

Работа 10.1: Электронный парамагнитный резонанс. Дополнительное описание работы.

Данное дополнительное описание работы является заменой описания работы 10.1 и вводного материала по теме «Магнитный резонанс» (раздел X) из «Лабораторного практикума по общей физике (квантовая физика)» под ред. Ю.М.Ципенюка. Исправлен ряд опечаток, присутствующих в издании «Лабораторного практикума...» 2012 года.

Это описание не претендует на полноту описания явления электронного парамагнитного резонанса. Для более глубокого изучения можно рекомендовать методическое пособие С.В.Гуденко «Введение в физику магнитного резонанса» (МФТИ, 2013) и классическую книгу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела». Детальное рассмотрение многих аспектов явления электронного парамагнитного резонанса проведено в классических монографиях А.Абрагама и Б.Блини «Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов» (эту книгу иногда называют «Библией ЭПР») и С.А.Альтишлера и Б.М.Козырева «Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп».

Основной теоретический материал.....	2
Постановка эксперимента по электронному парамагнитному резонансу.....	2
Физические причины возникновения резонансного поглощения в парамагнетике.....	3
Процессы релаксации и ширина линии ЭПР.....	5
Выполнение работы.....	6
Исследуемое вещество.....	6
Схема установки.....	6
Связь амплитуды наблюдаемого сигнала с поглощением в образце.....	9
Задания к работе.....	10
Основное задание.....	10
Дополнительные задания.....	10
Приложения. Теоретический материал для выполнения дополнительных заданий.....	11
Дипольная ширина линии и обменное сужение линии ЭПР.....	11
Величина резонансного поглощения. Связь мнимой части восприимчивости с числом парамагнитных центров в образце.....	13
«Классическое» описание. Уравнение Блоха.....	13
Квантовое описание. Золотое правило Ферми.....	14
Определение числа спинов в образце.....	16

Основной теоретический материал.

Постановка эксперимента по электронному парамагнитному резонансу.

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было открыто советским физиком Е.К.Завойским в 1943 году. К настоящему времени этот метод получил большое развитие и применяется как в исследованиях в области физики, так и в химических и биологических приложениях. В данной лабораторной работе мы изучаем простейшую постановку ЭПР эксперимента.

В методе ЭПР изучается резонансное поглощение переменного электромагнитного поля в образце в зависимости от контролируемых экспериментатором внешних условий: постоянного магнитного поля, частоты колебаний переменного поля, температуры и так далее.

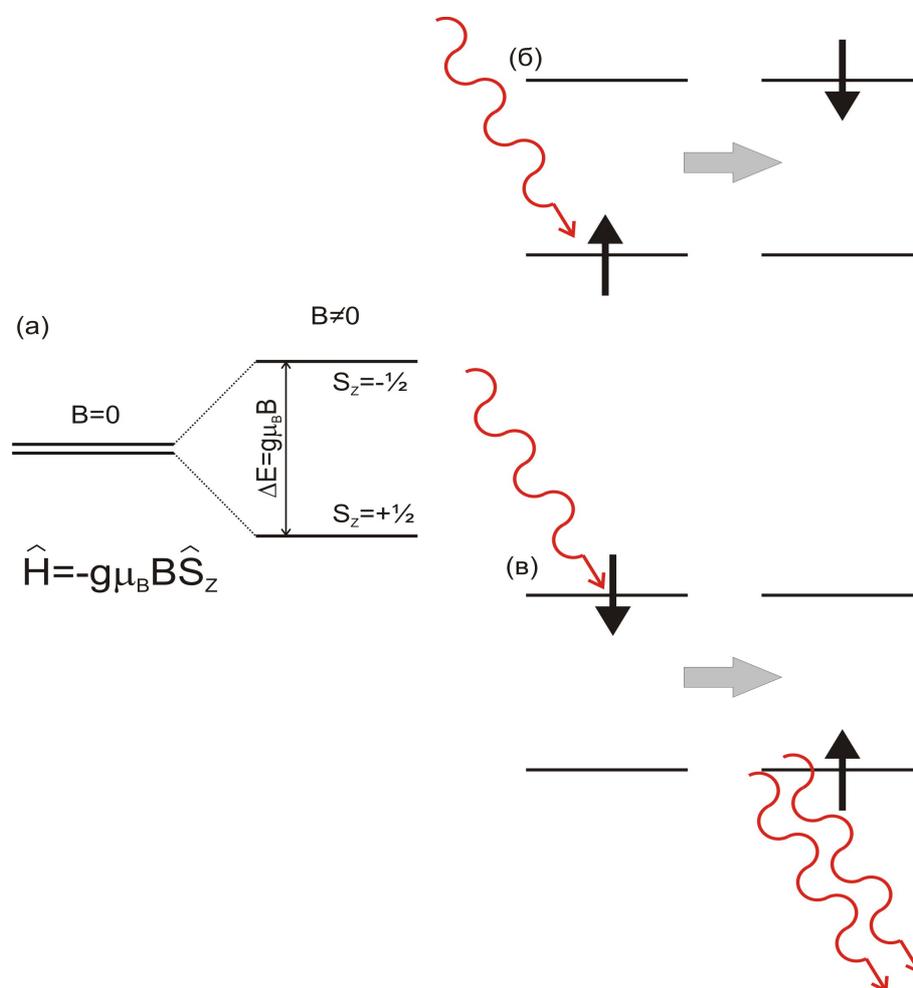


Рисунок 1 Схема резонансного поглощения электромагнитного излучения для изолированного спина $S=1/2$. (а) Зеемановское расщепление спинового уровня в магнитном поле. (б) Переход между подуровнями «снизу-вверх» с поглощением фотона резонансной частоты $h\nu = g\mu_B B$. (в) Переход между подуровнями «сверху-вниз» с излучением дополнительного фотона резонансной частоты.

Простейшей моделью для рассмотрения ЭПР является система из невзаимодействующих частиц со спином $S=1/2$, помещённая во внешнее магнитное поле. В отсутствие магнитного поля энергии состояний с проекцией спина $S_z = \pm 1/2$ совпадают. Из-за эффекта Зеемана энергии состояний с различными проекциями спина начинают различаться (рис. 1-а). Если направить на нашу систему поток излучения (поток фотонов) с энергией, равной разнице энергий этих состояний $h\nu = g\mu_B B$, то станут возможны индуцированные переходы между состояниями. Эти переходы происходят с поглощением (рис. 1-б) или испусканием (рис. 1-в) фотона в зависимости от того, в каком из состояний была система до взаимодействия с излучением. В состоянии теплового равновесия нижний энергетический уровень более заселён, поэтому наблюдается поглощение электромагнитного излучения.

Для наблюдения этого поглощения необходим резонанс: совпадение частоты излучения с зеемановским расщеплением спиновых подуровней. Как правило, в экспериментах в «настоящих» ЭПР-спектрометрах, используемых в научных исследованиях, частота переменного электромагнитного поля составляет от нескольких гигагерц до нескольких десятков гигагерц.¹ В нашей лабораторной работе явление ЭПР изучается на более низкой частоте ~ 100 МГц. На таких высоких частотах АЧХ передающего тракта сильно зависит от частоты, поэтому технически удобнее в ходе эксперимента поддерживать частоту излучения постоянной, а изменять магнитное поле. Поэтому обычно в ЭПР-спектрометрах фиксируют поглощение высокочастотного электромагнитного излучения в образце в зависимости от медленно изменяемого внешнего магнитного поля.

Измеряемой в эксперименте величиной является поглощаемая в образце мощность излучения. Для увеличения точности измерения желательно увеличить эту поглощаемую мощность. Этого можно добиться увеличивая амплитуду переменного поля в месте расположения образца². В используемом диапазоне частот роста амплитуды переменного поля можно добиться без увеличения мощности генератора использованием колебательных контуров (на частотах до сотен мегагерц) или микроволновых резонаторов (в гигагерцовом диапазоне). При настройке генератора на резонансную частоту колебательной системы амплитуда колебаний электромагнитного поля в колебательной системе увеличивается пропорционально добротности колебательной системы, а добротность микроволнового резонатора на частоте 10 ГГц может составлять несколько тысяч. Кроме того, и в колебательном контуре, и в микроволновом резонаторе области колебаний электрического и магнитного поля оказываются пространственно разделены: в колебательном контуре электрическое поле колеблется в конденсаторе, а магнитное — в катушке индуктивности, в микроволновом резонаторе в пучности магнитного поля электрическое поле обращается в ноль. Это позволяет поместить образец в такое место установки, в котором есть *только* переменное магнитное поле, причём поляризация этого поля тоже известна.

1 Выбор диапазона частот ~ 10 ГГц не связан с фундаментальными физическими ограничениями. Этот диапазон просто оказывается удобным по техническим причинам, позволяя использовать известные методы СВЧ-техники.

2 При этом мы полагаем амплитуду переменного поля достаточно малой, чтобы индуцированные переходы не вызывали сильного отклонения системы от состояния теплового равновесия. При нарушении этого условия возможно так называемое *насыщение ЭПР*: индуцированные переходы выровняют заселённости спиновых подуровней и поглощение наоборот ослабнет. Этот эффект в нашей работе не изучается.

Поглощение переменного магнитного поля в образце описывается мнимой частью магнитной восприимчивости $P_{\text{полг}} = \frac{1}{2} \omega b^2 \chi''(\omega, B)$, где ω — частота переменного поля, b — амплитуда однородного по образцу переменного поля и B — постоянное магнитное поле, а χ'' — мнимая часть высокочастотной магнитной восприимчивости.³ В данной работе исследуется парамагнетик при комнатной температуре, восприимчивость и намагничённость которого в условиях эксперимента малы. Поэтому далее мы не учитываем различие между индукцией и напряжённостью магнитного поля и считаем поле в образце совпадающим с полем в воздушном зазоре электромагнита.

Таким образом, в ходе ЭПР-эксперимента изучается зависимость мнимой части высокочастотной восприимчивости от магнитного поля. При некоторых условиях (подбор которых и составляет техническую сторону ЭПР-эксперимента) может возникать резонансное увеличение мнимой части высокочастотной восприимчивости.

Физические причины возникновения резонансного поглощения в парамагнетике.

Простейшей системой для изучения методом ЭПР является парамагнетик — система слабо взаимодействующих атомов, ионов или молекул, обладающих собственным магнитным моментом. Пренебрегая взаимодействием, можно рассмотреть поведение магнитного диполя в постоянном и переменном магнитном поле.

Существует два способа описания поведения магнитного момента в магнитном поле: прецессия классического магнитного диполя или зеемановское расщепление подуровней в магнитном поле.

В «классическом» подходе рассматривается прецессия магнитного момента во внешнем поле при отклонении магнитного момента от равновесия. Классический магнитный диполь стремится выровняться вдоль силовых линий магнитного поля, при отклонении от равновесия возникает возвращающий механический момент $\vec{T} = \vec{M} \times \vec{B}$. Так как магнитный и механический момент иона связаны друг с другом гиромагнитным отношением γ как $\vec{M} = \gamma \vec{I}$, где \vec{I} — это полный момент импульса, то с учётом уравнения динамики $\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{T}$ получим уравнение прецессии магнитного момента $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}$. Аналогично

с известной задачей о прецессии гироскопа можно заметить, что при отклонении магнитного момента от направления магнитного поля возникает незатухающая прецессия вокруг направления поля с угловой скоростью $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}$, частота этой прецессии $\Omega_L = \gamma B$ называется ларморовской. При совпадении частоты переменного поля с ларморовской частотой возможно возникновение резонансного поглощения.

3 Магнитная восприимчивость связывает намагничённость \vec{m} с подмагничивающим магнитным полем \vec{b} : $\vec{m} = \chi \vec{b}$. Комплексное представление восприимчивости имеет смысл для описания отклика на переменное поле $\vec{b} = \vec{b}_0 e^{-i\omega t}$. Тогда $\vec{m} = \chi \vec{b} = (\chi' + i\chi'') \vec{b}_0 e^{-i\omega t} = \chi' \vec{b}_0 e^{-i\omega t} + \chi'' \vec{b}_0 e^{-i(\omega t - \pi/2)}$. Таким образом, действительная часть высокочастотной восприимчивости описывает вклад в намагничённость, находящийся в фазе с подмагничивающим полем, а мнимая часть — вклад, сдвинутый относительно подмагничивающего поля по фазе на $\pi/2$. Естественно, при $\omega = 0$ мнимая часть восприимчивости $\chi'' = 0$. Сдвиг по фазе отклика (намагничённости) относительно вынуждающей силы (переменного поля) связан с потерями энергии, поэтому мнимая часть восприимчивости является мерой диссипации энергии в системе.

При квантовомеханическом способе описания рассматривается структура расщеплённых в магнитном поле термов атомов (ионов или молекул) и переходы между расщеплёнными подуровнями (рис.1). Во избежание путаницы отметим, что ЭПР отличается от оптического эффекта Зеемана, достаточно подробно обсуждаемого в курсе общей физики. При оптическом эффекте Зеемана наблюдается расщепление в магнитном поле спектральной линии, связанной с переходами между разными термами атома. Частота этой спектральной линии лежит обычно в оптическом диапазоне. Частота переменного электромагнитного поля в опытах по ЭПР гораздо ниже оптических частот, поэтому энергии кванта электромагнитного поля может хватить лишь на переходы между расщеплёнными по значению проекции полного момента подуровнями одного терма.

Расщепление терма *свободного* иона (или молекулы) определяется спектроскопическим фактором Ланде (g-фактором Ланде): $E(m_j) = g \mu_B B m_j$. В кристалле ионы или молекулы *не свободны*, на них действует электрическое поле соседей (называемое *кристаллическим полем*), под действием которого фиксируется пространственное расположение электронных облаков внешних оболочек (в первую очередь, под действием взаимодействия квадрупольных электрических моментов оболочек с градиентами напряжённости электрического поля). Поэтому формула Ланде для иона в кристалле неприменима и задача о расщеплении терма в магнитном поле оказывается в общем случае более сложной.⁴ Простым оказывается случай, когда орбитального вклада в магнитный момент неспаренных электронов нет: этот случай характерен для ионов в S-состоянии и для некоторых молекул свободных радикалов, в которых неспаренный электрон находится на делокализованной молекулярной орбитали и также не обладает орбитальным моментом. В этом случае полный момент связан только со спином и расщепление терма в магнитном поле происходит по проекции спина. Именно с соединением из класса свободных радикалов мы имеем дело в нашей работе. В отсутствие орбитального вклада g-фактор оказывается очень близок к чисто спиновому значению 2.0.

Расщепление терма $E(m_s) = g_{эфф} \mu_B B m_s$. При совпадении энергии фотона с расстоянием между спиновыми подуровнями возможны резонансные переходы с поглощением или излучением фотона. По правилам отбора при поглощении или излучении фотона наиболее вероятны переходы с изменением проекции спина на единицу (так как при этом орбитальный момент и, следовательно, чётность состояния не меняются, это соответствует испусканию или поглощению магнитно-дипольного M1 (или 1^+) фотона). Частота такого фотона $h\nu = g_{эфф} \mu_B B$. Как и при рассмотрении прецессии получили, что характерная частота поглощения или испускания фотонов линейна по постоянному магнитному полю. Независимое измерение резонансного поля и частоты высокочастотного электромагнитного поля позволяет определить эффективный g-фактор $g_{эфф} = \frac{h\nu}{\mu_B B}$.

Квантовомеханический подход, являясь более строгим, приводит к сложностям при необходимости учёта взаимодействия между магнитными моментами: аналитическое

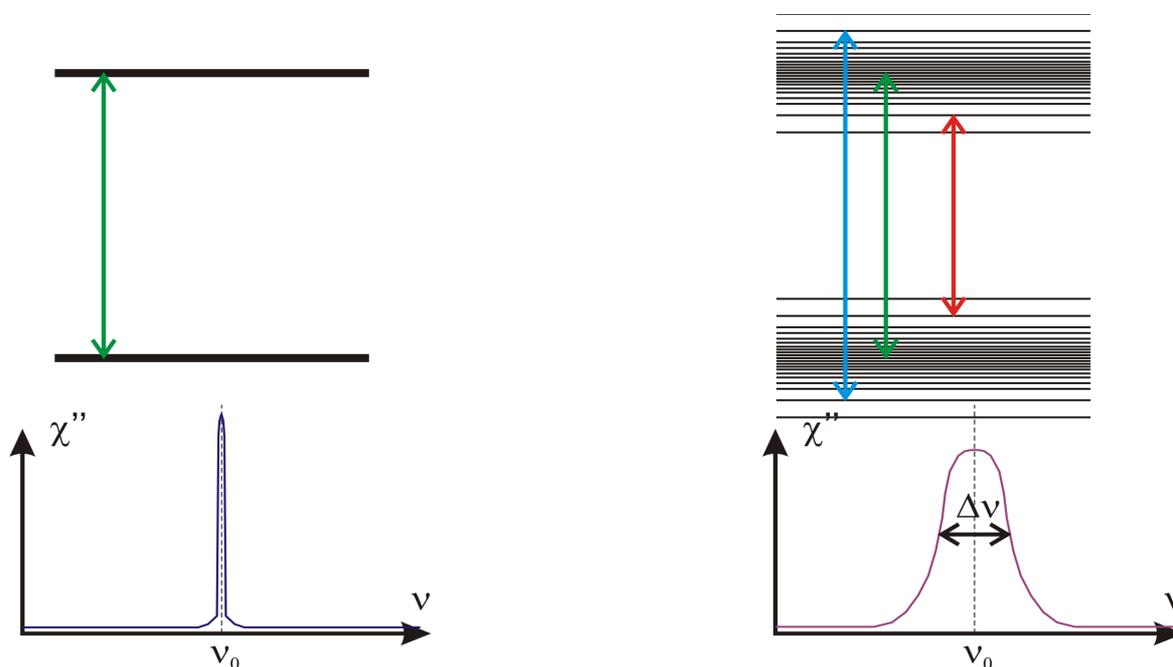
4 Во многих ионных кристаллах d-элементов (Fe, Cu, Ni и т.д.) кристаллическое поле оказывается очень сильным и полностью снимает вырождение терма по проекции орбитального момента. Расщепление этих орбитальных подуровней имеет для ионов d-элементов масштаб 1 эВ. Таким образом, во многих случаях при всех разумных температурах оказывается важно только остающееся спиновое вырождение нижнего по энергии подуровня. Это явление называется *замораживанием орбитального момента* и приводит к тому, что магнетизм ионов в кристалле оказывается в основном спиновым. Орбитальное движение электрона сказывается на расщеплении спиновых подуровней только из-за наличия спин-орбитального взаимодействия, его формальное описание может быть сделано, например, учётом спин-орбитального взаимодействия в рамках теории возмущений.

решение квантовомеханической задачи многих тел возможно только в некоторых исключительных случаях. Поэтому простое модельное представление о прецессии магнитного момента во внешнем поле часто оказывается удобным для качественного, а при должном подборе параметров модели и количественного описания явления ЭПР.

Величина резонансного поглощения (поглощаемая парамагнетиком мощность) зависит от количества поглощающего вещества. Это позволяет использовать метод ЭПР для чувствительного определения количества парамагнитных атомов или молекул в образце. В сочетании с возможностью различить парамагнитные центры с разным значением g-фактора это делает ЭПР чувствительным методом для физических, химических и биологических приложений.

Процессы релаксации и ширина линии ЭПР.

В отсутствие взаимодействия атомов или молекул парамагнетика между собой и с термостатом, спиновые подуровни имели бы нулевую ширину. Тогда после поглощения кванта энергии электромагнитного поля спин оставался бы в высокоэнергетичном состоянии бесконечное время (или до индуцированного взаимодействием с другим фотоном резонансной частоты процесса излучения). Эта картина, очевидно, не учитывает спонтанные переходы между подуровнями. Спонтанные переходы связаны с тем, что в реальных системах всегда есть процессы релаксации, которые стремятся поддерживать термодинамически равновесную заселённость спиновых подуровней. Эти процессы обеспечивают конечное время жизни в возбуждённом состоянии, что означает размытие этого уровня до полосы некоторой конечной ширины (рис.2).



$$h\nu_0 = g\mu_B B$$

Рисунок 2 Размытие спиновых подуровней из-за процессов спин-спиновой релаксации, возможные резонансные переходы и форма линии поглощения.

Резонансное поглощение тогда возможно в некотором интервале частот вблизи резонансной (либо, при измерении на постоянной частоте, в некотором интервале полей вблизи резонансного) и наблюдаемая линия магнитного резонанса приобретает конечную ширину.

Этот вывод не зависит от подробностей того, как именно устроены процессы релаксации. Из ширины линии ЭПР можно извлечь некоторую информацию об этих процессах, что является одним из применений метода ЭПР.

Выделяют два вида процессов релаксации: спин-фононную релаксацию, когда энергия возбуждённого спинового состояния отдаётся в колебания решётки, и спин-спиновую релаксацию, связанную с взаимодействием спинов друг с другом (например диполь-дипольным). Такое разделение связано с тем, что во множестве случаев характерные времена установления теплового равновесия в подсистеме взаимодействующих магнитных моментов оказываются много меньше, чем время окончательной термализации этих магнитных моментов с решёткой кристалла, в котором они находятся. Эти два вида процессов релаксации можно различить по их температурной зависимости: при температурах порядка дебаевской и выше вероятность спин-фононного процесса увеличивается с температурой, а вероятность спин-спиновой релаксации обычно остаётся постоянной⁵.

Кроме процессов релаксации внутри образца в наблюдаемую ширину линии ЭПР даёт вклад и неоднородность магнитного поля на размере образца. В простых ЭПР спектрометрах, используемых в данной работе, вклад неоднородности магнитного поля может быть заметным.

5 Так как зеемановское расщепление спиновых подуровней обычно невелико, то при $T > \Theta_D \sim 100 \text{ K}$ основным каналом спин-фононной релаксации является комбинационный процесс: один из имеющихся в системе фононов увеличивает свою энергию на энергию спинового возбуждения. Вероятность такого процесса при высоких температурах пропорциональна числу фононов, поэтому эффективность этого релаксационного процесса растёт с ростом температуры. Механизм спин-спиновой релаксации может быть качественно проиллюстрирован на примере диполь-дипольного взаимодействия. Так как энергия диполь-дипольного взаимодействия мала (энергия дипольного взаимодействия двух магнитных моментов μ_B на расстоянии 1 \AA составляет $\sim \frac{\mu_B^2}{k_B d^3} = 0.62 \text{ K}$), то при температурах выше нескольких градусов можно считать взаимную ориентацию соседних диполей случайной. Это приводит к возникновению случайного флуктуирующего магнитного поля помимо внешнего. Соответственно, случайным образом флуктуирует величина зеемановского расщепления спиновых подуровней и линия резонансного поглощения приобретает конечную ширину. При температурах много больших характерной температуры спин-спинового взаимодействия этот вклад в ширину линии не зависит от температуры.

Выполнение работы.

Исследуемое вещество.

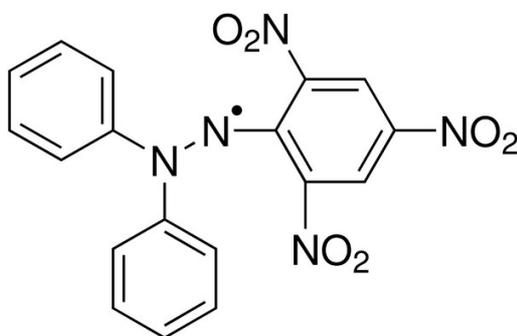


Рисунок 3: Химическая структура молекулы ДФПГ. С сайта <http://www.sigmaaldrich.com>

В работе исследуется ЭПР в дифенилпикрилгидразиле, сокращённо обозначаемом ДФПГ (DPPH в англоязычной литературе). Химическая формула этого соединения $C_{18}H_{12}N_5O_6$, молярная масса 394 г/моль. Структура молекулы показана на рисунке 3. В твёрдом состоянии молекулы ДФПГ формируют молекулярный кристалл. Исследуемый образец состоит из некоторого количества порошка твёрдого ДФПГ, помещённого в стеклянную ампулу.

Один из электронов центрального атома азота (схематически отмечен точкой на рисунке 3) остаётся неспаренным, резонансное поглощение наблюдается именно на этом электроне. ДФПГ используется в физике магнитного резонанса как стандартный маркер, позволяющий контролировать точность работы спектрометра. Величина g-фактора в ДФПГ составляет 2.0036 и с высокой точностью является изотропной (не зависит от направления магнитного поля относительно молекулы).

Хотя в молекуле ДФПГ один спин $S=1/2$ приходится на 41 атом (что делает эти спины слабосвязанными и почти свободными), между спинами в кристалле твёрдого ДФПГ существует взаимодействие. Эксперименты при очень низких температурах показали, что при температуре 0.3 — 0.7 К⁶ происходит антиферромагнитное упорядочение.

Схема установки.

Схема установки показана на рисунке 4. Переменное электромагнитное поле на частоте ~100 МГц создаётся высокочастотным генератором, постоянное магнитное поле создаётся электромагнитом.

Поглощаемая мощность $P_{\text{пол}} = \frac{1}{2} \omega b^2 \chi''(\omega, B)$ пропорциональна квадрату амплитуды переменного поля b . Для увеличения чувствительности эксперимента образец помещают в катушку индуктивности колебательного контура. Колебательный контур состоит из катушки индуктивности и плоского конденсатора. Ёмкость конденсатора может изменяться подстройкой расстояния между пластинами при помощи штока. Генератор высокой частоты не соединён с контуром непосредственно, для возбуждения колебаний в контуре служит электродинамическая связь в виде антенны, соединённой с выходом генератора. Излучаемое антенной электромагнитное поле возбуждает колебания в контуре. Для определения амплитуды этих вынужденных колебаний рядом с катушкой индуктивности контура расположен виток приёмной катушки детектора. Колебания магнитного поля в катушке индуктивности наводят ЭДС индукции в этом витке. Частота колебаний этой ЭДС индукции соответствует ~100 МГц, для измерения этого сигнала он подаётся на детектор. Детектором

⁶ Разброс температур упорядочения связан с методикой приготовления образца: различиями в используемых при приготовлении растворителей и подобными факторами.

является высокочастотный диод, при малых амплитудах напряжения детектирование происходит за счёт нелинейности его вольт-амперной характеристики и среднее напряжение на диоде оказывается пропорционально квадрату амплитуды переменного напряжения⁷, то есть квадрату амплитуды переменного магнитного поля в катушке индуктивности. В цепь детектора подключён осциллограф.

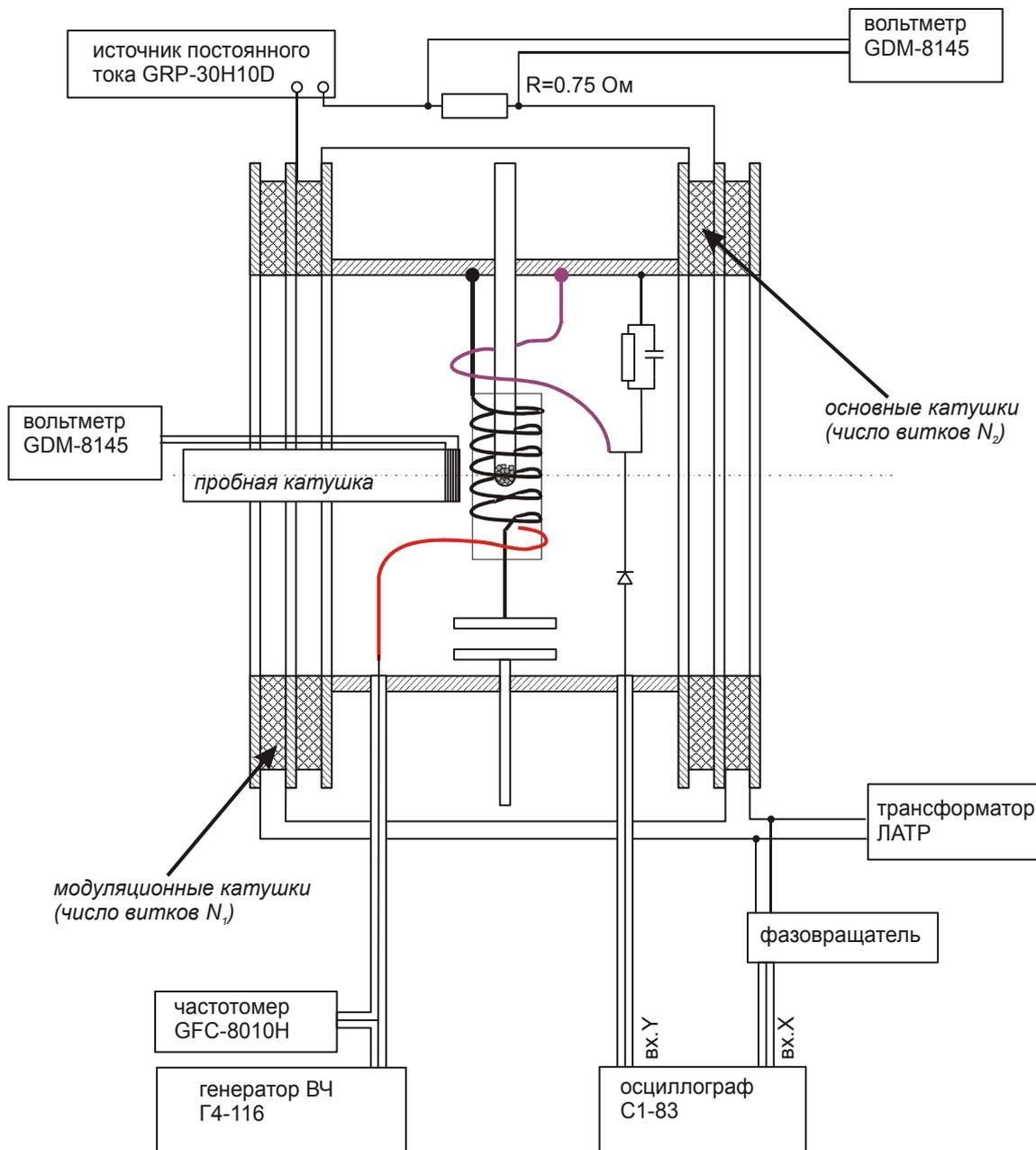


Рисунок 4: Схема установки.

⁷ Первые члены в описании нелинейности вольт-амперной характеристики $I = \alpha U + \beta U^2$. Если приложить к диоду переменное напряжение $U = U_0 \cos(\omega t)$, то ток в цепи будет равен

$$I = \alpha U_0 \cos(\omega t) + \beta \frac{U_0^2}{2} + \beta \frac{U_0^2}{2} \cos(2\omega t)$$

после усреднения быстрых колебаний или их

шунтирования нагрузкой с малым импедансом на высоких частотах останется средний ток, квадратичный по приложенному напряжению.

Для создания магнитного поля используется электромагнит, состоящий из пары разнесённых катушек. Ток через электромагнит контролируется по падению напряжения на резисторе, включённом в цепь питания катушек. Дополнительно к основным катушкам имеется пара модуляционных катушек, в которые могут создавать переменное поле малой амплитуды. Для создания переменного поля к катушкам прикладывается напряжение с трансформатора ЛАТР, частота колебаний переменного поля соответствует частоте колебаний напряжения в сети переменного тока. Калибровка электромагнита осуществляется по измерению наводимой ЭДС индукции в пробной катушке известной геометрии при подаче переменного тока в соответствующие катушки электромагнита.

Для выполнения измерений генератор высокой частоты настраивается на резонансную частоту колебательного контура.⁸ Амплитуда колебаний поля в катушке контура определяется добротностью контура и уменьшится при возникновении поглощения в образце. Поэтому необходимо подстроить ток через катушки электромагнита до возникновения этого поглощения. Дополнительная модуляция поля используется для облегчения этой настройки.

Связь амплитуды наблюдаемого сигнала с поглощением в образце.

Длина волны электромагнитного излучения на используемых в данной работе частотах ещё много больше размеров установки, поэтому можно считать, что потери в контуре определяются резистивными потерями в цепи и потерями на поглощение в исследуемом образце, а потери на излучение не учитывать.

Средняя мощность резистивных потерь $P_R = \frac{1}{2} R_0 I^2$, где R_0 — сопротивление цепи контура, а I — амплитудное значение тока в контуре.

Мощность потерь в образце в условиях резонанса $P_{\text{пол}} = \frac{1}{2} \omega b^2 \chi''(\omega, B)$, для связи амплитуды колебаний поля b с амплитудой тока в контуре I воспользуемся тем, что в приближении длинной катушки⁹ $\Phi = n b S = \frac{1}{c} L I$ (СГС), где L — индуктивность катушки контура, а n и S — число витков в катушке и площадь её сечения.

Таким образом, поглощаемая мощность $P_{\text{пол}} = \frac{1}{2} \omega \left(\frac{L I}{c n S} \right)^2 \chi''(\omega, B)$. Поглощаемая мощность квадратична по току в катушке колебательного контура. Поэтому для рассмотрения

8 Обратите внимание, что в работе есть два резонансных явления: резонанс колебательного контура, настройка в который необходима для повышения чувствительности эксперимента, и электронный парамагнитный резонанс — резонансное поглощение при совпадении частоты колебаний поля в контуре с определяемой внешним магнитным полем ларморовской частотой.

9 Катушка индуктивности колебательного контура в работе заведомо не является длинной: она состоит из примерно 10 витков провода неплотной намотки, диаметр катушки вдвое меньше её длины. Приближение длинной катушки позволяет нам отвлечься от учёта неоднородности поля по сечению катушки и использовать компактные формулы для индуктивности. При этом мы сохраним качественное описание наблюдаемого эффекта, но ошибёмся на какой-то численный множитель. Можно показать, что эта ошибка всё время идёт в сторону завышения чувствительности нашего спектрометра (то есть вычисленное по полученным формулам значение χ'' , необходимое для объяснения наблюдаемого изменения сигнала, будет занижено. Оценка неизвестного численного множителя выходит за рамки работы. Отметим, что в «настоящих» ЭПР спектрометрах для решения этой проблемы используется калибровка изменения сигнала спектрометра по образцу с известными свойствами.

потерь и определения добротности контура с учётом поглощения мы можем рассматривать поглощение в образце как действие дополнительного сопротивления, «включаемого» в контур в момент наступления резонансного поглощения $P_{\text{пол}} = \frac{1}{2} R_{\text{ЭПР эфф}} I^2$. Величина

этого дополнительного сопротивления $R_{\text{ЭПР эфф}} = \omega \left(\frac{L}{c n S} \right)^2 \chi''(\omega, B)$

Добротность последовательного колебательного контура $Q = \frac{1}{c R} \sqrt{\frac{L}{C}} = \frac{\omega_0 L}{c^2 R}$ (СГС), где

$\omega_0 = \frac{c}{\sqrt{LC}}$ (СГС) - резонансная частота контура, а $R = R_0 + R_{\text{ЭПР эфф}}$ - полное сопротивление контура. В условиях опыта частота ω_0 совпадает с частотой колебаний переменного поля ω и с ларморовской частотой Ω_L .

Амплитуда вынужденных колебаний в контуре пропорциональна добротности. Снимаемый детектором сигнал пропорционален квадрату амплитуды. Тогда изменение сигнала при возникновении небольшого резонансного поглощения может быть связано с эффективным сопротивлением:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = \frac{2 \Delta Q}{Q_0} = \frac{2 R_{\text{ЭПР эфф}}}{R_0} = \frac{2 c^2 Q_0 R_{\text{ЭПР эфф}}}{\omega_0 L} \quad (\text{СГС}), \text{ где } Q_0 \text{ и } U_0 - \text{добротность резонатора}$$

и напряжение на детекторе в отсутствие поглощения в образце.

Таким образом, относительное изменение сигнала на детекторе оказывается пропорционально мнимой части высокочастотной восприимчивости:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = 2 Q_0 \frac{L}{(n S)^2} \chi'' \quad (\text{СГС}).$$

В системе СГС восприимчивость единицы объёма образца безразмерна, в эту формулу входит восприимчивость всего образца, её размерность $[\chi] = \text{см}^3$.

Индуктивность катушки колебательного контура неизвестна, её можно оценить в приближении длинной катушки: $L = 4 \pi n^2 S l$ (СГС), где l - длина катушки.

С точностью этой оценки $\frac{\Delta U}{U} \simeq \frac{8 \pi Q_0}{S l} \chi''$.

Таким образом, из амплитуды наблюдаемого сигнала ЭПР может быть определена абсолютная величина мнимой части восприимчивости в условиях резонансного поглощения.

Задания к работе.

Подробные инструкции к работе с описанием используемого оборудования и детальными указаниями по настройке и измерению доступны отдельно. Здесь приводятся только краткие названия задач, которые нужно выполнить.

Основное задание.

1. Настройте ВЧ генератор на частоту колебательного контура. Определите добротность колебательного контура.
2. Подберите величину постоянного магнитного поля в катушках так, чтобы наблюдался сигнал резонансного поглощения. Зафиксируйте наблюдаемый сигнал.
3. Переведя осциллограф в режим XY-развёртки (по каналу X – напряжение на модулирующих катушках, по каналу Y — сигнал с детектора), добейтесь появления на экране хорошо прорисованной линии резонансного поглощения. Зафиксируйте наблюдаемый сигнал и значение тока через основные катушки. При помощи пробной катушки определите амплитуду модуляции магнитного поля и по осциллограмме сигнала резонансного поглощения определите ширину линии ЭПР.
4. При помощи пробной катушки откалибруйте катушки и определите в каком поле наблюдается резонансное поглощение. По полученным данным определите значение g-фактора исследуемого вещества.

Дополнительные задания.

Дополнительные задания выполняются по указанию преподавателя либо по желанию. Приведённые ниже варианты дополнительных заданий независимы, количество выполняемых заданий определяется имеющимся временем и указаниями преподавателя.

1. Определение значений поля резонансного поглощения на нескольких частотах.
2. Оценка величины обменного взаимодействия в ДФПГ по ширине линии.
3. Оценка количества вещества в исследуемом образце по наблюдаемому сигналу резонансного поглощения.
4. Определение поля резонансного поглощения на переменном токе.

Приложения. Теоретический материал для выполнения дополнительных заданий.

Дипольная ширина линии и обменное сужение линии ЭПР.

Диполь-дипольное взаимодействие присутствует во всех реальных магнетиках. Величина дипольного поля на расстоянии 1Å от магнитного момента равного μ_B составляет

$$B_{\text{дип}} \sim \frac{\mu_B}{d^3} \approx 9300 \text{ Гс} . \quad \text{Это поле, очевидно, определяет характерную величину}$$

флуктуирующих полей и даёт оценку для ширины линии в сотни гаусс для реалистичных расстояний между спинами в $3\text{-}5\text{Å}$. Эта оценка называется дипольной шириной линии ЭПР.

Таким образом, казалось бы, ширина линии магнитного резонанса в кристаллических магнетиках не может быть меньше примерно 100 Гс .¹⁰ Однако во многих случаях (и в том числе в исследуемом в данной работе соединении) наблюдаются существенно меньшие ширины линии резонансного поглощения, измеряемые единицами гаусс и даже менее. Это сужение линии магнитного резонанса происходит из-за так называемого обменного сужения.

Строгий квантовомеханический анализ явления обменного сужения затруднён.¹¹ Однако может быть построена достаточно простая статистическая интерпретация этого явления. Преобразуем гамильтониан обменного взаимодействия

$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = J \left(\hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right) = J \left(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \frac{\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+}{2} \right)$$

Рассмотрим для простоты пару спинов $S=1/2$. В отсутствие обменного взаимодействия можно выбрать базис волновых функций с определёнными значениями проекции каждого

спина: $\left| +\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle; \left| -\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle; \left| +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle; \left| -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle$. Этот базис, однако, не является

собственным базисом для гамильтониана обменного взаимодействия. Если подействовать

обменным гамильтонианом на, например, волновую функцию $\left| +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle$, то из-за

одновременного действия повышающего и понижающего операторов получится смешанное

состояние, содержащее волновую функцию с «переставленными» значениями проекции

спинов $\left| -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle$. Получается разновидность известной задачи об осцилляциях между

несобственными состояниями: если в момент времени $t=0$ было искусственно создано

несобственное состояние $\left| +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle$, то вероятность обнаружить пару спинов в исходном

состоянии и связанном с ним «перевернутом» состоянии $\left| -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle$ будет осциллировать с

частотой $\omega_{\text{ex}} \sim J/\hbar$.

Такое представление аналогично быстрому движению «перевернутого» спина между двумя

¹⁰ во избежание путаницы отметим, что на стр.268 «Лабораторного практикума по общей физике» ошибочно приведена оценка локальных полей создаваемых ядерными спинами, что даёт оценку в 1000 раз меньше.

¹¹ Этот анализ, так называемый формализм моментов или теория ширины линии ван Флека рассматривается в книгах Абрагама и Блани или Альтшулера и Козырева.

положениями, что оказывается аналогично известному эффекту сужения движением.

Эффект сужения движением заключается в том, что, если у магнитной системы есть два, равновероятных для простоты, положения (например движущаяся молекула с ненулевым магнитным моментом оказывается в различном окружении соседей) с отличающимися частотами прецессии $\Omega_L^{(1)}$ и $\Omega_L^{(2)}$ (для определённости $\Omega_L^{(1)} > \Omega_L^{(2)}$), и частота переходов между этими состояниями $\omega_{trans} \gg (\Omega_L^{(1)} - \Omega_L^{(2)})$, то из-за большой частоты переходов в среднем прецессия магнитного момента идёт на средней частоте $\Omega = (\Omega_L^{(1)} + \Omega_L^{(2)})/2$: половину времени прецессия магнитного момента идёт быстрее, а половину времени медленнее. Если приложить переменное поле на этой средней частоте, то в среднем прецессирующий магнитный момент системы будет двигаться в фазе с переменным полем и может поглощать энергию этого поля. Однако из-за случайного характера переходов между состояниями постепенно накапливается расфазировка прецессии момента и переменного поля. В среднем за время пребывания в одном из состояний $\tau = 2\pi/\omega_{trans}$ фаза прецессии магнитного момента уходит относительно прецессии переменного поля на $\Delta\phi = \pm \Delta\Omega \cdot \tau$, где $\Delta\Omega = (\Omega_L^{(1)} - \Omega_L^{(2)})/2$. За время T система перейдёт из состояния в состояние $N = T \cdot \omega_{trans} / (2\pi)$ раз. Средний набег фазы будет конечно нулевым (соответствует прецессии на усреднённой частоте), а вот для квадрата набег фазы получаем по задаче о случайных блужданиях $\langle \Delta\phi^2 \rangle = N (\Delta\Omega \cdot \tau)^2 = 2\pi T \frac{\Delta\Omega^2}{\omega_{trans}}$.

Расфазировка приведёт к выходу прецессии магнитного момента системы из фазы с переменным полем если $\langle \Delta\phi^2 \rangle \sim 1$. Это время расфазировки прецессии и переменного поля и будет определять наблюдаемую ширину линии магнитного резонанса:

$$\Delta\omega = \frac{1}{T} \sim \frac{\Delta\Omega^2}{\omega_{trans}}. \quad (12)$$

Таким образом, в условиях обменного сужения можно оценить полуширину линии как $\Delta\omega \simeq \frac{\Delta\omega_0^2}{\omega_{ex}}$, где $\Delta\omega_0$ - диполь-дипольная полуширина линии. Для наблюдаемой в эксперименте полуширины линии по полю ΔB (пренебрегая отличием g-фактора от 2, имеем $\hbar \Delta\omega = 2\mu_B \Delta B$):

$$\Delta B \simeq 2\mu_B \frac{B_{dum}^2}{J} \sim \frac{\mu_B^2}{Jd^3}$$

Более строгий анализ учитывает конкретное распределение спинов по узлам решётки, позволяет описать зависимость ширины линии от ориентации магнитного поля относительно осей кристалла, но даёт ответ по порядку величины близкий к нашей оценке.

Таким образом, из определённой экспериментально полуширины линии может быть оценен параметр обменного взаимодействия в ДФПГ: $J \sim \frac{\mu_B^2}{d^3 \Delta B}$. Эта оценка не учитывает другие механизмы спин-спинового взаимодействия, что оправдано для ДФПГ, и не учитывает спин-решёточную релаксацию, что приводит к занижению оценки для обменного интеграла.

12 В «Лабораторном практикуме по общей физике» в аналогичной формуле (10.15) на стр.269 имеется опечатка, характерное время τ должно быть там в знаменателе дроби.

Величина резонансного поглощения. Связь мнимой части восприимчивости с числом парамагнитных центров в образце.

«Классическое»¹³ описание. Уравнение Блоха.

Мы получили выше уравнение прецессии магнитного момента $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}$. Это уравнение не учитывает релаксационных процессов, которые стремятся вернуть систему к равновесному состоянию. Феноменологически релаксационные процессы могут быть учтены добавлением в это уравнение членов, описывающих возвращение вектора намагниченности к его равновесному направлению вдоль поля. Для этого вводят два характерных времени, описывающих релаксационные явления: время продольной релаксации τ_1 , характеризующее скорость возвращения отклонённой намагниченности к равновесному положению (скорость восстановления Z-компоненты намагниченности, ось Z считается направленной вдоль постоянного поля), и время поперечной релаксации τ_2 , характеризующее скорость дефазировки прецессии различных магнитных моментов в образце. Процессы продольной релаксации передают энергию от прецессирующей спиновой системы кристаллу и во многих случаях связаны со спин-фононными релаксационными процессами. Поперечная релаксация, проявляющаяся в дефазировке поперечной компоненты, соответствует разбросу локальных полей на разных спинах и во многих случаях связана со спин-спиновыми взаимодействиями.

Добавлением этих времён релаксации в уравнение прецессии получают модельные уравнения Блоха:

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]_z - \frac{M_z - M_0}{\tau_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]_x - \frac{M_x}{\tau_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]_y - \frac{M_y}{\tau_2}\end{aligned}$$

Если магнитное поле состоит из постоянной компоненты параллельной оси Z $\vec{B} = (0; 0; B)$ и осциллирующего поля малой амплитуды, приложенного вдоль оси X $\vec{b} = (b \cos(\omega t); 0; 0)$ то может быть найдена вынужденная прецессия намагниченности. Для малой амплитуды осциллирующего поля отклонение магнитного момента от положения равновесия можно считать малыми, тогда уравнения Блоха линеаризуются по малому переменному полю, уравнение для Z-компоненты при этом обращается в $\frac{dM_z}{dt} = 0 + Q(b^2)$, в уравнениях для X и Y компонент Z-компоненту можно считать равной равновесному значению M_0 , а уравнения для X и Y можно объединить перейдя к комплексным переменным

¹³ Слово «классическое» здесь взято в кавычки, потому что это описание строго говоря не является результатом только классической — то есть не квантовой — физики. Все магнитные явления по своей природе квантовые, гиромангнитное отношение для спина может быть получено только в рамках релятивистской квантовой теории. Кроме того, в этом разделе для получения окончательного результата будет использоваться закон Кюри, который также получается исходя из квантовой теории.

$M^{\pm} = M_x \pm i M_y$, что даст уравнение $\frac{dM^+}{dt} = -i \gamma B M^+ + i \gamma M_0 b \cos(\omega t) - \frac{M^+}{\tau_2}$ и комплексно сопряженное для M^- .

Уравнение может быть переписано в виде $\frac{dM^+}{dt} + \left(i \Omega_L + \frac{1}{\tau_2}\right) M^+ = i \gamma M_0 \frac{b}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$, его точное решение довольно громоздко. Для простоты будем считать $\frac{1}{\tau_2} \ll \Omega_L$, тогда для частот, близких к Ω_L главным членом¹⁴ в решении будет член вида $A e^{-i\omega t}$, а комплексная амплитуда равна

$$A = \frac{b}{2} \frac{i \gamma M_0}{\frac{1}{\tau_2} + i(\Omega_L - \omega)} = \frac{b \gamma M_0}{2} \left(\frac{\Omega_L - \omega}{(\Omega_L - \omega)^2 + 1/\tau_2^2} + i \frac{1/\tau_2}{(\Omega_L - \omega)^2 + 1/\tau_2^2} \right).$$

Второе слагаемое с мнимой единицей соответствует компоненте намагниченности, сдвинутой по фазе относительно вынуждающего поля на $\pi/2$. Вспоминая определение комплексной восприимчивости мы таким образом получаем

$$\chi' = \frac{\gamma M_0}{2} \frac{\Omega_L - \omega}{(\Omega_L - \omega)^2 + 1/\tau_2^2}$$

$$\chi'' = \frac{\gamma M_0}{2} \frac{1/\tau_2}{(\Omega_L - \omega)^2 + 1/\tau_2^2}$$

Таким образом, мнимая часть высокочастотной магнитной восприимчивости вблизи ларморовской частоты является лоренцевой функцией с максимумом на ларморовской частоте, полушириной на полувысоте $\Delta \omega = 1/\tau_2$ и амплитудой $\chi''_{max} = \frac{\gamma M_0 \tau_2}{2} = \frac{\gamma M_0}{2 \Delta \omega}$.

Мы получили, что величина поглощения в условиях наблюдения ЭПР пропорциональна равновесной намагниченности образца M_0 .

Это позволяет, например, определить по измеренной амплитуде поглощения число парамагнитных центров в образце. Равновесная намагниченность может быть найдена по закону Кюри. В исследуемом веществе (ДФПГ) $S=1/2$ и $g \approx 2$, поэтому

$$M_0 = \frac{N g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3 k_B T} B \approx \frac{N \mu_B^2}{k_B T} B, \text{ тогда в условиях резонанса}$$

$$\chi'' = \frac{N \mu_B^2}{k_B T} \frac{\gamma B}{2 \Delta \omega} = \frac{N \mu_B^2}{2 k_B T} \frac{\Omega_L}{\Delta \omega} = \frac{N \mu_B^2}{2 k_B T} \frac{B_0}{\Delta B}, \text{ где } B_0 \text{ — резонансное поле и } \Delta B$$

полуширина линии ЭПР по полю.

Квантовое описание. Золотое правило Ферми.

Примем, как и выше, направление стационарного магнитного поля за ось Z и будем считать переменное поле приложенным вдоль оси X . Спиновые подуровни оказываются размыты из-за релаксационных эффектов, поэтому и резонансные переходы оказываются возможны в некотором интервале частот. Распределение по частотам переходов может быть описано

¹⁴ Как легко проверить, отброшенное нами слагаемое общего решения $\tilde{A} e^{i\omega t}$ имеет резонансную особенность на частоте $-\Omega_L$, это решение определяет резонансное поглощение при смене направления магнитного поля.

функцией формы линии $f(\omega)$ (эта функция связана с плотностью состояний в размытых спиновых подуровнях), для которой по определению установим нормировку $\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1$.

При квантовомеханическом описании резонансного поглощения в парамагнетике переменное поле рассматривается как возмущение $\hat{V} = -g \mu_B b \cos(\omega t) \hat{S}_x$. Вероятность перехода между подуровнями под влиянием периодического возмущения в единицу времени описывается *золотым правилом Ферми*: $w(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i | \hat{V} | j \rangle|^2 f(\omega)$, где \hat{V} - соответствующая фурье-компонента оператора возмущения.

В нашем случае $\hat{V} = -\frac{1}{2} g \mu_B b \hat{S}_x$ и $w(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} g^2 \mu_B^2 b^2 \left| \langle i | \hat{S}_x | j \rangle \right|^2 f(\omega)$. Для спина $S = 1/2$ $\left\langle +\frac{1}{2} | \hat{S}_x | -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}$ и таким образом $w(\omega) = \frac{\pi}{8\hbar^2} g^2 \mu_B^2 b^2 f(\omega)$.

Если линия поглощения имеет лоренцеву форму (что характерно для обменно-суженных линий), то условие нормировки связывает амплитуду функции формы в резонансе с шириной линии $1 = \int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \frac{a}{1 + (\omega - \Omega_L)^2 / (\Delta\omega)^2} d\omega = a \Delta\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{1 + x^2} = \pi a \Delta\omega$. Отсюда для

вероятности резонансного перехода $w(\omega) = \frac{g^2 \mu_B^2 b^2}{8 \Delta\omega \hbar^2}$.

Индукцированные переходы возможны как с нижнего подуровня на верхний, так и наоборот. В первом случае поглощается квант энергии $\hbar \Omega_L$, во втором происходит индуцированное излучение такого же кванта. Вероятности этих процессов равны, а поглощаемая мощность определяется разностью заселённостей подуровней. Мы считаем амплитуду переменного поля достаточно маленькой, чтобы не вызывать заметного изменения заселённостей по сравнению с термодинамически равновесным. Это условие малости изменения заселённостей является аналогом условия малого отклонения намагниченности от равновесия в «классическом» рассмотрении явления ЭПР. Учитывая разность заселённостей можно выписать поглощаемую мощность в резонансе для N спинов:

$$P_{\text{погл., max}} = N \times \hbar \Omega_L \times \frac{g^2 \mu_B^2 b^2}{8 \Delta\omega \hbar^2} \times \frac{e^{g \mu_B B / (2k_B T)} - e^{-g \mu_B B / (2k_B T)}}{e^{g \mu_B B / (2k_B T)} + e^{-g \mu_B B / (2k_B T)}} = N \frac{\Omega_L}{\Delta\omega} \frac{g^2 \mu_B^2 b^2}{8 \hbar} \tanh\left(\frac{g \mu_B B}{2k_B T}\right).$$

В условиях нашей работы можно ограничиться линейным членом в разложении гиперболического тангенса, что окончательно даёт

$$P_{\text{погл., max}} = N \frac{1}{16} \frac{\Omega_L}{\Delta\omega} \frac{g^3 \mu_B^3 b^2 B}{\hbar k_B T} = N b^2 \frac{\Omega_L}{\Delta\omega} \frac{\Omega_L g^2 \mu_B^2}{16 k_B T}, \text{ откуда мнимая часть восприимчивости}$$

$$\chi'' = \frac{N g^2 \mu_B^2}{8 k_B T} \frac{\Omega_L}{\Delta\omega}.$$

Этот результат совпадает с ответом, полученным из уравнений Блоха при подстановке $g \approx 2$.

Определение числа спинов в образце.

Для амплитуды мнимой части восприимчивости в условиях наблюдения ЭПР мы получили выражение $\chi'' = \frac{N \mu_B^2}{2 k_B T} \frac{B_0}{\Delta B}$. Ранее для изменения напряжения на детекторе в условиях

нашего опыта мы получили соотношение $\frac{\Delta U}{U} \simeq \frac{8 \pi Q_0}{S l} \chi''$. Объединяя эти выражения,

получаем $N \simeq \frac{\Delta U}{U} \frac{S l}{4 \pi Q_0} \frac{k_B T}{\mu_B^2} \frac{\Delta B}{B_0}$ (СГС). Входящие в это выражение размеры катушки

индуктивности оцениваются по установке, остальные параметры могут быть измерены. Результат может быть сравнен с ожидаемым по массе образца, приведённой на установке.

Отметим ещё раз некоторые использованные при выводе приближения. В полученной окончательной формуле также предположено, что $g=2$, что соответствует ДФПГ. Эта формула является неточной, так как при её выводе катушка индуктивности считалась длинным соленоидом. Это предположение завышает оцениваемую чувствительность спектрометра и занижает результат для числа спинов N .¹⁵ Для точных измерений обычно проводится калибровка ЭПР-спектрометра по образцу с известными свойствами, что позволяет исключить необходимость оценивать различные параметры экспериментальной установки.

15 Кроме того, есть чисто химическая причина для снижения числа «активных» спинов в образце по сравнению с номинальным количеством, которое можно определить по массе образца. Свободные радикалы являются химически активными, неспаренный электрон легко участвует в образовании химической связи. Поэтому при длительном хранении число «активных» спинов уменьшается.