H}_0 , стационарные состояния которого, обладающие энергией E_i и описываемые волновыми функциями ψ_i , считаются известными. Они характеризуются точно определенными значениями суммарного орбитального момента $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ и суммарного спина $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ электронов. Совокупность таких состояний с заданными квантовыми числами L и S и одинаковым значением энергии E называют **атомным термом** и обозначают как ^{2S+1}L .

Два последних слагаемых в формуле (2) рассматриваются как операторы возмущения по отношению к гамильтониану \hat{H}_0 , каждый из которых вызывает появление малых поправок к энергии E_i i -стационарного состояния — смещений уровня на величину ΔE_i .

Учет спин-орбитального взаимодействия $\hat{V}_{LS} = A (\hat{L}\hat{S})$, где A — константа связи³, приводит к появлению **тонкой структуры терма** — расщеплению энергетического уровня, соответствующего терму, на группу различных **состояний** $^{2S+1}L_J$. Их энергия зависит от квантового числа J полного механического момента $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, которое может принимать значения:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (3)$$

Количество состояний в терме определяется числом различных значений квантового числа J и равно $\min(2L + 1, 2S + 1)$. Описанный подход к построению термов принято называть приближением LS -связи, хорошо выполняемым для легких атомов, в которых релятивистские эффекты (в первую очередь за счет спин-орбитального взаимодействия) проявляются относительно слабо.

² Малость оператора возмущения V по сравнению с другим оператором (например, V_{ee}) означает, что для средних значений этих операторов в стационарных состояниях системы справедливо неравенство $\langle V \rangle \ll \langle V_{ee} \rangle$. Об условиях применения теории возмущений более подробно см. [5]

³ Константа A , характеризующая интенсивность спин-орбитального взаимодействия, различна для разных термов и по порядку величины может быть оценена как $\sim \alpha^2 Ry$.

1.2 Магнитный момент атома

Магнитные свойства атома принято описывать с помощью его магнитного момента $\vec{\mu}$, который обусловлен тремя факторами:

- 1) орбитальным движением электронов, создающим орбитальный магнитный момент $\vec{\mu}_l$ каждого из них:

$$\hat{\vec{\mu}}_l = -\frac{e}{2m_e c} \hat{\vec{l}}; \quad (4)$$

- 2) наличием у электронов *собственного механического момента (спина)* \vec{s} и связанного с ним спинового магнитного момента

$$\hat{\vec{\mu}}_s = -\frac{e}{m_e c} \hat{\vec{s}}; \quad (5)$$

- 3) существованием собственного механического момента (спина) ядер \vec{I} и магнитного момента ядер $\vec{\mu}_N$.

Важной характеристикой магнитного момента является гиромагнитное отношение γ , или отношение величин магнитного и соответствующего механического моментов. Как видно из приведенных выше равенств, для орбитального момента $\gamma = e/2mc$ (эта формула справедлива как в классической физике, так и в квантовой механике), однако для спина⁴, который существует только в квантовой физике, это отношение в два раза больше: $\gamma_S = e/mc = 2\gamma$. Значения магнитного момента электрона удобно выражать в *магнетонах Бора*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс} \quad (6)$$

Для многоэлектронного атома при условии $V_{ee} \gg V_{LS}$ орбитальный и спиновые магнитные моменты пропорциональны соответствующим суммарным механическим моментам⁵:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}, \quad \vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S}. \quad (7)$$

⁴ Существование спина электрона и величина спинового гиромагнитного отношения $\gamma_S = 2\gamma$ следуют из релятивистского уравнения Дирака.

⁵ Здесь и далее величины орбитального и спинового моментов электронной оболочки атома, а также спина атомного ядра измеряются в единицах постоянной Планка.

Поэтому оператор магнитного момента электронной оболочки атома в общем случае обычно представляют в следующем виде:

$$\hat{\vec{\mu}} = -\mu_B \left(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}} \right). \quad (8)$$

Выше было отмечено, что ядро вносит дополнительный вклад в полный магнитный момент атома:

$$\hat{\vec{\mu}}_N = \gamma_N \hbar \hat{\vec{I}}, \quad (9)$$

где γ_N — ядерное гиромагнитное отношение, которое обычно выражают через *ядерный магнетон* μ_{NB} :

$$\gamma_N = g_N \mu_{NB}, \quad \mu_{NB} = \frac{e\hbar}{2m_p c} \approx 0,5 \cdot 10^{-23} \text{ эрг/Тс}. \quad (10)$$

Здесь m_p — масса протона, а константа g_N — g-фактор ядра, или ядерный множитель⁶. Значения магнитных моментов ядер обычно не превышают нескольких ядерных магнетонов, а следовательно, с учетом $\mu_{NB}/\mu_B = m/m_p \approx 1/2000$, их вклад в полный магнитный момент атома весьма мал. Однако именно он определяет магнитные свойства частиц, для которых магнитный момент электронной оболочки равен нулю.

1.3 Атом в магнитном поле

По аналогии с классической электродинамикой энергию взаимодействия атома, обладающего ненулевым магнитным моментом, с постоянным магнитным полем напряженности \mathcal{H} (без учета магнитного момента ядра) можно представить в следующем виде:

$$\hat{V}_{\text{mag}} = - \left(\hat{\vec{\mu}} \vec{\mathcal{H}} \right) = - \left(\left(\hat{\vec{\mu}}_L + \hat{\vec{\mu}}_S \right) \times \vec{\mathcal{H}} \right). \quad (11)$$

⁶ Спин протона и нейтрона равен $1/2$, но магнитные моменты заметно различаются: g-фактор протона $g_p = 5,58$, а нейтрона — $g_n = -3,82$.

Ось z удобно направить вдоль вектора напряженности магнитного поля, что позволяет получить более простое выражение:

$$\hat{V}_{\text{маг}} = \mu_B \mathcal{H} \left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z \right), \quad (12)$$

где \hat{L}_z и \hat{S}_z — операторы проекций орбитального и спинового механических моментов на ось z .

Учет такого взаимодействия в рамках теории возмущений для определения смещения ΔE энергетических уровней многоэлектронного атома с гамильтонианом (2) зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Введем критическое значение напряженности $\mathcal{H}_{\text{кр}}$, при котором характерная энергия спин-орбитального взаимодействия V_{LS} становится сопоставимой с $V_{\text{маг}}$ ($V_{\text{LS}} \approx V_{\text{маг}}$). Тогда теория возмущений позволит нам получить приближенные аналитические выражения для ΔE в двух предельных случаях:

- 1) $\mathcal{H} \ll \mathcal{H}_{\text{кр}}$ (случай **слабого поля**);
- 2) $\mathcal{H} \gg \mathcal{H}_{\text{кр}}$ (случай **сильного поля**).

1.3.1 Слабое магнитное поле

При воздействии слабого магнитного поля полный гамильтониан совпадает с (2), невозмущенный гамильтониан считается равным

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{LS}}, \quad (13)$$

а в качестве оператора возмущения рассматривается $\hat{V}_{\text{маг}}$. Поскольку в этом случае приближение LS -связи выполняется, теория возмущений применяется к введенным выше *состояниям* с точно определенными квантовыми числами J и M_J , характеризующими величину полного механического момента \vec{J} и его проекции J_z на ось z .

Из-за различных гиромагнитных отношений для орбитального и спинового моментов векторы полного механического и магнитного моментов оказываются неколлинеарными друг другу: $\vec{\mu}_J \nparallel \vec{J}$. Поэтому взаимодействие атома с внешним магнитным полем будет характеризоваться не пол-

ным моментом $\vec{\mu}_J$, а усредненным по квантовому состоянию **эффективным магнитным моментом** $\vec{\mu}_{\text{eff}}$, который ориентирован вдоль направления полного механического момента \vec{J} , а его величина фактически равна проекции $\vec{\mu}_J$ на направление вектора \vec{J} :

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = -g_J \mu_B \vec{J}. \quad (14)$$

Коэффициент пропорциональности g_J , который называют фактором (множителем) Ланде⁷, может быть рассчитан по формуле:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (15)$$

Отметим, что для синглетного состояния ($S = 0$ и $J = L$) фактор Ланде $g_J = 1$, что соответствует гиромангнитному отношению для орбитального момента. Для S-термов ($L = 0$, $J = S$) фактор Ланде определяется спин-вым гиромангнитным отношением $g_J = 2$ (часто используется обозначение g_S). Отметим, что этот параметр может принимать значения более 2 и менее 1, в том числе $g_J < 0$ и $g_J = 0$.

В первом порядке теории возмущений поправка к энергии многоэлектронного атома за счет взаимодействия его эффективного магнитного момента со слабым внешним постоянным магнитным полем оказывается равной:

$$\Delta E_{\text{маг}} = g_J M_J \mu_B \mathcal{H}. \quad (16)$$

Следовательно, энергия подуровня становится зависящей от квантового числа M_J , т.е. от значения проекции J_z полного механического момента J на ось квантования. В результате каждый уровень энергии атома с заданным значением J в слабом магнитном поле \mathcal{H} расщепляется на $2J + 1$ подуровней, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга:

$$\delta E_{\text{маг}} = g_J \mu_B \mathcal{H}. \quad (17)$$

⁷ В курсе атомной физики фактор Ланде обычно обозначается как g , но здесь мы используем другое обозначение g_J , чтобы отличать эту величину от g -фактора (фактора спектроскопического расщепления), используемого при анализе ЭПР-спектров конденсированных сред (подробнее см. разд. 3.4).

Из-за этого расщепления число возможных переходов между исходными уровнями увеличивается, что приводит к появлению дополнительных линий в спектре. Подобное расщепление спектральных линий атомов под действием слабого магнитного поля и составляет суть **эффекта Зеемана**⁸, а сами подуровни, как и возникшие линии, называются зеемановскими.

При эффекте Зеемана переходы происходят между парами зеемановских подуровней, принадлежащих различным состояниям с заданными значениями квантовых чисел L , S и J . Энергия фотона, испускаемого или поглощаемого при переходе между подуровнями 1 и 2 с энергиями E_1 и E_2 соответственно, определяется как разность этих энергий:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 = \hbar\omega_0 + \mu_B \mathcal{H} (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1}) \quad (18)$$

где ω_0 — частота исходной линии спектра (несмещенной компоненты) в отсутствие магнитного поля.

Отметим, что переходы между зеемановскими подуровнями определяются правилами отбора в электрическом дипольном приближении:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{запрещен переход } J = 0 \rightarrow J' = 0; \quad (19)$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1, \quad \text{запрещен переход } M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0, \text{ если } J = J' = 0. \quad (20)$$

1.3.2 Сильное магнитное поле

При напряженности постоянного магнитного поля значительно превышающей критическое значение, т.е. при $\mathcal{H} \gg \mathcal{H}_{\text{кр}}$, в первом приближении слагаемым $V_{\text{LS}} \ll V_{\text{маг}}$ в формуле (2) можно пренебречь, поэтому гамильтониан многоэлектронного атома принимает вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{маг}}. \quad (21)$$

⁸ Он назван в честь Питера Зеемана, открывшего это явление. Принято различать *нормальный* (простой) и *аномальный* (сложный) эффект Зеемана. Нормальный эффект заключается в появлении в спектре трех линий (при наблюдении перпендикулярно \mathcal{H}), при этом переходы происходят между синглетными состояниями ($S = 0, g_J = 1$). Во всех остальных случаях наблюдается аномальный эффект Зеемана.

Принято говорить, что в этом случае происходит разрыв LS -связи: полный механический момент J перестает быть точно определенным в стационарных состояниях, которые теперь характеризуются квантовыми числами L , S , M_L , M_S (т.е. в отличие от случая слабого поля им соответствуют термы). Тогда орбитальный $\vec{\mu}_L$ и спиновый $\vec{\mu}_S$ магнитные моменты взаимодействуют с магнитным полем по отдельности, и в первом порядке теории возмущений поправка к энергии терма за счет $\hat{V}_{\text{маг}}$ оказывается равным:

$$\Delta E_{\text{маг}} = (M_L + 2M_S) \mu_0 \mathcal{H}. \quad (22)$$

Следовательно, каждый атомный энергетический уровень, соответствующий конкретному терму, в постоянном магнитном поле расщепляется на несколько подуровней, количество которых определяется числом возможных различных значений суммы $(M_L + 2M_S)$. При этом в атомных спектрах наблюдается эффект Пашена–Бака – расщепление спектральных линий на три компоненты вне зависимости от квантовых чисел L и S .

2 Природа электронного парамагнитного резонанса

Как было отмечено выше, явление ЭПР тесно связано с переходами между дискретными энергетическими уровнями, возникающими в атомных системах под действием (обычно слабого) постоянного магнитного поля, т.е. между зеемановскими подуровнями. Однако в отличие от эффекта Зеемана, при котором происходят в основном спонтанные (самопроизвольные) переходы между подуровнями двух различных состояний, ЭПР-спектры формируются на основе вынужденных (индуцированных) переходов между зеемановскими подуровнями, принадлежащими одному и тому же состоянию/терму. Поэтому для наблюдения явления ЭПР необходимо использовать дополнительное переменное электромагнитное поле, частота которого соответствует малым энергетическим интервалам между расщепленными подуровнями.

2.1 Атом с одним валентным электроном

Рассмотрим природу явления ЭПР на простейшем частном примере атома с одним валентным электроном, у которого спин ядра равен 0. Предположим, что электрон находится в s -состоянии ($l = 0$), т.е. магнитный момент атома обусловлен только спином (принято говорить, что его магнетизм имеет чисто спиновое происхождение). Тогда при наложении внешнего постоянного магнитного поля \mathcal{H} магнитный момент атома будет определяться формулой (5). Спин электрона $s = 1/2$, следовательно, квантовое число $m_s = \pm 1/2$. Поэтому проекция магнитного момента валентного s -электрона на направление поля может принимать два значения, которым соответствуют значения энергии $E_1 = E_0 - 1/2 g_S \mu_B \mathcal{H}$ и $E_2 = E_0 + 1/2 g_S \mu_B \mathcal{H}$, где E_0 — энергия уровня в отсутствие магнитного поля, а $g_S \approx 2$ — фактор Ланде⁹ электрона при $l = 0$. Таким образом, во внешнем магнитном поле энергетический уровень расщепляется на два зеемановских подуровня 1 и 2, энергии которых различаются на

$$\delta E_{\text{маг}} = E_2 - E_1 = g_S \mu_B \mathcal{H}. \quad (23)$$

Отметим, что величина δE линейно возрастает с увеличением напряженности поля \mathcal{H} .

Спонтанные переходы между расщепленными подуровнями с $m_s = -1/2$ и $m_s = 1/2$ подавлены¹⁰, однако между ними могут происходить вынужденные магнитно-дипольные переходы, так как их вероятность резко возрастает с увеличением интенсивности воздействующего поля. Поэтому если на такой атом подействовать переменным электромагнитным полем частоты ν , то электрон может перейти с одного уровня на другой при условии, что энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий $\delta E_{\text{маг}}$ (см.

⁹ За счет эффектов взаимодействия с электромагнитным вакуумом экспериментально измеряемое значение g_S несколько отличается от 2: $g_S \approx 2,0023$ [6].

¹⁰ В электрическом дипольном приближении переходы между зеемановскими подуровнями одного терма запрещены, поэтому в данном случае нужно использовать магнитное дипольное приближение. Вероятности разрешенных спонтанных магнитно-дипольных переходов как минимум в α^2 раз меньше, чем для электрически-дипольных.

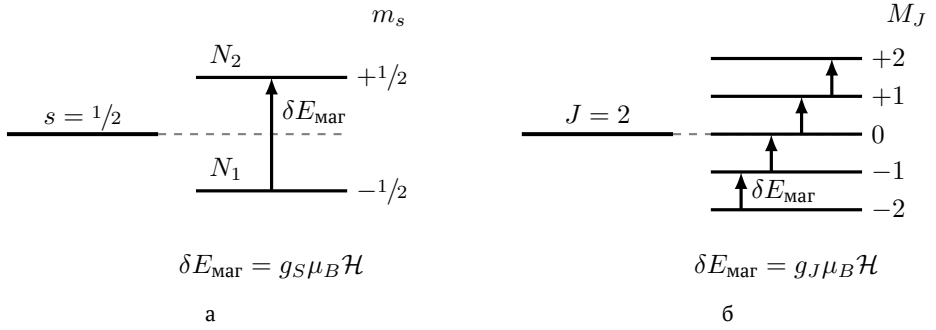


Рис. 1. Схема зеемановского расщепления уровней в слабом магнитном поле и резонансное поглощение энергии переменного электромагнитного поля (а) в атоме с одним валентным электроном и (б) в многоэлектронном атоме. Горизонтальной штриховой линией показано положение нерасщепленного уровня энергии E_0 , а стрелками отмечены разрешенные переходы с поглощением электромагнитного кванта

рис. 1а):

$$h\nu = g_S \mu_B \mathcal{H}. \quad (24)$$

Следовательно, под действием переменного электромагнитного поля при выполнении данного резонансного условия в атоме будут происходить вынужденные переходы (как вверх, так и вниз) между зеемановскими подуровнями 1 и 2, характеризующимися различной ориентацией магнитного момента электрона.

Теперь рассмотрим систему, состоящую из N_0 таких идентичных невзаимодействующих атомов. В состоянии термодинамического равновесия при температуре T их электроны будут распределены между подуровнями в соответствии с законом Больцмана, поэтому отношение заселенностей N_2 и N_1 уровней 2 и 1 равно

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\exp(-E_2/kT)}{\exp(-E_1/kT)} = \exp\left(-\frac{\delta E_{\text{Mag}}}{kT}\right), \quad (25)$$

где k — постоянная Больцмана, а $N_1 + N_2 = N_0$.

Очевидно, что при температуре $kT \gg \delta E_{\text{Mag}}$ изначально у атомов преимущественно заселен нижний уровень 1 (т.е. $N_1 \gg N_2$). Если теперь по-

местить такую систему в переменное электромагнитное поле с частотой ν , для которой выполняется условие резонанса (24), то в системе возникнут вынужденные переходы как снизу вверх ($1 \rightarrow 2$), так и сверху вниз ($2 \rightarrow 1$). Но вследствие того, что заселенность нижнего энергетического уровня значительно выше, чем верхнего, переходы **снизу вверх** будут преобладать (рис. 1а), т.е. в ансамбле атомов будет происходить поглощение электромагнитной энергии определенной частоты, соответствующей (24). В этом и заключается явление ЭПР, и именно поэтому при его определении используют термин «поглощение».

При длительном воздействии переменного поля за счет поглощения все больше атомов должны переходить в возбужденное состояние. Однако в реальных парамагнетиках отношение заселенностей расщепленных уровней ($N_1 \gg N_2$) сохраняется благодаря тому, что в них возможна передача энергии возбужденными электронами окружению без излучения, в результате чего они опускаются на нижний уровень — такие процессы называют **релаксацией** (подробнее см. разд. 3.5).

Важно отметить, что в случае создания инверсной заселенности ($N_2 \gg N_1$) под действием переменного электромагнитного поля будет наблюдаться излучение — этот эффект используется в парамагнитных квантовых усилителях.

2.2 Многоэлектронный атом

Для многоэлектронного атома или иона схема расщепления уровней в слабом магнитном поле оказывается более сложной, но условие резонанса имеет схожий вид. Теперь ключевую роль в расщеплении играет полный момент количества движения атомной оболочки, который в приближении LS -связи характеризуется квантовым числом J . Поскольку квантовое число M_J , определяющее проекцию полного момента, может принимать $2J + 1$ значений, то в соответствии с формулой (16) в постоянном магнитном поле энергетический уровень атома с заданным J расщепится на $2J + 1$ зеемановских подуровней (см. рис. 1б), энергетические интервалы между которыми одинаковы и равны $\delta E = g_J \mu_B \mathcal{H}$. Правила отбора в магнитном дипольном приближении $\Delta M_J = \pm 1$ разрешают переходы только между со-

седними подуровнями, которые показаны стрелками на рис. 16. Поэтому для осуществления вынужденных переходов под действием переменного электромагнитного поля необходимо, чтобы его частота ν удовлетворяла условию

$$h\nu = g_J\mu_B\mathcal{H}. \quad (26)$$

В результате, несмотря на большое число возможных переходов (в случае, показанном на рис. 16, их пять), для всех из них резонанс возникает на одной частоте ν , а в ЭПР-спектре наблюдаться только одна линия. Отметим, что в случае «чисто спинового» магнетизма, т.е. при $g_J = g_S$, полученное выражение полностью совпадает с условием (24).

3 ЭПР в конденсированной парамагнитной среде

Рассмотрим явление ЭПР в конденсированной парамагнитной среде. Среда называется **парамагнитной**, если она не имеет макроскопического магнитного момента в отсутствии внешнего магнитного поля, но приобретает его после приложения поля, при этом величина момента зависит от поля, а сам момент направлен в ту же сторону, что и вектор поля. С микроскопической точки зрения парамагнетизм обусловлен тем, что атомы, ионы или молекулы в конденсированной среде обладают постоянными магнитными моментами.

3.1 Кристаллическое поле

Принципиальным отличием реальной парамагнитной среды от рассмотренной выше системы из изолированных атомов является интенсивное взаимодействие между частицами среды, которым нельзя пренебречь при анализе происходящих в них процессов. Это взаимодействие приводит к кардинальному изменению общей картины электронных возбуждений под действием внешних полей и критически важно для понимания реальных ЭПР-спектров.

Метод ЭПР применяется в основном для исследования кристаллов, магнитные свойства которых обусловлены небольшой примесью парамагнитных ионов в диамагнитной решетке. В качестве наиболее известного примера таких кристаллов можно привести рубин, содержащий в небольшой концентрации обладающие постоянным магнитным моментом ионы Cr^{3+} , которые замещают ионы Al в отдельных узлах решетки оксида алюминия Al_2O_3 . При невысокой концентрации парамагнитные ионы расположены далеко друг от друга, и взаимодействие между ними практически отсутствует, однако их нельзя считать свободными, поскольку на расстоянии $2 \dots 3 \text{ \AA}$ от них находятся диамагнитные атомы/ионы решетки, создающие дополнительные электростатические поля. В изолированном атоме, который не испытывает влияния внешних полей, стационарный уровень энергии является вырожденным по проекции момента, но в конденсированной среде вырождение частично или полностью снимается за счет эффекта Штарка¹¹. Поэтому в кристаллах энергетические уровни примесных парамагнитных ионов расщепляются, причем картина расщепления определяется типом решетки. Для ее описания вводят усредненное **кристаллическое** (или *внутрикристаллическое*) электростатическое поле, потенциал которого обладает симметрией кристалла.

Энергия взаимодействия электронов с кристаллическим полем в твердых телах во многих случаях превышает или, по крайней мере, сравнима с энергией спин-орбитального взаимодействия. В экспериментальной части работы исследуются ЭПР-спектры именно таких парамагнетиков, поэтому далее будет рассматриваться случай достаточно сильного кристаллического поля.

3.2 Гамильтониан парамагнитного иона в конденсированной среде

Гамильтониан парамагнитной частицы (обычно иона), находящийся в диамагнитной конденсированной среде, на которую наложено внешнее по-

¹¹ Эффект Штарка заключается в расщеплении линий в спектрах атомных, молекулярных и других квантовых систем, которое происходит в результате расщепления энергетических уровней этих систем под действием постоянного электрического поля [5, с. 162].

стоянное магнитное поле, можно разделить на несколько слагаемых, каждое из которых описывает определенный вид взаимодействия:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{кр}} + \hat{V}_{\text{LS}} + \hat{V}_{\text{маг}} + \hat{V}_{\text{SS}} + \hat{V}_{\text{яд}}. \quad (27)$$

Здесь \hat{H}_0 — основная часть гамильтониана иона, не зависящая от спиновых переменных, а остальные слагаемые могут рассматриваться как возмущения:

- $\hat{V}_{\text{кр}}$ — потенциал кристаллического поля, задающий взаимодействие иона с кристаллической решеткой;
- \hat{V}_{LS} — спин-орбитальное взаимодействие валентных электронов иона (в рассматриваемом случае $V_{\text{кр}} \gg V_{\text{LS}}$);
- $\hat{V}_{\text{маг}}$ — потенциальная энергия парамагнитного иона во внешнем магнитном поле (обычно $V_{\text{LS}} \gg V_{\text{маг}}$, т.е. рассматривается случай слабого магнитного поля);
- \hat{V}_{SS} — спин-спиновое взаимодействие, которое включает диполь-дипольное и обменное взаимодействия между магнитными спиновыми моментами ионов, очень мало при низкой концентрации парамагнитных частиц и поэтому далее не будет учитываться;
- $\hat{V}_{\text{яд}}$ — взаимодействие между магнитными моментами электронной оболочки и ядра иона¹².

В выражении (27) отсутствуют слагаемые, описывающие чисто ядерные взаимодействия и изменение энергии ядер во внешнем поле, поскольку они дают малые поправки к энергии и практически не проявляются в ЭПР спектрах. Однако эти поправки играют основную роль в методе ядерного магнитного резонанса.

Следует отметить, что спин-спиновое взаимодействие наряду со спин-решеточным взаимодействием, которое возникает за счет влияния окружения, играет критически важную роль в процессах релаксации (см. разд. 3.5 и 4.2).

¹² Для некоторых конденсированных сред это слагаемое может учитывать также взаимодействие электронного магнитного момента с ядерными магнитными моментами других парамагнитных ионов и ионов решетки, если они обладают ненулевым спином.

3.3 Спиновый гамильтониан

Решение уравнения Шредингера с полным гамильтонианом вида (27) является крайне сложной задачей. Однако, если учесть, что слагаемые, входящие в этот гамильтониан, во многих случаях характеризуются существенно различными значениями энергии, то можно последовательно применить теорию возмущений аналогично тому, как было сделано при описании эффекта Зеемана (см. разд. 1.3).

Рассмотрим случай сильного кристаллического поля, когда $V_{кр}$ значительно превышает V_{LS} , но, тем не менее, полностью пренебречь спин-орбитальным взаимодействием нельзя (такое условие выполняется, например, для ряда кристаллов, содержащих атомы железа, для которых отношение $V_{кр}/V_{LS}$ достигает 10^2). Как было отмечено выше, в этом случае кристаллическое поле вызывает расщепление основного терма атома или иона за счет эффекта Штарка, причем разность энергий между штарковскими уровнями может достигать единиц эВ. В методе ЭПР важны переходы между зеемановскими подуровнями, для которых энергетический интервал ΔE составляет $\sim 10^{-5} \dots 10^{-4}$ эВ. Поэтому в рассматриваемом случае анализ ЭПР-спектров можно ограничить рассмотрением только одного (нижнего) штарковского уровня.

Вследствие того, что в сильном кристаллическом поле приближение LS -связи не выполняется, можно считать, что магнитные орбитальный и спиновый моменты иона взаимодействуют с внешним полем практически независимо друг от друга. Поэтому в этом случае поправки к энергии уровня иона, возникающие за счет \hat{V}_{LS} и \hat{V}_{mag} , рассчитывают с помощью теории возмущений, производя усреднение только по пространственным переменным и сохраняя спиновые операторы. Такая процедура позволяет получить приближенный гамильтониан, который принято называть **спиновым гамильтонианом** вследствие того, что он действует только на спиновые степени свободы парамагнитного иона.

Для некоторых кристаллов, обладающих аксиальной симметрией относительно оси z , и парамагнитными атомами с суммарным спином¹³ элек-

¹³ При анализе реальных ЭПР спектров при $S \geq 2$ в спиновый гамильтониан часто включают дополнительные слагаемые для учета эффектов высших порядков [4].

тронов $S < 2$ и нулевым спином ядра (в число таких кристаллов входит рубин), спиновый гамильтониан можно достаточно просто выразить через операторы \hat{S}_i проекций спина на оси x, y, z [4]:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_z \hat{S}_z + g_{\perp} \mu_B (\mathcal{H}_x \hat{S}_x + \mathcal{H}_y \hat{S}_y). \quad (28)$$

Первое слагаемое в этой формуле описывает *начальное расщепление* $\Delta E_{\text{кр}}$ основного штарковского уровня парамагнитного иона по абсолютному значению проекции суммарного спина. Это расщепление возникает в отсутствие внешнего магнитного поля вследствие учета спин-орбитального взаимодействия, за счет которого электростатическое кристаллическое поле оказывается способным влиять на спиновые состояния иона¹⁴. В случае аксиально-симметричного кристалла и $S < 2$ основной штарковский уровень расщепляется не более чем на два подуровня (при $S = 1/2$ расщепления нет, а при $S = 1$ и $S = 3/2$ модуль $|M_S|$ принимает только два значения), а энергетический интервал $\Delta E_{\text{кр}}$ между этими подуровнями определяется скалярным параметром D , который может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Именно это начальное расщепление позволяет объяснить тонкую структуру ЭПР-спектров, которая будет рассмотрена подробнее в разд. 4.4.

Второе и третье слагаемые в формуле (28) характеризуют зеемановское расщепление в постоянном магнитном поле \mathcal{H} (\mathcal{H}_i — проекции напряженности поля \mathcal{H} на оси x, y и z). Взаимодействие магнитного момента электронной оболочки иона с внешним магнитным полем задается выражением, подобным формуле (16) для изолированного многоэлектронного атома, но вместо фактора Ланде для конденсированных сред используют так называемый g -фактор (подробнее см. разд. 3.4). Поскольку потенциальная энергия такого взаимодействия зависит от ориентации приложенного магнитного поля по отношению к оси z , то для кристаллов с аксиальной симметрией вводят продольный g_{\parallel} и поперечный g_{\perp} g -факторы (оси x и y равноправны при наличии симметрии относительно оси z).

¹⁴ Отметим, что в некоторых средах (например, полимерных) начальное расщепление также может вызываться спин-спиновым взаимодействием [7].

Спиновый гамильтониан (28) парамагнитного иона в кристалле с аксиальной симметрией коммутирует с оператором z -проекции спина \hat{S}_z , если напряженность внешнего постоянного магнитного поля \mathcal{H} параллельна главной оси симметрии кристалла z , а также если $\mathcal{H} = 0$. Поэтому в этих случаях стационарные состояния такого гамильтониана характеризуются квантовыми числами M_S (далее эти состояния будут обозначаться как $|M_S\rangle$), и мы можем использовать значения M_S при анализе начального расщепления при $\mathcal{H} = 0$ и зеемановского расщепления уровней парамагнитного иона. В случае иной ориентации магнитного поля (проекции \mathcal{H}_x или \mathcal{H}_y принимают ненулевые значения) стационарные состояния являются суперпозицией состояний с различными M_S , что приводит к существенному изменению схемы расщепленных уровней, а также разрешенных переходов между ними.

К сожалению, для ряда парамагнитных ионов приближение сильного кристаллического поля может не выполняться (например, для редкоземельных металлов справедливо обратное соотношение $\hat{V}_{\text{кр}} \ll \hat{V}_{\text{Лс}}$), поэтому использовать описанный выше подход нельзя. Однако успешное применение приближенного спинового гамильтониана для анализа ЭПР-спектров многих парамагнетиков привело к расширению этого метода за счет введения так называемого *эффективного спина*. Предполагается, что эффективный спин¹⁵ полностью определяет магнитный момент частицы в основном состоянии, а следовательно, с ним можно описать ключевые эффекты, возникающие под действием как внутреннего кристаллического, так и внешнего магнитного полей.

Для конденсированной среды с произвольной симметрией (или отсутствием четко выраженной симметрии) спиновый гамильтониан (28) принято записывать в более общем виде с использованием векторного оператора эффективного спина \hat{S} [3]:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \left(\hat{S} \mathbf{D} \hat{S} \right) + \mu_B \left(\vec{\mathcal{H}} \mathbf{g} \hat{S} \right) + \left(\hat{S} \mathbf{B} \hat{I} \right). \quad (29)$$

¹⁵ Квантовое число $S_{\text{эф}}$, определяющее эффективный спин, может не совпадать с реальным спином электронной оболочки. На практике $S_{\text{эф}}$ определяется на основании измеренных в экспериментах ЭПР спектров таким образом, чтобы число зеемановских подуровней было равно $2S_{\text{эф}} + 1$ [3].

В этой формуле скобки обозначают суммы следующего вида:

$$(\vec{H} \text{ } g \hat{S}) = \sum_{ij} \mathcal{H}_i g_{ij} S_j$$

Поскольку величины \mathbf{D} и \mathbf{B} , как и g -фактор, являются в общем случае тензорами второго ранга, т.е. матрицами размера 3×3 с элементами D_{ij} , B_{ij} , g_{ij} (обычно эти матрицы приводят к диагональному виду, поэтому достаточно просуммировать только три слагаемых с $i = j$).

Сумма первых двух слагаемых является обобщением формулы (28) на случай произвольной симметрии кристалла и описывает начальное и зеемановское расщепление основного состояния парамагнитного иона. Третье слагаемое отвечает за сверхтонкое взаимодействие магнитного момента электронной оболочки парамагнитного иона и ядерного магнитного момента, который определяется спином ядра \vec{I} . Вклад сверхтонкого взаимодействия мал, но его необходимо учитывать при описании сверхтонкой структуры ЭПР-спектра (разд. 4.5).

Несмотря на некую условность введенного эффективного спина, применение спинового гамильтониана, в котором используется небольшое число параметров, значительно облегчает анализ ЭПР спектров.

3.4 Фактор спектроскопического расщепления (g -фактор)

В разд. 1.3 было отмечено, что действие сильного кристаллического поля на парамагнитный ион приводит к нарушению приближения LS -связи, в результате чего полный момент электронной оболочки перестает принимать строго определенное значение, а выражение для фактора Ланде (15) утрачивает физический смысл. Поэтому в ЭПР-спектроскопии конденсированных сред вводится понятие **фактора спектроскопического расщепления** или **g -фактора**. В отличие от фактора Ланде эта величина определяется экспериментально из резонансного условия (24) путем подстановки измеренных значений ν и \mathcal{H} в это выражение.

Проанализируем, какие значения может принимать g -фактор, если считать, что спин-орбитальное взаимодействие V_{LS} пренебрежимо мало и эффекты взаимодействия внешнего магнитного поля с орбитальным и спиновым моментами импульса можно рассматривать отдельно. В изолированном атоме или ионе «орбитальное движение» электронов приводит к появлению магнитного момента μ_L , который может вносить существенный вклад в полный магнитный момент (см. разд. 1.2). В конденсированных средах кристаллическое поле накладывает ограничения на пространственное движение электронов, что приводит к «замораживанию» орбитального движения. Из более строгого квантовомеханического описания этого эффекта следует, что за счет эффекта Штарка в кристаллах частично или полностью снимается вырождение энергетических уровней атома по проекции орбитального момента, в результате чего вклад μ_L в магнитный момент электронной оболочки иона снижается, а основную роль во взаимодействии с внешним магнитным полем начинает играть спин. Поэтому при пренебрежимо малом V_{LS} g -фактор оказывается примерно равным g_S , как и в случае чисто спинового магнетизма.

Учет слабого спин-орбитального взаимодействия V_{LS} в рамках теории возмущений показывает, что благодаря этому взаимодействию внешнее магнитное поле может индуцировать слабое орбитальное движение. Это приводит к отклонению g -фактора от чисто спинового значения g_S и появлению его **пространственной анизотропии**, т.е. зависимости от углов между напряженностью внешнего магнитного поля и осями кристалла. Для многих кристаллических структур можно ограничиться рассмотрением упоминавшихся выше продольного и поперечного g -факторов, т.е. учитывать влияние только одного угла между напряженностью поля и главной осью симметрии кристалла.

Следует отметить, что пространственная анизотропия g -фактора оказывает существенное влияние на форму ЭПР-спектра и является важным источником информации о расположении парамагнитных дефектов и их окружении.

3.5 Эффекты релаксации

В разд. 2.1 отмечалось, что при выполнении резонансных условий электромагнитное излучение переводит атомы преимущественно с нижних уровней на верхние, затрачивая на это часть своей энергии. При продолжительном воздействии переменного поля заселенности подуровней должны выравниваться, что приводит к насыщению, при котором линии поглощения ослабевают и перестают наблюдаться. Однако в конденсированных средах существуют **релаксационные процессы**, в результате которых энергия возбужденного атома без излучения передается окружающим его частицам (их совокупность принято называть *окружением*), что восстанавливает равновесное состояние парамагнетика. Таким образом, возможность наблюдения явления ЭПР обусловлена взаимодействием парамагнитных атомов и ионов с их окружением.

Благодаря описанному механизму в конденсированной среде устанавливается динамическое равновесие между возбуждениями под действием электромагнитного поля (вверх) и безызлучательной релаксацией (вниз). Если это равновесие нарушается, то возникает *эффект насыщения*, когда поглощение ослабевает и фактически прекращается. Время достижения насыщения при заданной мощности переменного поля позволяет исследовать эти релаксационные процессы и измерять их характерные времена.

Принято выделять два наиболее важных механизма релаксации:

- 1) спин-решеточный
- 2) спин-спиновый.

При *спин-решеточной релаксации*, характерное время которой принято обозначать T_1 , энергия спиновой подсистемы передается фононам кристаллической решетки (т.е. расходуется на тепловые колебания решетки), тем самым обеспечивая переходы электронов с верхних зеемановских подуровней на нижние. На макроскопическом уровне такой процесс соответствует восстановлению продольной компоненты вектора намагниченности парамагнетика, поэтому спин-решеточную релаксацию часто называют «продольной».

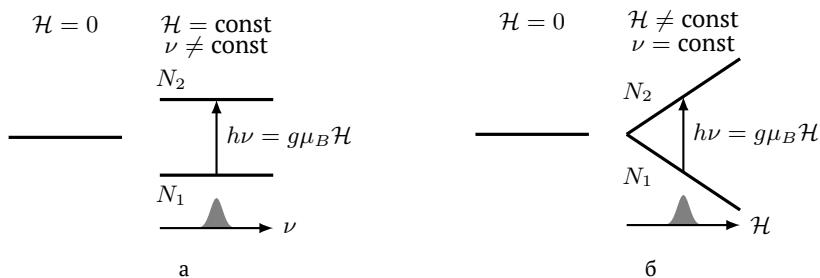


Рис. 2. Резонансное поглощение парамагнитной средой энергии переменного электромагнитного поля (а) при фиксированной напряженности постоянного поля \mathcal{H} и (б) при фиксированной частоте ν переменного электромагнитного поля.

Спин-спиновый механизм с характерным временем T_2 обусловлен взаимодействием между магнитными моментами парамагнитных ионов и ядер и способствует восстановлению поперечной компоненты вектора намагниченности, поэтому такую релаксацию называют «поперечной».

4 Особенности ЭПР-спектров

4.1 Измерение ЭПР спектра

Спектроскопия ЭПР относится к микроволновому диапазону, т.е. длинам волн диапазона от 1 мм до 30 см, что соответствует энергиям квантов меньшим на 4–5 порядков, чем при обычных оптических электронных переходах. Обычно ЭПР-спектры измеряют при достаточно низкой мощности переменного электромагнитного поля, при которой не происходит значительного изменения равновесной заселенности (25) расщепленных уровней.

Обеспечить выполнение резонансного условия ЭПР (24) в эксперименте можно двумя способами:

- 1) фиксированием напряженности постоянного магнитного поля \mathcal{H} и сканированием частоты ν переменного электромагнитного поля (рис. 2а);
- 2) фиксированием частоты ν и сканированием поля \mathcal{H} (рис. 2б).

В подавляющем большинстве спектрометров (в том числе и в используемых в этой работе) осуществляется сканирование поля при фиксированной частоте. Следует отметить, что при таком методе измерений ЭПР-спектры, полученные для различных частот, могут отличаться (подробнее см. разд. 5.1).

Спектры ЭПР так же, как и спектры поглощения или излучения в других частотных диапазонах электромагнитной энергии, характеризуются такими параметрами, как частоты переходов, интенсивность, форма и ширина спектральных линий.

Учет взаимодействия между частицами в реальной парамагнитной среде приводит к значительному изменению ЭПР спектров: их уширению вследствие процессов релаксации, появлению дополнительных линий (тонкая и сверхтонкая структура спектра) и т.д.

4.2 Ширина линии ЭПР

Ширина спектральной линии δE в общем случае возникает за счет конечного времени пребывания частицы в возбужденном состоянии [5, с. 254] и непосредственно связана с соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{или} \quad \Delta\nu \simeq \frac{1}{\tau}, \quad (30)$$

где τ — среднее время жизни частицы в данном состоянии. Для изолированного одноэлектронного атома/иона δE фактически равна естественной ширине спектральной линии, которая в рассматриваемом диапазоне частот крайне мала.

Однако в реальных ЭПР-спектрах наблюдается значительное уширение линий поглощения. Непосредственно измеряемая в экспериментах ширина δE определяется различными факторами, из которых наиболее важными являются взаимодействия парамагнитных частиц с кристаллической решеткой (спин-решеточные взаимодействия) и между собой (спин-спиновые взаимодействия). С учетом эффектов релаксации формула (30) принимает вид:

$$\delta E \simeq \frac{\hbar}{T_1} + \frac{\hbar}{T_2}, \quad (31)$$

где T_1 и T_2 — характерные времена указанных механизмов релаксации.

Спин-спиновое взаимодействие играет большую роль, когда парамагнитные частицы расположены близко друг другу. В этом случае время T_2 становится мало, и линии поглощения в ЭПР-спектрах уширяются настолько, что их трудно идентифицировать. Однако интенсивность этого взаимодействия резко падает с увеличением расстояния между частицами, поэтому если концентрация парамагнитных ионов в конденсированной среде низкая, то время T_2 поперечной релаксации велико. В таких средах ширина линии поглощения определяется в основном временем T_1 продольной (спин-решеточной) релаксации.

4.3 Форма и интенсивность спектров ЭПР

Спектры ЭПР имеют, как правило, сложную форму, которая описывается функцией $J(\mathcal{H})$, где \mathcal{H} — магнитное поле. В общем случае $J(\mathcal{H})$ не может быть задана аналитически.

На рис. 3а изображен наиболее простой спектр ЭПР $J(\mathcal{H})$, представляющий собой одиночную линию поглощения в зависимости от напряженности постоянного магнитного поля \mathcal{H} . Отметим, что во многих ЭПР-спектрометрах вместо сигнала поглощения выводится его производная $J'(\mathcal{H})$, показанная на рис. 3б. Это позволяет более точно определять значение \mathcal{H}_0 , при котором происходит резонанс (при $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ производная $J'(\mathcal{H}) = 0$).

В настоящей работе ширина линии выражается через $\delta\mathcal{H}$. Ее оценивают как разность $\delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1$ между точками контура линии, взятыми на половине высоты (см. рис. 3а).

Пиковой интенсивностью спектра называется величина J_0 , соответствующая максимальному поглощению, а интегральной интенсивностью спек-

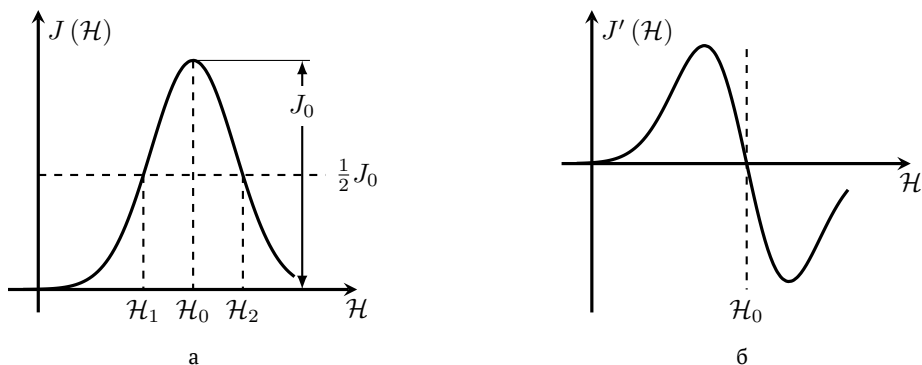


Рис. 3. Простой спектр ЭПР, представляющий собой (а) одиночную линию поглощения $J(\mathcal{H})$ или (б) ее производную.

тра $J_{\text{инт}}$ — площадь под кривой $J(\mathcal{H})$, равная

$$J_{\text{инт}} = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\mathcal{H}) d\mathcal{H}. \quad (32)$$

Важную роль играет интегральная интенсивность, поскольку именно она позволяет определить концентрацию парамагнитных частиц в веществе. Это можно показать следующим образом. Поглощаемая в единицу времени энергия СВЧ-поля при ЭПР пропорциональна разности заселенностей $(N_1 - N_2)$ подуровней, между которыми происходят переходы. При реально используемых частотах и температурах $N_1 \gg N_2$, а следовательно, разность заселенностей пропорциональна концентрации парамагнитных центров N_0 в образце. С другой стороны, поглощенная мощность СВЧ пропорциональна площади под кривой на рис. 3а, т.е. интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Таким образом,

$$N_0 = bJ_{\text{инт}} = b \int_{-\infty}^{+\infty} J(\mathcal{H}) d\mathcal{H}, \quad (33)$$

где b — коэффициент, зависящий от условий эксперимента.

Функция $J(\mathcal{H})$ определяет форму спектра ЭПР и зависит от характера взаимодействий парамагнитной частицы с окружающими частицами. Так, во многих случаях $J(\mathcal{H})$ довольно хорошо описывается гауссовой или лоренцевой кривыми. Но поскольку в общем случае она не может быть задана аналитически, интеграл (33) рассчитывается численно.

4.4 Тонкая структура спектров ЭПР

Как отмечалось в разд. 2, ЭПР-спектр отдельного (изолированного) парамагнитного иона содержит только одну линию, однако в случае конденсированной среды картина переходов может значительно измениться. Один из наиболее ярких эффектов, возникающих в подобной среде, – так называемая *тонкая структура* ЭПР-спектра.

Рассмотрим влияние кристаллического поля на линии поглощения в ЭПР-спектре на простом примере парамагнитного иона со спином $S = 1$, помещенного в кристалл с аксиальной симметрией. Будем считать, что состояние иона можно описать спиновым гамильтонианом (28), а напряженность магнитного поля направим вдоль главной оси кристалла, т.е. вдоль оси z . Тогда формула (28) принимает вид

$$\hat{H}_{\text{spin}} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_z \hat{S}_z. \quad (34)$$

В этом случае гамильтониан коммутирует с оператором z -проекции спина \hat{S}_z , поэтому стационарные состояния иона можно описать с помощью квантовых чисел M_S . Следовательно, в отсутствие приложенного поля энергия стационарного состояния $|M_S\rangle$ с заданным значением M_S равна:

$$E_{\text{кр}} = D \left(M_S^2 - \frac{2}{3} \right). \quad (35)$$

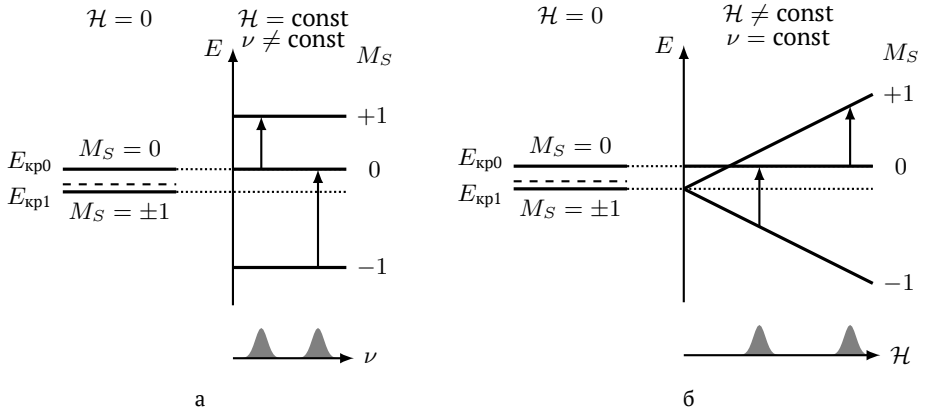


Рис. 4. Тонкая структура линии ЭПР парамагнитного иона с эффективным спином $S = 1$ в кристалле ($D < 0$) в зависимости (а) от частоты ν при фиксированной напряженности магнитного поля \mathcal{H} и (б) от напряженности постоянного поля \mathcal{H} при фиксированной частоте ν (б). Штриховой линией показан основной штарковский уровень энергии, а сплошными линиями — энергетические уровни, возникающие в результате начального (при $\mathcal{H} = 0$) и зеемановского ($\mathcal{H} \neq 0$) расщепления. В нижней части обоих рисунков схематично приведены линии поглощения ЭПР-спектра (для простоты их интенсивности показаны одинаковыми, но в общем случае они могут заметно различаться).

Поскольку при $S = 1$ квантовое число M_S принимает три значения ($M_S = 0, \pm 1$), то мы получим два значения энергии:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}0} &= -\frac{2}{3}D && \text{при } M_S = 0 \text{ и} \\ E_{\text{кр}1} &= \frac{1}{3}D && \text{при } |M_S| = 1, \text{ т.е. } M_S = \pm 1. \end{aligned} \quad (36)$$

Таким образом, в отличие от изолированного атома, в котором три состояния $|M_S\rangle$ с разными значениями M_S имеют одинаковую энергию, в конденсированной среде под влиянием кристаллического поля произойдет расщепление на два подуровня (рис. 4), энергетический интервал между которыми равен $\Delta E_{\text{кр}} = |D|$, т.е. начальному расщеплению, которое обсуждалось в разд. 3.3.

При наложении постоянного магнитного поля $\mathcal{H} \parallel z$ первый уровень с $E_{\text{кр}0} (M_S = 0)$ не изменит своего положения, а второй с $E_{\text{кр}1} (M_S \pm 1)$ расщепится на два зеемановских подуровня с $M_S = +1$ и $M_S = -1$ (рис. 4а). Из-за наличия начального смещения этих уровней по отношению друг к другу $\Delta E_{\text{кр}} = |D|$ энергетические интервалы между соседними зеемановскими подуровнями больше не будут одинаковыми. Резонансное условие при поглощении $|M_S\rangle \rightarrow |M_S + 1\rangle$ (с учетом правила отбора $\Delta M_S = \pm 1$) принимает вид

$$h\nu = D \left((M_S + 1)^2 - M_S^2 \right) + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_0 = D (2M_S + 1) + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_0, \quad (37)$$

что дает два значения резонансной частоты:

$$\begin{aligned} h\nu_1 &= -D + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_0 && \text{переход } |-1\rangle \rightarrow |0\rangle, \\ h\nu_2 &= D + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_0 && \text{переход } |0\rangle \rightarrow |+1\rangle. \end{aligned} \quad (38)$$

Поэтому в рассматриваемом ионе, помещенном в конденсированную среду, при фиксированной напряженности поля \mathcal{H} переходы между подуровнями будут происходить на разных частотах, а линия поглощения распадется на две, как изображено в нижней части рис. 4а. Подобное расщепление линии ЭПР под влиянием кристаллического поля называется **тонкой структурой** ЭПР-спектра.

Как было сказано в разд. 4.1, обычно измерение ЭПР-спектра осуществляется путем сканирования не частоты ν , а напряженности постоянного поля \mathcal{H} при фиксированной частоте переменного электромагнитного поля. В этом случае первый уровень ($M_S = 0$) вновь не смещается, а второй ($M_S = \pm 1$) расщепляется на два зеемановских подуровня, но теперь энергетический интервал между ними линейно возрастает с увеличением \mathcal{H} (рис. 4б). Тогда резонансное условие выполняется только для двух определенных значений \mathcal{H} , так что и в этом случае в ЭПР-спектре могут наблюдаться тонкая структура, состоящая из двух линий.

Обычно тонкая структура ЭПР-спектров содержит $2S$ линий, причем их интенсивности заметно различаются: максимум интенсивности наблюдается для центральных линий. В общем случае наблюдаемая картина зави-

сит от целого ряда параметров, в том числе от соотношения между D и энергией кванта электромагнитного поля $h\nu$ (подробнее см. разд. 5.1).

При увеличении угла θ между напряженностью постоянного магнитного поля и осью симметрии кристалла даже в простом случае гамильтониана (28) схема зеemanовских подуровней может кардинально измениться, в результате чего между ними возникают новые разрешенные переходы. Это сопровождается появлением новых линий поглощения, а также ослаблением/усилением и смещением существующих. Поэтому тонкая структура ЭПР-спектра демонстрирует высокую чувствительность к углу θ (см. разд. 5.2).

4.5 Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Весьма существенной особенностью спектров ЭПР во многих случаях является сверхтонкая структура, возникающая, как и в случае оптических спектров, в результате взаимодействия магнитного момента электронной оболочки парамагнитного иона с его ядерным магнитным моментом. При анализе сверхтонкой структуры важно учитывать, что ядерный магнетизм существенно слабее электронного вследствие того, что ядерный магнетон μ_{NB} примерно на три порядка меньше магнетона Бора μ_B (см. разд. 1.2). Следовательно, энергия сверхтонкого взаимодействия¹⁶ составляет 10^{-6} эВ и мала по сравнению с энергией зеemanовского расщепления даже в слабом магнитном поле $\mathcal{H} \sim 10^3 \dots 10^4$ Э, поэтому магнитные моменты электронной оболочки и ядра будут взаимодействовать с внешним полем \mathcal{H} независимо друг от друга.

В рамках такого приближения можно считать, что магнитный момент электронной оболочки испытывает влияние не только внешнего поля \mathcal{H} , но и дополнительного магнитного поля \mathcal{H}_I , создаваемого ядром. Во внешнем постоянном магнитном поле, направленном параллельно оси z , магнитный момент ядра со спином I имеет $(2I + 1)$ различных проекций на ось z . Напряженность \mathcal{H}_I этого дополнительного поля в первом приближении

¹⁶ По порядку величины эта энергия равна энергии взаимодействия двух магнитных диполей, создаваемых электронной оболочкой и ядром: $\delta E \sim \mu_B \mu_{NB} / a_0 \sim m_e / m_p \alpha^2 Ry \sim 10^{-6}$ эВ [5].

можно считать пропорциональной значению проекции ядерного спина. Поэтому оператор, описывающий влияние такого поля, можно представить в упрощенном виде:

$$\hat{V}_{\text{яд}} = B \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (39)$$

где \hat{I}_z — оператор z -проекции ядерного спина; B — постоянная¹⁷, характеризующая энергию взаимодействия эффективного спина электронной оболочки со спином ядра (в более общем случае, как отмечалось в разд. 3.3, следует считать величину B тензором второго ранга). В описанном приближении спиновый гамильтониан коммутирует с операторами \hat{S}_z и \hat{I}_z проекций эффективного спина электронов и ядерного спина на ось z , поэтому в его стационарных состояниях определены квантовые числа M_S и m_I , соответствующие операторам \hat{S}_z и \hat{I}_z . Тогда поправка к энергии уровня за счет сверхтонкого взаимодействия равна

$$\Delta E_{\text{яд}} = B M_S m_I. \quad (40)$$

Рассмотрим возникновение сверхтонкой структуры ЭПР-спектра на примере парамагнитного иона Mn^{2+} , помещенного в диамагнитную кристаллическую решетку. Спин ядра марганца равен $I = 5/2$, поэтому квантовое число m_I , характеризующее величину z -проекции спина, может принимать $2I + 1 = 6$ значений ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$). Следовательно, при наложении внешнего постоянного магнитного поля \mathcal{H} магнитный момент электронной оболочки будет испытывать влияние шести различных магнитных полей, каждое из которых является суммой $\mathcal{H} + \mathcal{H}_I$ внешнего поля \mathcal{H} и поля \mathcal{H}_I , создаваемого магнитным моментом ядра с определенной проекцией m_I ядерного спина. В результате каждый зеемановский электронный уровень иона $|M_S\rangle$ с фиксированным значением M_S за счет сверхтонкого взаимодействия расщепится на шесть подуровней $|M_S, m_I\rangle$ с различными значениями m_I .

¹⁷ В научной литературе, посвященной ЭПР, данную величину часто обозначают A . Тем не менее, в настоящем пособии во избежание путаницы константной связи A , фигурирующей при рассмотрении тонкой структуры, применено обозначение B .

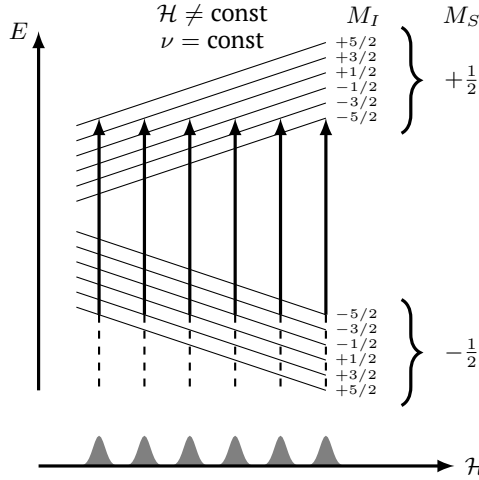


Рис. 5. Сверхтонкое расщепление электронных подуровней с $M_S = \pm 1/2$ иона Mn^{2+} и переходы между ними.

Характерная схема зависимости энергии двух зеемановских уровней иона Mn^{2+} при $M_S = \pm \frac{1}{2}$ от напряженности постоянного поля \mathcal{H} показана на рис. 5. При заданной частоте ν переменного поля возможны шесть разрешенных переходов вверх $|M_S, m_I\rangle \rightarrow |M_S + 1, m_I\rangle$, поскольку в данном случае правилами отбора разрешены переходы $\Delta M_S = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Условие резонанса принимает вид:

$$h\nu = g\mu_B \mathcal{H} + Bm_I. \quad (41)$$

В результате в ЭПР-спектре иона Mn^{2+} для каждой линии тонкой структуры с определенным значением $|M_S|$ будет наблюдаться $2I + 1 = 6$ компонент сверхтонкого расщепления, которые показаны в нижней части рис. 5. Интенсивности этих компонент будут практически одинаковыми, поскольку из-за малости энергии сверхтонкого взаимодействия все уровни такого мультиплета будут заселены равномерно.

Эффекты, связанные с ядерным магнетизмом, лежат в основе другой разновидности магнитного резонанса — ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который, как и ЭПР, широко используется для изучения конденса-

рованных сред (особенно в случае, когда атомы вещества имеют нулевой магнитный момент электронной оболочки). Для описания ЯМР-спектров необходимо учитывать дополнительные слагаемые, которые не включены в полный гамильтониан (2): взаимодействие спина ядра с внешним магнитным полем и магнитных моментов ядер друг с другом.

5 Спектр электронного парамагнитного резонанса рубина

Рубин представляет собой кристалл оксида алюминия (корунда¹⁸) Al_2O_3 , в котором часть ионов алюминия Al^{3+} заменена ионами хрома Cr^{3+} . Для анализа ЭПР-спектра рубина воспользуемся методом спинового гамильтониана, описанным в разд. 3.3.

На внешней оболочке атома Cr находится 6 электронов (электронная конфигурация $3d_5 4s_1$), а ион хрома Cr^{3+} имеет три валентных d-электрона. Из экспериментальных данных известно, что для ионов Cr^{3+} в корунде можно использовать эффективный спин $S = 3/2$ [8]. Ключевые особенности ЭПР-спектра рубина определяются его тонкой структурой и анизотропией g -фактора.

5.1 Тонкая структура ЭПР-спектра рубина

При анализе тонкой структуры кристалла рубина воспользуемся подходом, описанным в разд. 3.3 и 4.4, и рассмотрим спиновый гамильтониан (28) в случае, когда напряженность внешнего магнитного поля \vec{H} сонаправлена с главной осью кристалла (с осью “ z ”):

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \beta \mathcal{H}_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta \left(\mathcal{H}_x \hat{S}_x + \mathcal{H}_y \hat{S}_y \right). \quad (42)$$

¹⁸ Рубин, как и любой корунд, является одноосным кристаллом, а именно кристаллом тригональной сингонии D_{3d} (кристаллографическая группа 167). Для таких кристаллов можно использовать введенный ранее спиновый гамильтониан (28).

Как отмечалось выше, стационарными состояниями такого гамильтониана являются состояния $|M_S\rangle$ с определенными значениями S и M_S . При $\mathcal{H} = 0$ энергия этих состояний равна

$$E_{\text{кр}} = D \left(M_S^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) = D \left(M_S^2 - \frac{5}{4} \right) \quad (43)$$

и зависит от $|M_S\rangle$ за счет влияния кристаллического поля. Поскольку для $S = 3/2$ квантовое число $|M_S\rangle$ может принимать 4 значения ($M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$), то в кристалле корунда основной штарковский уровень иона Cr^{3+} расщепляется на два уровня:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр1}} &= D \left(\left(\frac{1}{2} \right)^2 - \frac{5}{4} \right) = -D & \text{при } |M_S| = \frac{1}{2}, \\ E_{\text{кр2}} &= D \left(\left(\frac{3}{2} \right)^2 - \frac{5}{4} \right) = D & \text{при } |M_S| = \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (44)$$

с энергетическим интервалом между ними $\Delta E_{\text{кр}} = E_{\text{кр1}} - E_{\text{кр2}} = 2|D|$. Для рубина экспериментально определенное значение параметра¹⁹ $D = -5,732 \text{ ГГц} < 0$ [8], поэтому второй уровень с $|M_S| = 3/2$ лежит ниже первого с $|M_S| = 1/2$ (рис. 6а).

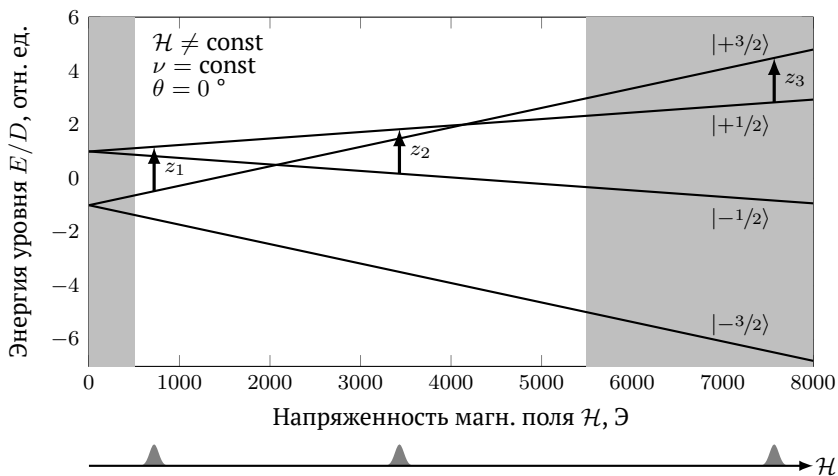
При включении внешнего постоянного магнитного поля $\mathcal{H} \parallel z$ энергия стационарного состояния $|M_S\rangle$ изменится:

$$E_{\text{маг}} = D \left(M_S^2 - \frac{5}{4} \right) + g_{\parallel} \mu_B \mathcal{H}_z M_S. \quad (45)$$

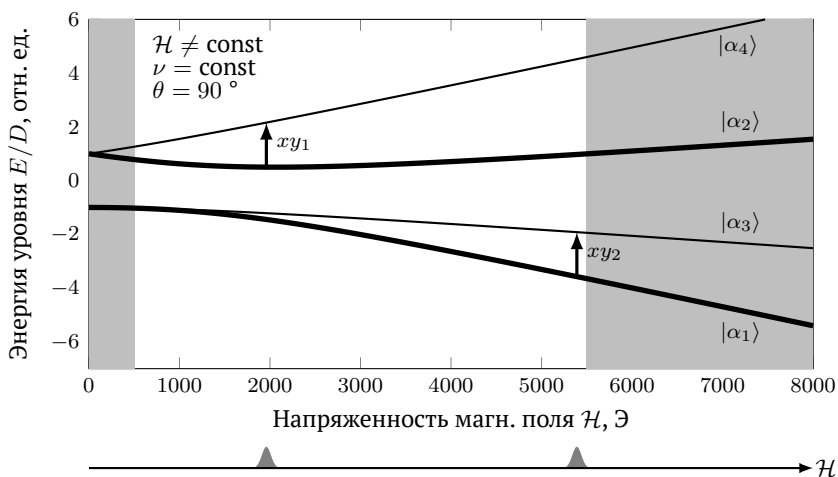
Из полученного выражения видно, что каждый из уровней $E_{\text{кр1}}$ и $E_{\text{кр2}}$ расщепится на два зеемановских подуровня, энергии которых линейно зависят от напряженности \mathcal{H}_z приложенного поля. Рассчитанные зависимости энергии состояний $|M_S\rangle$ приведены на рис. 6а.

В соответствии с обсуждавшимися в разд. 2 правилами отбора для магнито-дипольных переходов ($\Delta M_S = \pm 1$) для кристалла рубина при ори-

¹⁹ В спектрографии энергия часто измеряется не в единицах энергии, а в, так называемых, энергетических эквивалентах. Коэффициенты пересчета между различными эквивалентами приведены в приложении Б.



a



б

Рис. 6. Энергии стационарных состояний E/D для кристалла рубина в зависимости от напряженности постоянного магнитного поля \mathcal{H} при (а) $\theta = 0^\circ$ и (б) $\theta = 90^\circ$. Возможные переходы при $\nu = 9,5$ ГГц отмечены вертикальными стрелками. Белым фоном выделен диапазон изменения напряженности магнитного поля в лабораторной установке (500 ... 5500 Э). Для случая $\theta = 90^\circ$ стационарные состояния $|\alpha_1\rangle$ и $|\alpha_2\rangle$ первой группы (линейные комбинации $|-3/2\rangle$ и $|+1/2\rangle$) показаны утолщенными линиями, а состояния $|\alpha_3\rangle$ и $|\alpha_4\rangle$ второй группы (линейные комбинации $|-1/2\rangle$ и $|+3/2\rangle$) – тонкими линиями.

ентации постоянного магнитного поля вдоль оси z ($\mathcal{H} \parallel z$ или $\theta = 0^\circ$) разрешены следующие переходы:

$$|-3/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$$

$$|-1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$$

$$|+1/2\rangle \rightarrow |+3/2\rangle$$

С учетом начального и зеемановского расщеплений условие резонанса для частоты переменного электромагнитного поля принимает вид:

$$h\nu = D(2M_S + 1) + g_{\parallel}\mu_B\mathcal{H}_z. \quad (46)$$

Видно, что резонанс может происходить при нескольких значениях напряженности поля, т.е. возникает тонкая структура спектра.

Из полученного выражения также следует, что количество регистрируемых линий поглощения в спектре ЭПР рубина не обязательно будет совпадать с числом разрешенных переходов. Например, если

$$h\nu < \Delta E_{\text{кр}} = 2|D|, \quad (47)$$

то для некоторых переходов резонансное условие может не выполняться при любом значении \mathcal{H} . Это происходит из-за того, что энергии электромагнитного кванта в выбранном диапазоне частот недостаточно, чтобы преодолеть начальное расщепление уровней $2|D|$. В частности, при частотах внешнего переменного магнитного поля, реализуемых в данной задаче (от 9,0 до 9,6 ГГц), линия поглощения, соответствующая переходу $|-3/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, не будет наблюдаться. В то же время переход между уровнями с $M_S = 3/2$ и $M_S = 1/2$ может осуществляться при двух возможных значениях поля: как $|+3/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$, так и $|+1/2\rangle \rightarrow |+3/2\rangle$ [8], что приводит к появлению дополнительной линии в спектре (см. рис. 6а).

Переходы, наблюдаемые в ЭПР-спектрах при $\vec{\mathcal{H}} \perp \vec{z}$, обычно обозначают буквой z в соответствии с ориентацией поля и нумеруют в порядке возрастания \mathcal{H} :

- z_1 – переход $|+3/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$;

- z_2 – переход $|-1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$;
- z_3 – переход $|+1/2\rangle \rightarrow |+3/2\rangle$.

Эти переходы показаны вертикальными стрелками на рис. 6а.

5.2 Анизотропия ЭПР-спектра рубина

Если угол θ между направлением внешнего магнитного поля и главной кристаллической осью не равен 0° , то для определения энергии стационарных состояний в спиновом гамильтониане (28) нужно учитывать все три слагаемых. Несмотря на то, что значения продольного и поперечного g -факторов для кристалла рубина близки [8]:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,984 \\ g_{\perp} &= 1,9867 \end{aligned} \tag{48}$$

учет третьего слагаемого с g_{\perp} в формуле (28) приводит к значительному изменению общей картины переходов, поскольку теперь стационарные состояния являются суперпозицией состояний $|M_S\rangle$ с определенными значениями M_S [9].

В качестве примера рассмотрим подробнее случай перпендикулярной ориентации постоянного магнитного поля по отношению к главной оси кристалла ($\theta = 90^\circ$). Тогда решение уравнения Шредингера дает четыре стационарных состояния $|\alpha_i\rangle$ при $i = 1, 2, 3, 4$, которые можно разделить на две непересекающиеся группы, содержащие суперпозиции двух состояний с определенными значениями M_S :

- 1) первая группа – $|\alpha_1\rangle$ и $|\alpha_2\rangle$ – линейные комбинации состояний $|-3/2\rangle$ и $|+1/2\rangle$;
- 2) вторая группа – $|\alpha_3\rangle$ и $|\alpha_4\rangle$ – линейные комбинации состояний $|-1/2\rangle$ и $|+3/2\rangle$.

В результате зависимость энергии стационарных состояний $|\alpha_i\rangle$ от напряженности постоянного магнитного поля \mathcal{H} при перпендикулярной ориентации имеет более сложный характер, чем при параллельной, как показано на рис. 6б (на нем энергии состояний первой группы отмечены утолщенными линиями, а второй – тонкими).

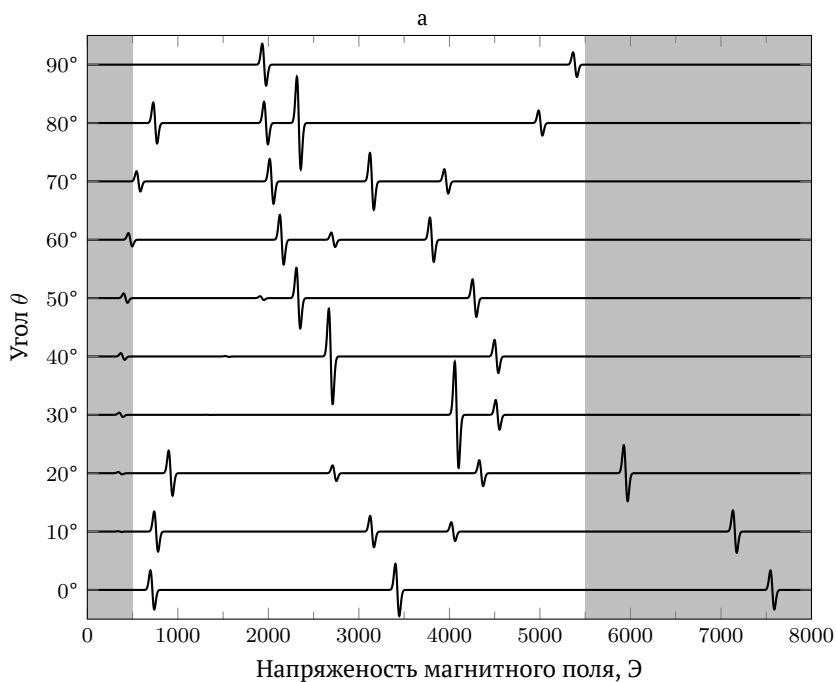
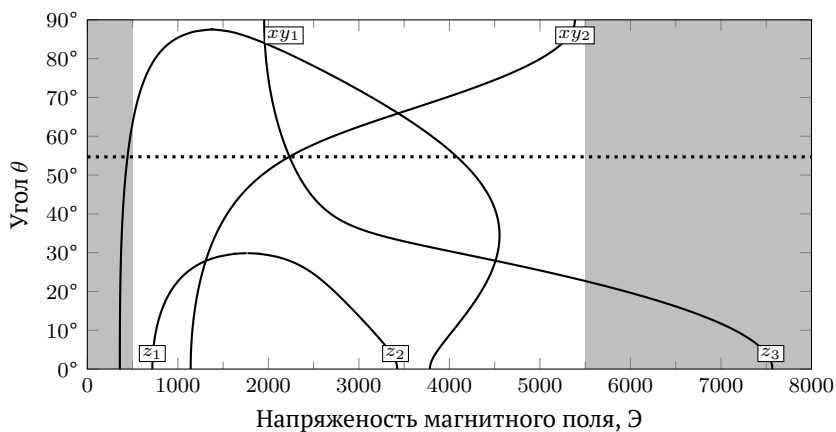
С учетом правил отбора в магнито-дипольном приближении $\Delta M_S = \pm 1$ вынужденные переходы под действием переменного магнитного поля могут происходить только между состояниями, относящимися к разным группам. Например, на рис. 6б они возможны только между утолщенными и тонкими кривыми, но запрещены между кривыми одинаковой толщины. Отметим, что в при $\theta = 90^\circ$ переходы обозначают индексом xy .

Если учесть резонансное условие (24) для используемой в данной работе частоте переменного электромагнитного поля $\nu \approx 9,5$ ГГц и заданный диапазон значений постоянного магнитного поля $\mathcal{H} = 500 \dots 5500$ Э, то число возможных переходов в кристалле рубина при перпендикулярной ориентации сократится до двух, как видно из рис. 6б:

- 1) при $\mathcal{H} \approx 1960$ Э – $|\alpha_2\rangle \rightarrow |\alpha_4\rangle$ стрелка xy_1 ;
- 2) при $\mathcal{H} \approx 5390$ Э – $|\alpha_1\rangle \rightarrow |\alpha_3\rangle$ стрелка xy_2 ;

В случае произвольного угла θ , т.е. произвольной ориентации постоянного магнитного поля по отношению к главной оси кристалла, картина переходов еще более усложняется, поскольку теперь стационарные состояния становятся суперпозицией всех четырех состояний с заданными значениями M_S . Для анализа ЭПР-спектров используют диаграммы, которые позволяют определить, при каких значениях \mathcal{H} и θ будет выполняться условие резонанса (24) при заданной частоте переменного электромагнитного поля для различных переходов. Пример такой диаграммы для $\nu \approx 9,5$ ГГц приведен на рис. 7а.

Вероятности переходов между различными состояниями могут заметно различаться [11], поэтому линии тонкой структуры характеризуются различной интенсивностью. Эта особенность хорошо видна в представленных на рис. 7б ЭПР-спектрах рубина, рассчитанных для различных углов θ с помощью программного пакета EasySpin [10].



6

Рис. 7. (а) Зависимость угла θ , при котором для кристалла рубина выполняется условие резонанса, от напряженности постоянного магнитного поля и (б) тонкая структура ЭПР спектров рубина при разных углах θ . Частота переменного магнитного поля $\nu = 9,5$ ГГц. Белым фоном выделен диапазон изменения напряженности магнитного поля в лабораторной установке (500 ... 5500 Э). Данные получены с использованием программного пакета EasySpin [10].

6 Функциональная схема спектрометра модели ЭПР-10 МИНИ

Использование высокочастотной модуляции постоянного (или медленно меняющегося) магнитного поля с последующим синхронным детектированием СВЧ-сигнала повышает чувствительность спектрометра.

Мы не будем касаться деталей работы спектрометра с ВЧ-модуляцией. Отметим лишь, что благодаря одновременному действию линейной развертки магнитного поля и модуляции, на выходе синхронного детектора формируется *не сам сигнал поглощения*, а его *производная* (см. рис. 36).

На рис. 8 приведены общий вид установки на базе спектрометра ЭПР-10 МИНИ и функциональная схема спектрометра [12]. Осциллограф, обозначенный на рис. 8а как «ОСЦИЛ», применяется для задания рабочего режима.

При проведении измерений рабочий резонатор («РР») с образцом помещается в зазор электромагнита («ЭМ») и при помощи волновода соединяется с микроволновым блоком («МБ»). Выход микроволнового блока соединен со входом контроллера («КОНТР»). Также к контроллеру подключены система стабилизации магнитного поля на эффекте Холла, расположенная в блоке питания («БП»), усилитель мощности ВЧ-модуляции («УМ») и персональный компьютер («ПК»). К выходу усилителя мощности высокочастотной модуляции подключены катушки модуляции («КМ»), расположенные на боковых гранях резонатора параллельно полюсным наконечникам. Источник питания обеспечивает стабилизированные напряжения для всех функциональных блоков и осуществляет стабилизацию тока электромагнита. Отображение информации в процессе настройки и измерения осуществляется на экране дисплея персонального компьютера.

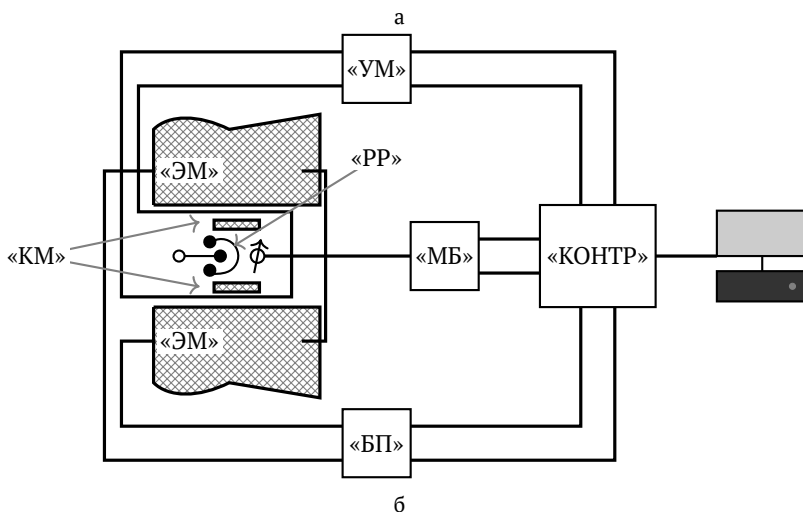
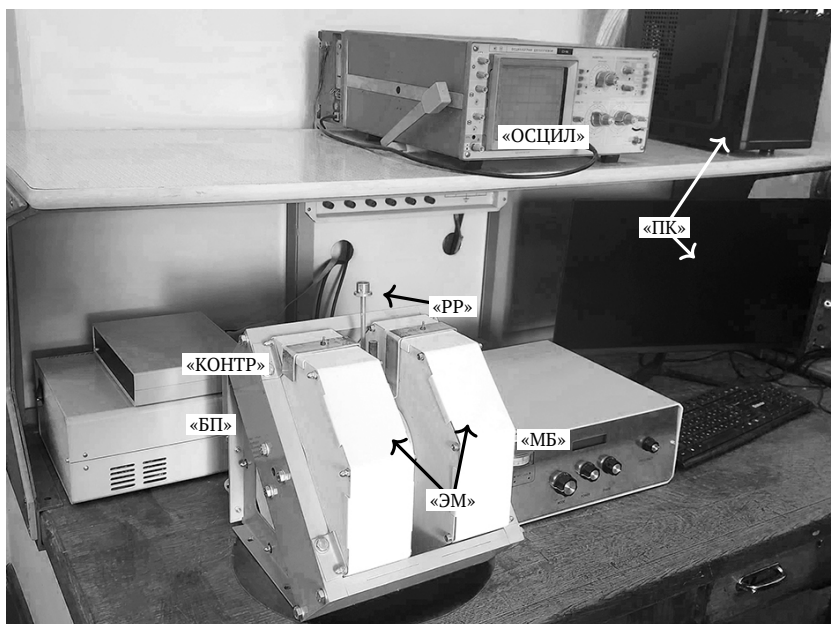


Рис. 8. (а) Фотография экспериментальной установки и (б) функциональная схема спектрометра ЭПР-10 МИНИ.

«ЭМ» – электромагнит, «РР» – рабочий резонатор, «МБ» – микроволновый блок, «КОНТР» – контроллер, «БП» – блок питания, «ПК» – персональный компьютер, «ОСЦИЛ» – осциллограф.

6.1 Назначение функциональных узлов ЭПР-10 МИНИ

6.1.1 Электромагнит

Электромагнит («ЭМ») служит для создания поляризующего магнитного поля. Диаметр полюсных наконечников 86 мм. Зазор между полюсными наконечниками 24 мм. Обеспечиваемая однородность магнитного поля не хуже 0,1 Гс в объеме 1 см³. Электромагнит снабжен устройством настройки однородности магнитного поля.

6.1.2 Резонатор

Рабочий резонатор («РР») представляет собой цилиндрический резонатор с типом колебаний²⁰ H₀₁₁. На стенках резонатора, параллельных полюсным наконечникам, расположены катушки модуляции («КМ»), предназначенные для создания высокочастотной модуляции магнитного поля с частотой 100кГц. Резонатор снабжен диэлектрическим винтом регулировки связи резонатора с волноводом. Отверстие для образца – 11 мм.

6.1.3 Микроволновый блок

Микроволновый блок («МБ») создает микроволновое поле, поступающее в резонатор, и обеспечивает детектирование сигнала ЭПР. Генерация микроволнового поля частотой в диапазоне от 9,0 до 9,6 ГГц обеспечивается диодом Ганна, перестройка частоты осуществляется механически с помощью специального устройства и стабилизируется системой автоматической подстройки частоты (АПЧ). Для регулирования мощности микроволнового поля, поступающего в рабочий резонатор, применяется аттенуатор.

На передней панели микроволнового блока (см. рис. 9) расположены следующие элементы регулировки и индикации:

²⁰ Колебания типа H₀₁₁ (также применяется обозначение TE₀₁₁) в резонаторе с осевой симметрией характеризуются наличием осевой компоненты только магнитного поля (поперечные компоненты – электрические, отсюда альтернативное обозначение, так как «Т» означает поперечную моду (от англ. *transverse mode*). Дополнительно такой резонатор обладает важным свойством – магнитные поля направлены так, что возбуждаются только токи, текущие по окружности цилиндра, что позволяет делать безызлучательные щели в торцах цилиндра.



Рис. 9. Передняя панель микроволнового блока (см. рис. 9) с элементами регулировки и индикации:

1 – ток детектора; 2 – индикатор работы АПЧ; 3 – переключатель режима работы; 4, 5, 6 – регуляторы мощности, фазы опорного сигнала, частоты микроволнового генератора; 7, 8 – индикация мощности и частоты сигнала.

- индикатор тока детектора 1;
- два светодиодных индикатора режима работы системы АПЧ 2;
- ручка «Настройка (Tune) – измерение (Measure)», регулирующая положение волнового переключателя 3;
- регулятор мощности в основном канале 4;
- регулятор фазы опорного сигнала 5;
- настройка частоты микроволнового генератора 6;
- шкала индикации мощности в основном канале 7;
- шкала индикации частоты микроволнового генератора 8.

7 Задание для выполнения

В данной задаче по изучению ЭПР предлагается провести следующие измерения:

- 1) определение концентрации парамагнитных центров в порошке ультрамарина с использованием в качестве эталона дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), совмещенного с ультрамарином в одной ампуле (образец № 1);
- 2) определение факторов спектроскопического расщепления (g -факторов) марганца в флюорите с использованием в качестве эталона

дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), совмещенного с ультрамарином в одной ампуле (образец № 2);

- 3) изучение анизотропии g -фактора кристалла рубина в зависимости от угла поворота относительно направления магнитного поля (образец № 3).

8 Порядок измерений на спектрометре модели ЭПР-10 МИНИ

1. Включение оборудования:

- 1.1) перед включением прибора убедиться, что ручка «MODE» (3 на рис. 9) находится в положении «Tune»;
- 1.2) включить блок питания спектрометра («БП» на рис. 8а);
- 1.3) включить осциллограф («ОСЦИЛ»);
- 1.4) включить персональный компьютер («ПК»);
- 1.5) не ранее чем через 5 сек после включения спектрометра запустить программу `EPR_Control.EXE`;
- 1.6) в появившемся окне «Do you want to scan?» нажать «Ok»;
- 1.7) дождаться пока исчезнет окно «Warning»;
- 1.8) в появившемся окне «Name of project» введите название проекта (например: фамилия и номер группы), нажмите «Ok».

2. Подготовка к работе:

- 2.1) ручка «MODE» (3 на рис. 9) на спектрометре должна находиться в положении «Tune»; ручкой «Frequency» (6) установить частоту таким образом, чтобы амплитуда сигнала на осциллографе была max, а показания микроамперметра «Detector current» (1) были равны «0»
- 2.2) в программе установите следующие параметры:
 - Time – 30s
 - Time constant – 0,05
 - Modulation – 2
 - Gain – 120

- B0 – 3470
 - Delta B – 500
- 2.3) ручкой «Power» (4) на спектрометре установить мощность излучения 3,5 мВ.
 - 2.4) перевести ручку «MODE» в положение «Measure»
 - 2.5) ручкой «Phase» (5) добиться минимальной амплитуды сигнала на осциллографе и максимальной силы тока на микроамперметре «Detector current»;
 - 2.6) нажать кнопку «SCAN» в программе и дождаться записи спектра; если спектр не записался, то необходимо перевести ручку «MODE» в положение «Tune», на контроллере нажать на 5–10 сек кнопку «Сброс» и повторить вышеизложенные действия.
3. Проведение измерений:
- 3.1) ручка «MODE» (3 на рис. 9) на спектрометре перевести в положении «Tune»;
 - 3.2) установить исследуемый образец; при необходимости ручкой «Frequency» подрегулировать частоту (см. п. 2).
 - 3.3) установить параметры измерений в программе в соответствии с табл. 1;
 - 3.4) перевести ручку «MODE» в положение «Measure»;

Параметр	Образец		
	№ 1	№ 2	№ 3
Time	120s	120s	240s
Time constant	1	1	1
B0	3470	3470	2500
Delta B	500	700	4500

Таблица 1: Параметры измерений для образцов: № 1 – «ДФПГ + Ультрамарин», № 2 – «ДФПГ + Флюорит», № 3 – «ДФПГ + Рубин».

3.5) ручкой «Phase» (5) добиться минимальной амплитуды сигнала на осциллографе и максимальной силы тока на микроамперметре «Detector current» (1);

3.6) записать спектр;

3.7) повторить изложенный порядок действий для других образцов.

В результате должны быть получены ЭПР спектры трех образцов (№ 1: «ДФПГ + Ультрамарин», № 2: «ДФПГ + Флюорит», № 3: «ДФПГ + Рубин»), причем для образца № 3 спектры должны быть сняты при нескольких углах поворота образца.

9 Обработка полученных результатов

9.1 Измерение концентрации парамагнитных частиц (задание 1)

Измерение концентрации парамагнитных частиц осуществляется на образце № 1, содержащем в качестве *эталона* свободный органический радикал – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с известным содержанием парамагнитных центров ($N_{\text{этал}} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Измеряемым образцом является ультрамарин. Как следует из рассмотренного ранее (см., например, выражение (25)) концентрация парамагнитных центров N связана с площадью под кривой поглощения ЭПР. Легко видеть, что если коэффициент b одинаков для измеряемого и эталонного вещества (что в данном случае достигается их совмещением в одном образце), то концентрация парамагнитных частиц рассчитывается по формуле

$$\frac{N_{\text{изм}}}{N_{\text{этал}}} = \frac{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} J(\mathcal{H}) d\mathcal{H} \right)_{\text{изм}}}{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \right)_{\text{этал}}},$$

где в числителе стоит площадь под спектром поглощения ультрамарина, а в знаменателе – площадь под спектром поглощения ДФПГ.

9.2 Измерение g -фактора Mn^{2+} во флюорите (задание 2)

Измерение осуществляется на образце № 2, содержащем в качестве эталона свободный органический радикал – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с известным g -фактором ($g_{\text{этал}} = 2,0036$).

Измеряемым образцом является кристалл флюорита (CaF_2). Как следует из выражения (24), его g -фактор можно определить по формуле:

$$g_{\text{изм}} = \left(1 + \frac{\Delta \mathcal{H}}{\mathcal{H}_{\text{этал}}} \right) \cdot g_{\text{этал}}, \quad (49)$$

где $\Delta \mathcal{H}$ – расстояние между линией эталона и измеряемой линией; $\mathcal{H}_{\text{этал}}$ – значение магнитного поля в центре линии эталона (ДФПГ); $g_{\text{этал}}$ – g -фактор эталона (ДФПГ).

В соответствии с формулой (49) линии, расположенные при более низких значениях напряженности поля, имеют бóльшие значения g -фактора.

Если изучаемый спектр не является одиночной и симметричной линией, то вычисление g -фактора более трудоемко и выходит за рамки данной задачи.

9.3 Изучение анизотропии g -фактора кристалла рубина (задание 3)

Измерение осуществляется на образце № 3, также содержащем в качестве эталона ДФПГ ($g_{\text{этал}} = 2,0036$).

Измеряемым образцом является кристалл рубина, для которого производится запись спектра для нескольких углов поворота образца $\tilde{\theta}$ относительно направления магнитного поля.

Сравнивая полученные спектры рубина со спектрами, рассчитанными для различных углов θ (см. разд. 5.2), необходимо определить какой из записанных спектров ближе всего соответствует спектру для $\theta = 90^\circ$. Затем следует определить углы для остальных записанных спектров и объяснить отличие их вида от рассчитанных.

Определив, какой из пиков соответствует ДФПГ, и используя резонансное условие (24), можно определить частоту ν приложенного магнитного поля.

Список литературы

1. *Завойский Е. К.* Парамагнитная абсорбция в перпендикулярных и параллельных полях для солей, растворов и металлов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Завойский Евгений Константинович. — Казань, 1944.
2. *Zavoisky E.* Spin-magnetic resonance in paramagnetics // *J. Phys. USSR*. — 1945. — Vol. 9. — P. 211–245.
3. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1 / под ред. С. А. Альтшулер, Г. В. Скродский. — М. : Мир, 1972. — С. 651.
4. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. — 2-е изд. — М. : Наука, 1972. — С. 672.
5. *Попов А. М., Тихонова О. В.* Атомная физика. — 3-е изд. — М. : Нобель Пресс, 2019. — 362 с. — ISBN 978-5-518-40180-8.
6. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2022 / P. J. Mohr [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. — 2025. — Vol. 97, no. 2. — P. 025002. — DOI: 10.1103/revmodphys.97.025002.
7. *Telser J.* EPR Interactions - Zero-Field Splittings // *eMagRes*. — 2017. — P. 207–234. — DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm1501.
8. *Manenkov A. A., Prokhorov A. M.* The Fine Structure of the Spectrum of the Paramagnetic Resonance of the Ion Cr^{3+} in Chromium Corundum // *Soviet Phys. JETP*. — 1955. — Vol. 1, no. 3. — P. 611.
9. *Schulz-Du Bois E. O.* Paramagnetic Spectra of Substituted Sapphires – Part I: Ruby // *Bell System Technical Journal*. — 1959. — Vol. 38, no. 1. — P. 271–290. — DOI: 10.1002/j.1538-7305.1959.tb01578.x.
10. *Stoll S., Schweiger A.* EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2006. — Vol. 178, no. 1. — P. 42–55. — DOI: 10.1016/j.jmr.2005.08.013.
11. *Chang T., Kahn A. H.* Electron Paramagnetic Resonance Intensity Standard: SRM-2601 : Standard Reference Materials. — 1978. — DOI: 10.6028/nbs.sp.260-59.
12. *Князев М. Н.* Малогабаритный спектрометр ЭПР-10 МИНИ. Описание и инструкция по эксплуатации.

Приложение А Спектр ЭПР иона Cr^{3+} в кристалле рубина

В таблице приведены значения напряженности магнитного поля, при которых наблюдаются переходы, в зависимости от угла между главной кристаллической осью рубина и направлением магнитного поля. Данные приведены для частоты внешнего поля равной 9,5 ГГц.

Для каждого перехода представлены данные об энергетических уровнях между которыми он происходит, а также вероятности T_x и T_y переходов для двух различных поляризаций. Вероятности переходов нормированы так, чтобы вероятности перехода z_2 при угле 0° были равны 1.

Для углов 0° и 90° дополнительно дана информация об уровнях в нотациях $z_{1,2,3}$ и $xy_{1,2}$ (см. разд. 5.2).

Данные приведены по работе *Chang T., Kahn A. H. Electron Paramagnetic Resonance Intensity Standard: SRM-2601 : Standard Reference Materials. 1978. DOI: 10.6028/nbs.sp.260-59.*

Угол, °	Напряж. поля, Э	Переход	T_x	T_y
0	359,4	(2,3)	0,000	0,000
	718,7	(1,3)	0,750	0,750
	1141,8	(3,4) z_1	0,000	0,000
	3425,0	(1,3) z_2	1,000	1,000
	3784,4	(2,3)	0,000	0,000
	7568,8	(1,2) z_3	0,750	0,750
10	360,2	(2,3)	0,250	0,026
	760,2	(1,3)	0,688	0,716
	1160,9	(3,4)	0,000	0,000
	3146,1	(1,3)	0,793	0,738
	4042,6	(2,3)	0,541	0,526
	7154,3	(1,2)	0,646	0,759
20	363,7	(2,3)	0,074	0,087
	920,3	(1,3)	0,526	0,622
	1221,9	(3,4)	0,001	0,001

Угол, °	Напряж. поля, Э	Переход	T_x	T_y
20 (прод.)	2730,5	(1,3)	0,701	0,397
	4351,6	(2,3)	0,705	0,656
	5948,2	(1,2)	0,393	0,796
30	373,0	(2,3)	0,111	0,157
	1338,7	(3,4)	0,007	0,007
	4081,2	(1,2)	0,151	0,927
	4532,8	(2,3)	0,772	0,706
40	391,4	(2,3)	0,116	0,225
	1544,9	(3,4)	0,028	0,031
	2689,1	(1,2)	0,201	1,233
	4519,5	(2,3)	0,773	0,735
50	422,7	(2,3)	0,093	0,287
	1929,3	(3,4)	0,097	0,103
	2331,2	(1,2)	0,300	1,213
	4277,0	(2,3)	0,709	0,756
60	475,0	(2,3)	0,053	0,346
	2147,7	(1,2)	0,337	1,169
	2716,4	(3,4)	0,293	0,251
	3805,5	(2,3)	0,595	0,779
70	564,8	(2,3)	0,014	0,409
	2035,9	(1,2)	0,355	0,409
	3143,7	(2,3)	0,456	0,812
	3965,6	(3,4)	0,649	0,382
80	750,0	(2,3)	0,002	0,504
	1973,4	(1,2)	0,363	1,129
	2335,9	(2,3)	0,318	0,878
	5006,2	(3,4)	0,984	0,437
90	1953,5	(1,2) xy_1	0,366	1,124
	5386,7	(3,4) xy_2	1,117	0,452

Приложение Б Некоторые физические константы и единицы

Константа	Символ	Значение	Единицы
Скорость света в вак.	c	$2,99792458 \cdot 10^{10}$	см/с
Постоянная Планка	h	$6,62607015 \cdot 10^{-27}$	эрг·с
		$4,135667 \dots \cdot 10^{-15}$	эВ·с
$\hbar = h/2\pi$	\hbar	$1,054571 \dots \cdot 10^{-27}$	эрг·с
		$6,582119 \dots \cdot 10^{-16}$	эВ·с
Элементарный заряд	e	$4,803204 \dots \cdot 10^{-10}$	ед. СГСЭ
		$1,602176634 \cdot 10^{-19}$	А·с
Постоянная тонкой структуры ²¹ $\alpha = e^2/\hbar c$	α α^{-1}	$7,297352 \dots \cdot 10^{-3}$ $137,035 \dots$	
Масса электрона	m_e	$9,109383 \dots \cdot 10^{-28}$	г
энергет. эквивалент	$m_e c^2$	0,510998	МэВ
Масса протона	m_p	$1,672621 \dots \cdot 10^{-24}$	г
энергет. эквивалент	$m_p c^2$	938,272	МэВ
Ридберг $Ry = me^4/2\hbar^2$	Ry	13,605693...	эВ
Постоянная Ридберга $R_\infty = \alpha^2 m_e c/2\hbar^2$	R_∞	109737...	см ⁻¹
Магнетон Бора	μ_B	$9,274010 \dots \cdot 10^{-21}$	эрг/Гс
$\mu_B = e\hbar/2m_e$		$5,788381 \dots \cdot 10^{-9}$	эВ/Гс
Ядерный магнетон	μ_N	$5,050783 \dots \cdot 10^{-24}$	эрг/Гс
$\mu_N = e\hbar/2m_p$		$3,152451 \dots \cdot 10^{-12}$	эВ/Гс

Приведены значения, рекомендованные CODATA

<https://physics.nist.gov/constants>

²¹ Постоянная тонкой структуры, определяемая в СИ: $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$.

Энергетические эквиваленты

- $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 6,241509074 \cdot 10^{18} \text{ эВ} = 5,034116567 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-1}$
- $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж} = 6,241509074 \cdot 10^{11} \text{ эВ} = 5,034116567 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1}$
- $1 \text{ эВ} = 1,602176934 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,602176934 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} =$
 $= 8065,543937 \text{ см}^{-1}$
- $1 \text{ см}^{-1} = 1,986445857 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 1,986445857 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} =$
 $= 1,239841984 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$

Единицы напряженности и индукции магнитного поля

В системе СГС магнитная и электрическая постоянные безразмерны и равны единице: $\epsilon_0 = \mu_0 = 1$; единицами напряженности и индукции магнитного поля являются эрстед (Э) и гаусс (Гс). В СИ магнитная постоянная равна²² $\mu_0 = 4\pi\alpha\hbar/e^2c$, электрическая постоянная равна $\epsilon_0 = 1/\mu_0c^2$; единицами напряженности и индукции являются ампер/метр (А/м) и тесла (Тл).

- Напряженность магнитного поля:
 $1 \text{ Э} = 1000/4\pi \text{ А/м} \approx 79,5774715 \text{ А/м}.$
- Индукция магнитного поля: $1 \text{ Гс} = 10^{-4} \text{ Тл}$

²² До реформы СИ 2019 года μ_0 определялась как $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$. После того, как были зафиксированы точные значения фундаментальных физических постоянных, магнитная постоянная в СИ стала экспериментально определяемой величиной равной $1,256637 \dots \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$.

Учебное пособие

Воронина Екатерина Николаевна
Колотинский Николай Васильевич
Пополитова Дарья Владленовна
Тихонова Ольга Владимировна
Фроликов Сергей Юрьевич

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС:
ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА № 21

Оригинал-макет подготовлен авторами

Подписано в печать 20.10.2025.
Формат 148x210. Усл. печ. л. 3,25.