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 № 14

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 задача № 14** — М.:, 2025 — 52 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, сверхтонкой структурой атомных уровней.

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 Описание экспериментальной работы **35**

6 Работа с установкой № 1 **36**

7 Работа с установкой № 2 **41**

Список литературы **48**

А Некоторые физические константы и единицы **49**

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

Авторы задачи: Андреев Е.А., Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Кожин В.А., Коропченко Н.В., Красильникова Н.А., Скурихин А.В., Тарасова В.В., Фроликов С.Ю.

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 изучено[1] 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., Блини 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***:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{1}$$

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:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{LS}} + \hat{V}_{\text{маг}} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{LS}} + \hat{V}_{\text{маг}}. \tag{2}$$

Здесь $\hat{T}$, $\hat{V}_{\text{ne}}$, и $\hat{V}_{\text{ee}}$ представляют собой суммарную кинетическую энергию всех электронов и потенциальную энергию их электростатического (кулоновского) взаимодействия с ядром и между собой, а $\hat{V}_{\text{LS}}$ 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 превышает[2] энергию, связанную с V_{LS} и $V_{\text{маг}}$, 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 $\hat{V}_{\text{LS}} = A\left(\hat{\vec{L}}\hat{\vec{S}}\right)$, где A — константа связи[3], 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:

$$J = L + S, L + S - 1, \ \ldots, \ |L - S| \,. \tag{3}$$

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:

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

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

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

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 спина[4], 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*

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

Для многоэлектронного атома при условии $V_{\text{ee}} \gg V_{\text{LS}}$ орбитальный и спиновые магнитные моменты пропорциональны соответствующим суммарным механическим моментам[5]:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}, \qquad \vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S}. \tag{7}$$

[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:

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

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

$$\hat{\vec{\mu}}_N = \gamma_N \hbar \hat{\vec{I}}, \tag{9}$$

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

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

Здесь m_p — масса протона, а константа g_N — g-фактор ядра, или ядерный множитель[6]. Значения магнитных моментов ядер обычно не превышают нескольких ядерных магнетонов, а следовательно, с учетом $\mu_{\text{NB}}/\mu_{\text{B}} = m/m_{\text{p}} \approx 1/2000$, 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:

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

[6] Спин протона и нейтрона равен $1/2$, но магнитные моменты заметно различаются: g-фактор протона $g_{\text{p}} = 5{,}58$, а нейтрона — $g_{\text{n}} = -3{,}82$.

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

$$\hat{V}_{\text{маг}} = \mu_B \mathcal{H} \left(\hat{L_z} + 2\hat{S_z} \right), \tag{12}$$

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

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

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 $\vec{J}$:

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

Коэффициент пропорциональности g_J, который называют фактором (множителем) Ланде[7], может быть рассчитан по формуле:

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

Отметим, что для синглетного состояния ($S = 0$ и $J = L$) фактор Ланде $g_J = 1$, что соответствует гиромагнитному отношению для орбитального момента. Для S-термов ($L = 0$, $J = S$) фактор Ланде определяется спиновым гиромагнитным 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:

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

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:

$$\delta E_{\text{маг}} = g_J \mu_B \mathcal{H}. \tag{17}$$

[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:

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

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:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{запрещен переход } J = 0 \to J' = 0; \tag{19}$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1, \quad \text{запрещен переход } M_J = 0 \to M_J' = 0, \text{ если } J = J' = 0. \tag{20}$$

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:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{маг}}. \tag{21}$$

[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:

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

Следовательно, каждый атомный энергетический уровень, соответствующий конкретному терму, в постоянном магнитом 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 Ланде[9] электрона при $l = 0$. Таким образом, во внешнем магнитном поле энергетический уровень расщепляется на два зеемановских подуровня 1 и 2, энергии которых различаются на

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

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

Спонтанные переходы между расщепленными подуровнями с $m_s = -1/2$ и $m_s = 1/2$ подавлены[10], 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.

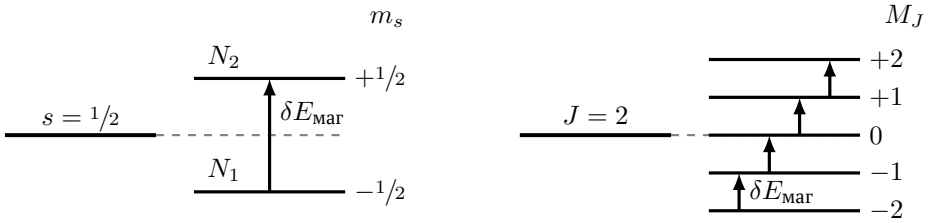


Рис. 1. Схема зеемановского расщепления уровней в слабом магнитном поле и резонансное поглощение энергии переменного электромагнитного поля *(а)* в атоме с одним валентным электроном и *(б)* в многоэлектронном атоме. Горизонтальной штриховой линией показано положение нерасщепленного уровня энергии E_0,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

рис. 1а):

$$h\nu = g_S \mu_B \mathcal{H}. \tag{24}$$

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

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

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

Очевидно, что при температуре $kT \gg \delta E_{\text{маг}}$ 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 ($1 \to 2$), так и сверху вниз ($2 \to 1$). 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. 1б. Поэтому для осуществления вынужденных переходов под действием переменного электромагнитного поля необходимо, чтобы его частота ν удовлетворяла условию

$$h\nu = g_J \mu_B \mathcal{H}. \tag{26}$$

В результате, несмотря на большое число возможных переходов (в случае, показанном на рис. 1б, 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 $2 \ldots 3$ Å 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 Штарка[11]. 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:

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

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;
- $\hat{V}_{\text{LS}}$ — 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);
- $\hat{V}_{\text{SS}}$ — 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 иона[12].

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 $V_{\text{кр}}$ 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 $V_{\text{кр}}/V_{\text{LS}}$ 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 $\sim 10^{-5} \ldots 10^{-4}$ 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 $\hat{V}_{\text{LS}}$ и $\hat{V}_{\text{маг}}$, 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 спином[13] 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]:

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

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 иона[14]. 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 $S = \frac{3}{2}$ 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 $\hat{V}_{\text{кр}} \ll \hat{V}_{\text{LS}}$), 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 спин[15] 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 $\hat{\vec{S}}$ [3]:

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

[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:

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

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».

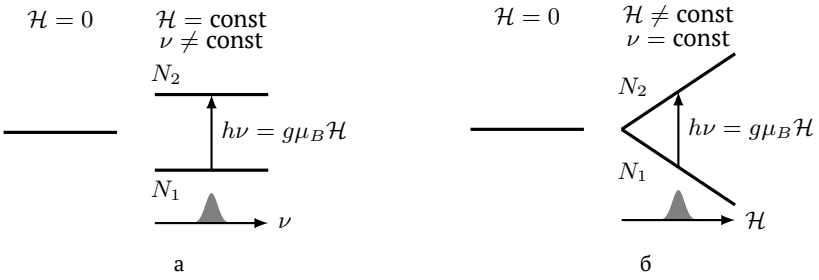


Рис. 2. Резонансное поглощение парамагнитной средой энергии переменного электромагнитного поля *(а)* при фиксированной напряженности постоянного поля $\mathcal{H}$ и *(б)* при фиксированной частоте ν переменного электромагнитного поля.

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.

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:

$$\delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau} \qquad \text{или} \qquad \Delta\nu \simeq \frac{1}{\tau}, \tag{30}$$

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:

$$\delta E \simeq \frac{\hbar}{T_1} + \frac{\hbar}{T_2}, \tag{31}$$

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-

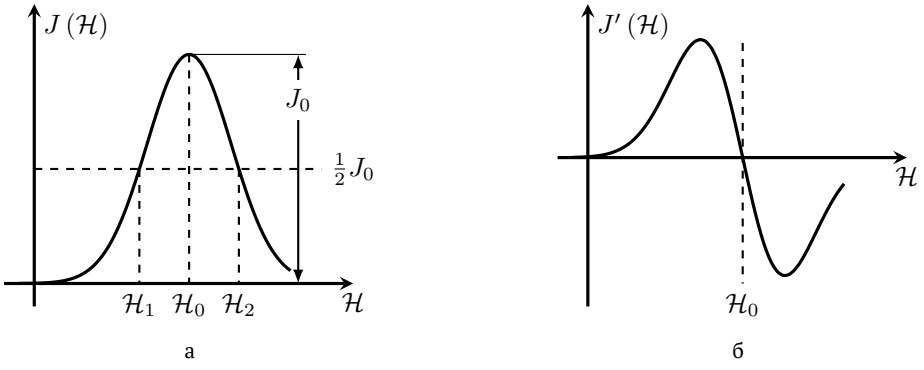


Рис. 3. Простой спектр ЭПР, представляющий собой *(а)* одиночную линию поглощения $J(\mathcal{H})$ или *(б)* ее производную.

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

$$J_{\text{инт}} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} J(\mathcal{H})\, d\mathcal{H}. \tag{32}$$

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,

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

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 лоренцовой 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

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

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:

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

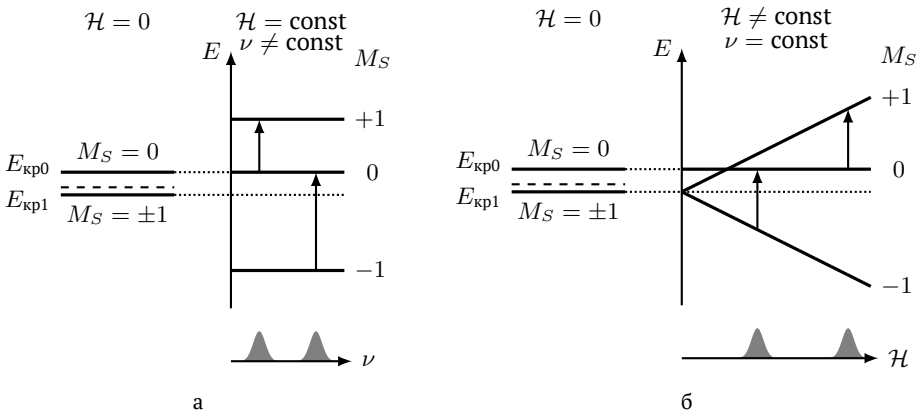


Рис. 4. Тонкая структура линии ЭПР парамагнитного иона с эффективным спином $S = 1$ в кристалле ($D < 0$) в зависимости *(а)* от частоты ν при фиксированной напряженности магнитного поля $\mathcal{H}$ и *(б)* от напряженности постоянного поля $\mathcal{H}$ при фиксированной частоте ν (б). Штриховой линией 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 числом M_S принимает три значения ($M_S = 0, \pm1$), то мы получим два значения энергии:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр0}} &= -\frac{2}{3}D \qquad \text{при } M_S = 0 \text{ и} \\ E_{\text{кр1}} &= \frac{1}{3}D \qquad \text{при } |M_S| = 1, \text{ т.е. } M_S = \pm1. \end{aligned} \tag{36}$$

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 $E_{\text{кр0}}$ ($M_S = 0$) не изменит своего положения, а второй с $E_{\text{кр1}}$ ($M_S \pm 1$) 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

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

что дает два значения резонансной частоты:

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

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 $h\nu$.

При увеличении угла θ между напряженностью постоянного магнитного поля и осью симметрии кристалла даже в простом случае гамильтониана (28) схема зеемановских 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.

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 взаимодействия[16] составляет 10^{-6} эВ и мала по сравнению с энергией зеемановского расщепления даже в слабом магнитном поле $\mathcal{H} \sim 10^3 \ldots 10^4$ Э, поэтому магнитные моменты электронной оболочки и ядра будут взаимодействуют 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 можно считать пропорциональной значению проекции ядерного спина. По-

[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].

этому оператор, описывающий влияние такого поля, можно представить в упрощенном виде:

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

где $\hat{I}_z$ — оператор z-проекции ядерного спина; B — постоянная[17], характеризующая энергию взаимодействия эффективного спина электронной оболочки со спином ядра (в более общем случае, как отмечалось в разд. 3.3, следует считать величину $\boldsymbol{B}$ 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

$$\Delta E_{\text{яд}} = BM_S m_I. \tag{40}$$

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 поле $\mathcal{H}$ 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.

Характерная схема зависимости энергии двух зеемановских уровней иона Mn^{2+} при $M_S = \pm\frac{1}{2}$ от напряженности постоянного поля $\mathcal{H}$ показа-

[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.

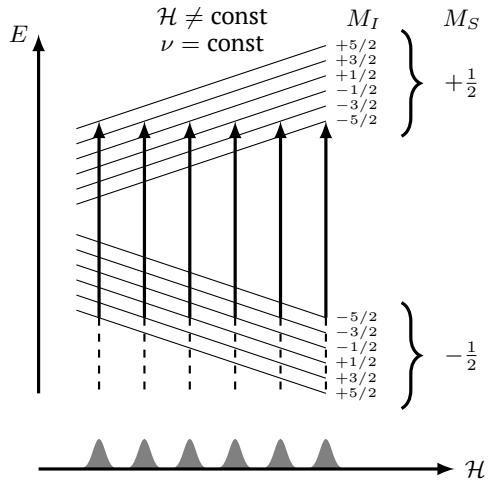


Рис. 5. Сверхтонкое расщепление электронных подуровней с $M_S = \pm 1/2$ иона Mn^{2+} и переходы между ними.

на на рис. 5. При заданной частоте ν переменного поля возможны шесть разрешенных переходов вверх $|M_S, m_I\rangle \to |M_S + 1, m_I\rangle$, поскольку в данном случае правилами отбора разрешены переходы $\Delta M_S = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Условие резонанса принимает вид:

$$h\nu = g\mu_B \mathcal{H} + Bm_I. \tag{41}$$

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 конденсированных 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 Описание экспериментальной работы

В данной задаче по изучению ЭПР предлагается исследовать спектры свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), ультрамарина и иона Mn^{2+}, содержащегося в кристалле сфалерита (ZnS) в качестве примеси.

Физическое содержание исследований сводится к следующему:

1) измерение g-факторов;
2) исследование сверхтонкой структуры спектра;
3) измерение содержания парамагнитных частиц в веществе.

Для изучения ЭПР используются радиоспектрометры, которые в соответствии с изложенными физическими принципами явления должны содержать следующие основные узлы:

1) магнит, создающий постоянное магнитное поле на образце, необходимое для расщепления энергетических уровней содержащихся в нем парамагнитных частиц;
2) генератор электромагнитного излучения СВЧ-диапазона;
3) волноводный тракт, подводящий СВЧ излучение к объемному резонатору, в который помещается исследуемый образец;
4) систему, позволяющую изменять напряженность постоянного магнитного поля для подбора значения, необходимого для выполнения резонансного условия (24), так как обычно генераторы СВЧ-диапазона работают в узком диапазоне частот;
5) детектор;
6) регистрирующее устройство.

В данной работе предлагается проводить исследования на двух установках. Одна из них включает в себя простейший ЭПР-спектрометр прямого усиления, другая — стандартный ЭПР-спектрометр с двойной модуляцией.

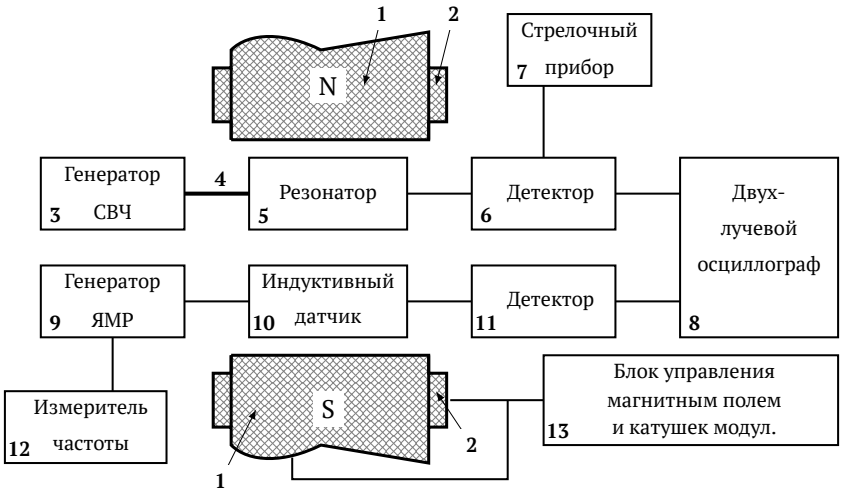


Рис. 6. Блок-схема установки № 1 для наблюдения электронного парамагнитного резонанса. Неподписанные на схеме элементы: 1 — электромагнит, 2 — катушки модуляции, 4 — волноводный тракт.

6 Работа с установкой № 1

Установка № 1 содержит:

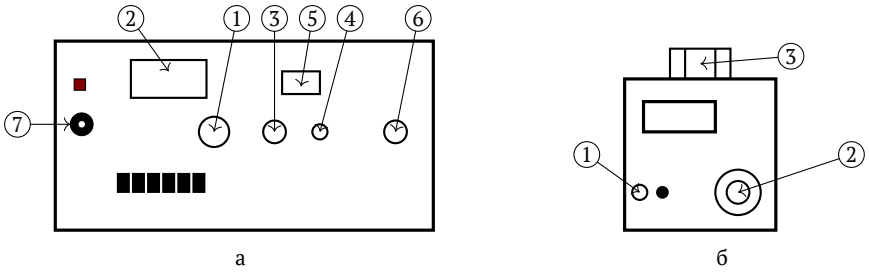
1) простейший спектрометр для наблюдения ЭПР;
2) вспомогательную установку для измерения постоянного магнитного поля, основанную на ЯМР.

Блок-схема установки приведена на рис. 6.

6.1 Принцип работы простейшего ЭПР-спектрометра

От генератора СВЧ *3* сигнал поступает по волноводному тракту *4* к резонатору *5*, представляющему собой отрезок прямоугольного волновода. Исследуемый образец закреплен в резонаторе *5*, при этом он находится в пучности волны магнитной составляющей электромагнитного поля. Резонатор с образцом помещается между полюсами электромагнита *1*.

Поле электромагнита постоянного тока меняется в широком диапазоне (до 4000 Э) реостатом «ток магнита», размещенным в блоке управления то-



а б

Рис. 7. *(а)* Передняя панель СВЧ генератора сигналов: 1 — частота, 2 — шкала отсчета, 3 — уровень мощности, 4 — чувствительность, 5 — шкала чувствительности, 6 — шкала амплитуды, 7 — выключатель питания.
(б) Блок управления током электромагнита и катушек модуляции: 1 — выключатель питания, 2 — ручка автотрансформатора, 3 — ток катушек модуляции.

ком электромагнита *13*. СВЧ-излучение, прошедшее резонатор с исследуемым образцом, попадает на детектор *6*. Последний выделяет линию поглощения, которая присутствует как огибающая СВЧ-колебаний в сигнале, поступающем на детектор. После усиления сигнал поглощения регистрируется на экране осциллографа *8*. Для того, чтобы на экране получить неподвижное изображение, исследуемый сигнал необходимо подавать на вертикальную развертку осциллографа с частотой горизонтальной развертки. Для этого резонансное значение поля H необходимо проходить с частотой горизонтальной развертки, для чего на постоянное поле электромагнита накладывается поле, меняющееся с частотой 50 Гц катушками модуляции *2*, также управляемых блоком *13*.

6.2 Приборы, входящие в состав ЭПР-спектрометра

- Источником СВЧ-сигнала служит высокочастотный генератор сигналов типа Г4-111G (рис. 7а), настроенный на частоту порядка 10 ГГц. В процессе работы требуется подстройка частоты и мощности генератора. Для этого нужно воспользоваться ручкой *1* «частота», а также ручкой *3* «уровень мощности».

- Блок управления током электромагнита и модулирующим напряжением 50 Гц. В блоке объединены приборы управления и контроля за работой электромагнита постоянного тока и катушек модуляции (рис. 7б). Переменное напряжение подается на катушки при включении тумблера *1*, а его величина устанавливается автотрансформатором *2*. Величина тока в моделирующих катушках регулируется ручкой *3*.

6.3 Установка для измерения магнитного поля

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), физически аналогичное ЭПР, широко используется как наиболее точный метод измерения магнитных полей. Как уже отмечалось в разд. 1.2, из-за большой массы ядер частота ЯМР много меньше, чем ЭПР, в одном и том же магнитном поле. Если известно значение g-фактора для ядра, то, измеряя резонансную частоту ЯМР, можно по формуле типа (24) определить напряженность магнитного поля, в котором происходит ЯМР.

В данной работе ЯМР (рис. 6) собран на базе стандартного прибора Ш1-1, работающего в диапазоне от 2 до 20 МГц, включающего в себя генератор ЯМР *9* и индуктивный датчик *10*, в котором запрессована ампула с веществом, содержащим ядра водорода. Датчик помещается в постоянное магнитное поле *1* рядом с резонатором, в котором находится исследуемый образец. Через детектор датчик соединен со вторым каналом двухлучевого осциллографа *8*. Применение ЯМР для измерения постоянного магнитного поля в данной задаче основано на том, что два идентичных по своей природе явления происходят в одном и том же магнитном поле, но на разных частотах. Измеряя частоту ЯМР и зная g-фактор водородсодержащего вещества, находящегося в датчике, а также величину ядерного магнетона, можно определить напряженность резонансного магнитного поля по формуле

$$\mathcal{H} = 0{,}234864 \cdot f, \tag{42}$$

где f — резонансная частота ЯМР-генератора, выраженная в килогерцах, а $\mathcal{H}$ — поле в эрстедах.

На лицевую панель Ш1-1 вынесен ряд приборов и ручек. Стрелочный прибор в положении «генерация» указывает на наличие или отсутствие колебаний ВЧ-генератора. Ручкой с гравировкой «частота» осуществляется настройка на необходимую частоту. Ручкой с гравировкой «усиление» устанавливается необходимый коэффициент усиления схемы, увеличивающий сигнал ЯМР.

Электронно-счетный частотомер Ч3-22 (*12* на рис. 6) позволяет измерять искомую частоту в диапазоне от 10 Гц до 20 МГц.

Измеряемый по частоте сигнал подается на вход А, при этом переключатель «род работ» устанавливается в положение «частота А». Частота регистрируется по цифровому индикатору на передней панели Ч3-22.

Двухлучевой осциллограф *8* используется для наблюдения сигналов ЭПР и ЯМР (по разным лучам) в режиме непрерывной развертки. В процессе выполнения задачи возникает необходимость в настройке осциллографа, которая выполняется следующим образом.

Ручками с гравировкой «усилитель» подбирается необходимое усиление сигнала для соответствующего канала У1 или У2.

Ручками с гравировкой «↕» картина смещается по оси Y в нужную сторону, если в этом есть необходимость.

Ручками с гравировкой «синхронизация» осуществляют необходимую подстройку частоты развертки до полной синхронности.

Ручка с гравировкой «↔» позволяет перемещать наблюдаемую картинку по оси X.

6.4 Порядок работы на установке № 1

1. Включить все электронные приборы установки и дать им прогреться.
2. Соединить детекторную секцию *6* с амперметром *7* (рис. 6) и используя ручки *1* «частота» и *3* «уровень мощности» (рис. 7а) генератора СВЧ *3* (рис. 6) добиться максимального отклонения светового зайчика амперметра *7*. Затем подсоединить секцию *6* к осциллографу *8*.
3. Включить катушки модуляции (тумблер *1*, рис. 7б). Затем повернуть ручку «амплитуда модуляции 50 Гц» на 10–15 делений.

4. Включить электромагнит (тумблер *2*, рис. 7б). Постепенно перемещая ручку реостата *1* вверх (т.е. меняя ток магнита), установить поле $\mathcal{H}$ таким, чтобы на одном из лучей осциллографа появился сигнал ЭПР (вид сигнала приведен на рис. 3а). Следует заметить, что из-за модуляции поля синусоидальным сигналом, синхронным с разверткой осциллографа, на его экране будут наблюдаться два таких сигнала. Кроме того, сигналы могут быть перевернуты по фазе.
5. На ЯМР-генераторе Ш1-1 переключатель «контроль уровня», «ФД (фазовое детектирование) — модуляция — генерация» поставить в положение «генерация».
6. Ручкой «генерация» установить ток в пределах от 4 до 10 мкА, что соответствует оптимальному режиму генерации. **В процессе работы постоянно следить за стрелкой прибора, возвращая ее, если необходимо, в оптимальное положение.**
7. Получить сигнал от ядер водорода, для чего вращать ручку «частота» до появления сигнала ЯМР на втором луче осциллографа *8* (рис. 6). Внешний вид сигнала ЯМР также содержит две линии по той же причине, но имеет форму производной сигнала поглощения, изображенного на рис. 3а. Продолжая вращение ручки «частота», совместить по горизонтали сигналы ЭПР и ЯМР.
8. Определить частоту генератора Ш1-1 по частотометру Ч3-22 (*12*, рис. 7а), для чего установить аттенюатор «вход А» в положение 1:1 и ручкой «время индикации» установить длительность индикации 5 с.
9. Определить резонансную частоту генератора СВЧ по индикатору «шкала отсчета» (рис. 7а).

6.5 Задание для выполнения на установке № 1

1. **Исследование свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).**

   Для этого следует:

   (а) найти сигнал поглощения ЭПР;

   (б) найти значение поля $\mathcal{H}$, используя установку ЯМР;

(в) определить на шкале отсчета *2* (см. рис. 7б) резонансную частоту генератора СВЧ;

(г) вычислить g-фактор ДФПГ, зная частоту генератора СВЧ и резонансное значение поля $\mathcal{H}$ и пользуясь формулой (24).

7 Работа с установкой № 2

7.1 Принцип работы с установкой

Установка состоит из компактного стандартного ЭПР-спектрометра ВИГТ [8] и компьютера. Так же как и в установке № 1, спектрометр ВИГТ работает на фиксированной частоте из диапазона от $9{,}3$ до $9{,}6$ ГГц.

Использование высокочастотной модуляции постоянного (или медленно меняющегося) магнитного поля с последующим синхронным детектированием СВЧ-сигнала повышает чувствительность спектрометра ВИГТ по сравнению со спектрометром прямого усиления (установка № 1). Демодуляция осуществляется в синхронном детекторе, с выхода которого сигнал подается на компьютер.

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. 3б). Измерительной ячейкой спектрометра является СВЧ резонатор, который установлен в зазоре между полюсами электромагнита, а исследуемое вещество в диэлектрической ампуле вводится в центр резонатора через отверстие в его боковой стенке.

Управление спектрометром, регистрация и обработка результатов измерений производятся с помощью персонального компьютера (ПЭВМ). Результаты измерений выводятся в виде графиков спектра ЭПР. В программе предусмотрена возможность усреднения и накопления спектров, сохранение спектров и вывод их на печать.

7.2 Устройство спектрометра

Спектрометр состоит из трех блоков (см. рис. 8):

1) измерительный модуль («ИМ»);
2) блок управления и модуляции магнитного поля («УММП»);
3) блок регистрации и управления режимами («БР»).

7.3 Порядок включения спектрометра ЭПР

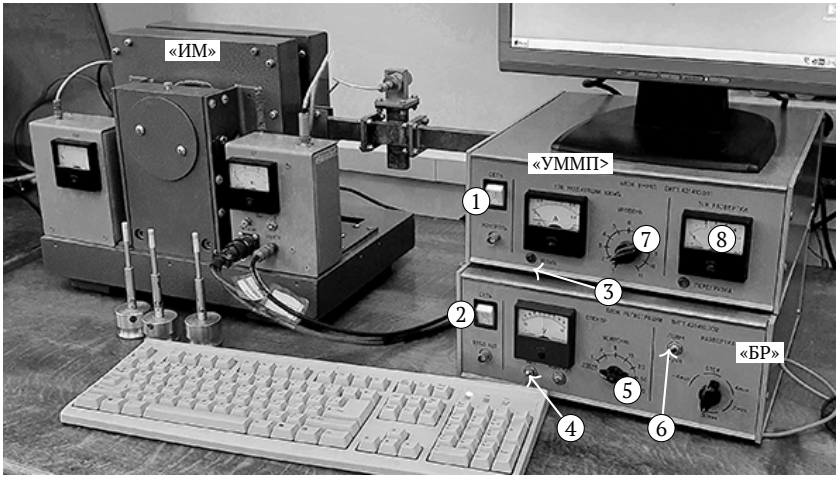
1. Включить клавиши «Сеть» блоков БР (*1*) и УММП (*2*).
2. Проконтролировать по стрелочному блоку управления генератором и предварительного усиления (расположен на раме измерительного прибора) напряжение и ток диода Ганна [18].
3. Проверить наличие СВЧ генерации по второму стрелочному прибору измерительного модуля «ИМ». Убедиться, что показания «$U_{\text{дет}}$» составляют не менее 50% от шкалы прибора[19]. Показания «$U_{\text{дет}}$» близкие или равные нулю означают, что генерация отсутствует или частота генерации вышла за пределы рабочего диапазона частот. В этом случае следует перезапустить генератор СВЧ путем выключения и повторного включения сетевого питания блока БР.
4. Проконтролировать работу источника тока модуляции 100 кГц по периодическому миганию светодиода *3* и по показаниям соответствующего измерителя тока модуляции на передней панели блока УММП. Для контроля работы спектрометра рекомендуется выставить значение тока модуляции около 1 А.
5. Прогреть спектрометр в течение не менее 20 мин.

7.4 Задание для выполнения на установке № 2

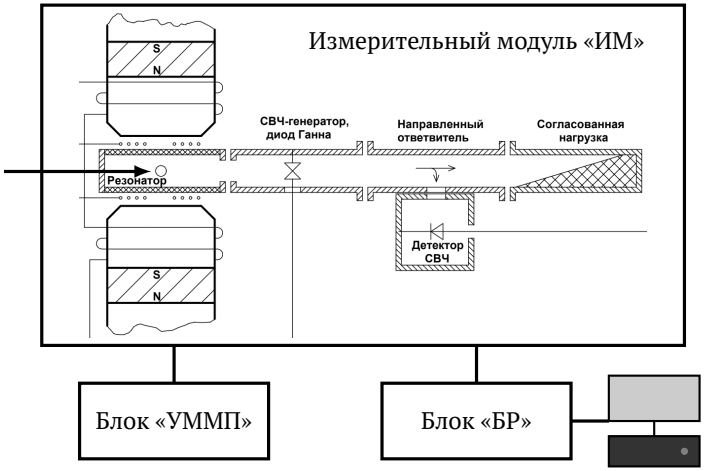
На установке № 2 проводятся следующие измерения:

[18] Для диода Ганна типа АА715А, АА715В номинальное напряжение составляет около 11 В, рабочий ток — $0{,}8 \ldots 0{,}9$ А. Для диода Ганна типа 3А754Д напряжение — $10 \ldots 11$ В, рабочий ток — $0{,}25 \ldots 0{,}32$ А.

[19] Данное приближение должно выполняться при введение в резонатор «сухих» материалов или для незаполненного резонатора. При введении в резонатор водных растворов показания «$U_{\text{дет}}$» могут снизиться в несколько раз.



а



б

Рис. 8. (а) Фотография экспериментальной установки № 2.
«ИМ» - измерительный модуль, «УММП» — блок управления и модуляции магнитного поля; «<БР» — блок регистрации и управления режимами спектрометра; 1, 2 — тумблеры «Сеть»; 3 — светодиод контроля работы источника тока модуляции; 4, 5, 6 — управление разверткой (см. текст); 7 — потенциометр для задания тока модуляции; 8 — контроль тока развертки.
(б) Блок-схема экспериментальной установки № 2 (вид сверху). Стрелкой показано отверстие в резонаторе для установки образцов. Из работы [9].

1. Определение концентрации парамагнитных центров в порошке ультрамарина с использованием в качестве эталона ДФПГ, совмещенного с ультрамарином в одной ампуле (образец № 1).
2. Исследование сверхтонкой структуры иона Mn^{2+} в сфалерите (образец «сфалерит»).
3. Определение фактора спектроскопического расщепления в ультрамарине и ДФПГ (g-фактора) с использованием в качестве эталона отградуированные ранее значения g в сфалерите. Все три вещества помещены в одну ампулу (образец «Б»).

7.5 Порядок измерений на установке № 2

1. Измерение концентрации парамагнитных частиц

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

Измеряемым образцом является ультрамарин. Как следует из рассмотренного ранее (см., например, выражение (33)) 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

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

где в числителе стоит площадь под спектром поглощения ультрамарина, а в знаменателе — площадь под спектром поглощения ДФПГ. Сначала интегрированием производной спектра получается сигнал поглощения (рис. 3а). Потом определяется площадь под сигналом поглощения, для чего используйте в программе пункт «Интеграл» меню «Функции».

Порядок измерений

1.1. Установить в резонатор образец № 1 (см. рис. 8б).

1.2. Задать необходимые параметры развертки. Установить на блоке регистрации переключатели «АВТ — ручное» (*4*) в положение «АВТ», «СПЕКТР» «УСИЛЕНИЕ» (*5*) в положение «ПЭВМ» (при установке переключателя в положение «ПЭВМ» коэффициент усиления задается персональным компьютером), «РАЗВЕРТКА» (*6*) «ПЭВМ — ручное» — в положение «ПЭВМ». Положение потенциометра «ТОК МОДУЛЯЦИИ 100 кГц — УРОВЕНЬ» (*7*) блока УММП не должно превышать «3». Контроль выставленного значения тока производится по показаниям, отображаемым на мониторе «ТОК РАЗВЕРТКИ» — (*8*).

1.3. Включить компьютер. Перейти в режим приема спектров. В этом режиме возможно управление спектрометром из главного окна спектрометра. Получить на экране производные двух сигналов поглощения (ДФПГ и ультрамарина)[20].

1.4. Перейти в режим «Анализ».

1.5. Выровнять спектр, используя пункт «Выравнивание» меню «Функции».

2. Исследование спектра Mn^{2+} в сфалерите

Образец «сфалерит», представляет собой поликристаллический сфалерит (ZnS) с примесью ионов Mn^{2+}, который дает спектр, состоящий из шести линий сверхтонкой структуры (см. рис. 9).

Порядок измерений

2.1. Установить в резонатор образец «сфалерит».

2.2. Получить на экране производную спектра поглощения с 6-ю линиями.

2.3. Перейти в режим «Анализ».

2.4. Выровнять спектр относительно горизонтали.

2.5. Сохранить спектр в память компьютера.

2.6. С помощью визиров измерить положение нуля производной каждой линии в единицах магнитного поля и определить расстояние

[20] Следует подчеркнуть, что в отличие от установки № 1 развертка магнитного поля **происходит в направлении от большего значения напряженности к меньшему**. При записи спектра сигнал ДФПГ на экране дисплея будет правее сигнала ультрамарина.

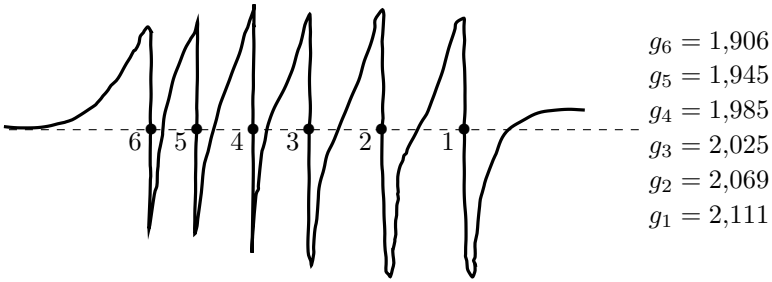


Рис. 9. Спектр ЭПР Mn^{2+} в сфалерите

(в эрстедах) между соседними линиями. Объяснить разницу в этих расстояниях с точки зрения физики сверхтонкой структуры линий ЭПР и зависимости от магнитного квантового числа ядра (см. [10, с. 362]). Построить график зависимости $1/g$ от $\mathcal{H}$.

3. Измерение факторов спектроскопического расщепления

Образец «Б», как отмечалось выше, представляет собой смесь трех порошков: ДФПГ, ультрамарина и сфалерита. Последний используется в качестве эталона для определения фактора спектроскопического расщепления первых двух веществ. В задании, выполненном на установке № 1, величина g-фактора определяется в соответствии с формулой (24) путем измерения $\mathcal{H}$ и ν.

В данном задании предлагается другой метод определения "g", имеющий ту же физическую основу, но использующий градуировочный спектр. Такой метод широко распространен в практике ЭПР-спектроскопии. В качестве градуировочного служит спектр сфалерита с Mn^{2+}, для которого предварительно были определены эффективные значения g путем измерения ν_0 и значений $\mathcal{H}$ для каждой из линий СТС (их значения приведены на рис. 9).

Из выражения (24) следует, что $\mathcal{H}$ и g обратно пропорциональны, т.е. развертка спектра должна быть отградуирована в единицах $1/g$.

Сигналы измеряемых веществ находятся в области четвертой линии (рис. 9), частично перекрываясь с третьей и пятой. Поэтому для градуировки развертки в единицах $1/g$ целесообразно воспользоваться значениями

g-фактора второй и шестой линий. После этого определить $1/g$ (и соответственно g-фактор) для ультрамарина по нулевому значению производной. По указанным выше причинам сигнал ДФПГ не пересекает нулевую линию. Поэтому $1/g$ (и соответственно g-фактор) для этого сигнала следует оценить по середине линии производной. Так как g-фактор ДФПГ был определен на **установке № 1**, сравнить значения "g", полученные двумя методами.

Порядок измерений

3.1. Установить в резонатор образец «Б».

3.2. Получить на экране производную спектра смеси трех веществ — ультрамарина, ДФПГ и сфалерита.

3.3. Перейти в режим «Анализ».

3.4. Выровнять спектр относительно горизонтали.

3.5. Сохранить спектр в память компьютера.

3.6. С помощью визиров измерить значение поля в нуле производной каждой линии спектра. Пользуясь значениями g-фактора для пиков сфалерита, приведенных в описании задачи, рассчитать значения g-факторов для ДФПГ и ультрамарина. При этом следует учесть, что шкала значений g-фактора разворачивается слева направо, т.е. значение $g_6 = 1{,}906$ будет соответствовать самому первому наблюдаемому пику сфалерита, а шкала значений магнитного поля — наоборот, справа налево.

3.7. Сравнить полученное значение g-фактора для ДФПГ с тем, что получили при работе на **установке № 1**.

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. Скроцкий. — 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. Краткое техническое описание спектрометра ВИГТ.421400.012. — Самара : КБ «Физэлектронприбор», 2007. — URL: https://fizepr.ru/sites/default/files/downloads/epr-manual-2007.pdf.
9. Функциональная схема спектрометра ВИГТ.421400.012. — Самара : КБ «Физэлектронприбор». — URL: https://fizepr.ru/sites/default/files/downloads/epr-scheme.pdf.
10. *Керрингтон А.*, *Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. — М. : Изд-во «Мир», 1970.
11. *Инграм Д.* Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. — М. : ИЛ, 1959.

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

Приведены значения, рекомендованные CODATA

`https://physics.nist.gov/constants`

[21] Постоянная тонкой структуры, определяемая в СИ: $\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c$.

Энергетические эквиваленты

- 1 Дж $= 10^7$ эрг $= 6{,}241509074 \cdot 10^{18}$ эВ $= 5{,}034116567 \cdot 10^{22}$ см$^{-1}$
- 1 эрг $= 10^{-7}$ Дж $= 6{,}241509074 \cdot 10^{11}$ эВ $= 5{,}034116567 \cdot 10^{15}$ см$^{-1}$
- 1 эВ $= 1{,}602176934 \cdot 10^{-19}$ Дж $= 1{,}602176934 \cdot 10^{-12}$ эрг $=$ $= 8065{,}543937$ см$^{-1}$
- 1 см$^{-1} = 1{,}986445857 \cdot 10^{-23}$ Дж $= 1{,}986445857 \cdot 10^{-16}$ эрг $=$ $= 1{,}239841984 \cdot 10^{-4}$ 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 равна[22] $\mu_0 = 4\pi\alpha\hbar/e^2c$, электрическая постоянная равна $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$; единицами напряженности и индукции являются ампер/метр (А/м) и тесла (Тл).

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

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

Учебное пособие

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

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС: ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА № 14

Оригинал-макет подготовлен авторами

Электронное издание

Подписано в печать 14.09.2025.
Формат 148x210. Усл. печ. л. 3,02.