

НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО
Радиофизический факультет

Отчет по лабораторной работе №1

**Исследование твердотельных структур методом
ЭПР-спектроскопии**

Выполнили студенты 440 группы
Войтович Д.А., Карусевич А.А., Разова А.А.

Нижний Новгород, 2019

1. Вступление

Идея

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является одним из основных методов исследования физических свойств вещества. Цель данной работы - ознакомление с теорией парамагнетизма, методом ЭПР-спектроскопии и его возможностями при исследовании твердотельных парамагнитных веществ.

Парамагнитный резонанс представляет собой явление резонансного поглощения энергии электромагнитного поля системой парамагнитных частиц, помещенных в постоянное магнитное поле и взаимодействующих при этом с переменным высокочастотным магнитным полем. Парамагнитными называют такие вещества, элементарные частицы которых имеют суммарный магнитный момент, отличный от нуля. При этом магнитные свойства частиц обусловлены наличием нескомпенсированного спинового момента. В случае, когда магнитные моменты частиц обусловлены неспаренными электронами внешней оболочки, говорят об электронном парамагнитном резонансе. Более широкое понятие парамагнитного резонанса в макроскопических системах включает всю совокупность явлений, наблюдавшихся при квантовых переходах между энергетическими уровнями системы под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты.

Электронный парамагнитный резонанс наблюдается в веществах, имеющих неспаренные электроны. В то же время заполненные электронные оболочки не приводят к появлению у атома или иона парамагнитных свойств, так как в этом случае спиновый и орбитальный моменты количества движения равны нулю, и магнитный момент отсутствует. Квантовые переходы, наблюдавшиеся при ЭПР, лежат, как правило, в области СВЧ-диапазона. Поскольку вероятность спонтанных переходов в дипольном приближении пропорциональна третьей степени частоты, в отличие от магнито-дипольных переходов оптического диапазона в методе ЭПР необходимым элементом является присутствие внешнего высокочастотного поля. Это переменное поле при условии резонанса частоты вызывает вынужденное поглощение электромагнитной энергии, регистрация которого позволяет фиксировать данное явление. В целом явление ЭПР может наблюдаться у широкого класса веществ, частицы которых обладают нескомпенсированным электронным спином. В данной работе в качестве объектов исследования взаимодействия парамагнитного вещества с внешним магнитным полем предлагаются свободный радикал дефенил-пикрил-гидразила и парамагнитный кристалл рубина с активными ионами Cr^{3+} .

1.1. Установка

Экспериментальная установка по наблюдению сигнала поглощения ЭПР собрана по схеме СВЧ-спектроскопии. Блок-схема радиоспектрометра ЭПР, используемого в данной работе, представлена на рис.1:

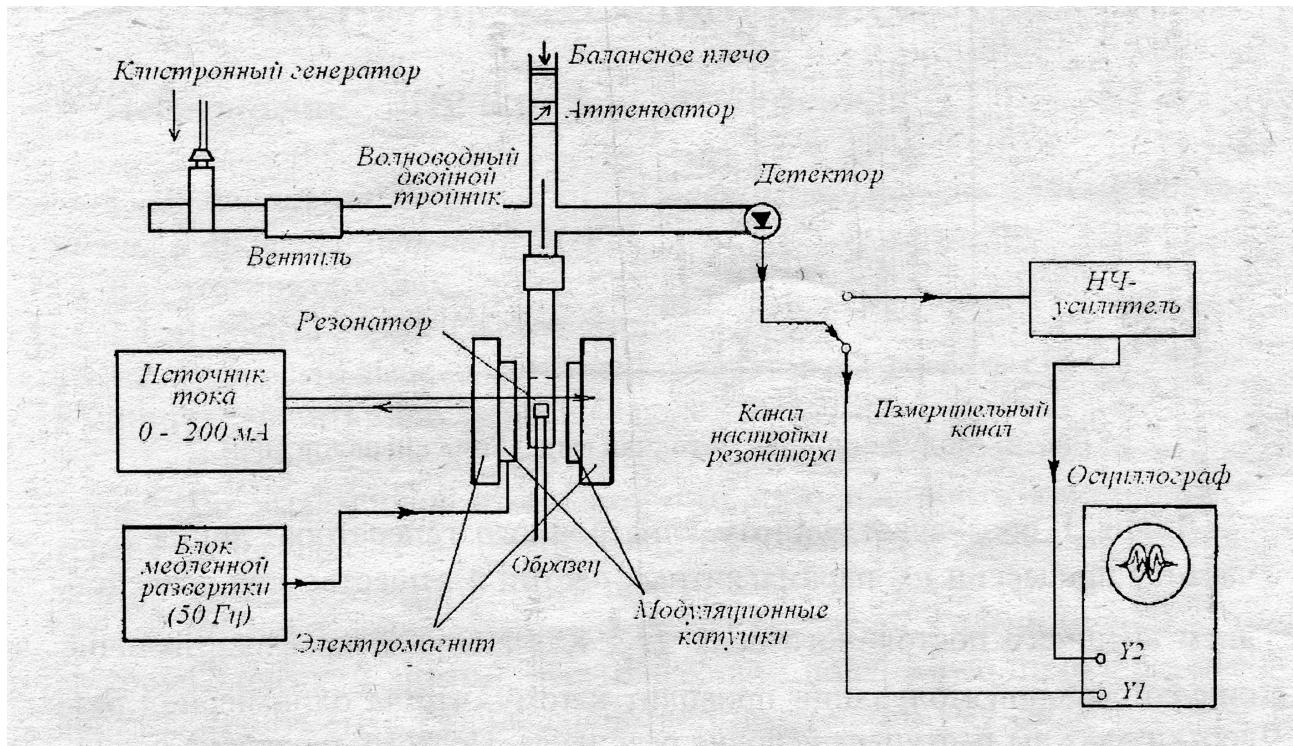


Рис. 1: Блок-схема ЭПР-спектрометра

Рассмотрим кратко работу ЭПР-спектрометра. Сигнал с клистронного генератора, который является источником излучения высокочастотного поля $\mathbf{H}_1 (\lambda \approx 3 \text{ см})$, через ферритовый вентиль поступает во входное плечо двойного тройника. Двойной тройник, собранный по мостовой схеме, служит для разделения мощности на две равные части. Одна часть поступает в балансное плечо, а другая - в резонатор. В выходное плечо волновода, подключенное к детекторной камере, сигнал от СВЧ-генератора напрямую не поступает. Отражательный резонатор представляет собой отрезок прямоугольного волновода, в котором возбуждаются колебания. В торцевых стенках резонатора имеются отверстия. Одно из них предназначено для связи резонатора с волноводом, другое - для ввода образца в резонатор. Резонатор с исследуемым образцом располагается между полюсами электромагнита, причем таким образом, что возбуждаемое в резонаторе внешним СВЧ-генератором поле \mathbf{H}_1 оказывается перпендикулярным внешнему полю \mathbf{H}_0 электромагнита. В результате взаимодействия магнитного поля с парамагнитным веществом возникает сигнал, который поступает в выходное плечо двойного тройника и детектируется. Уровень мощности

сигнала можно контролировать, например, с помощью осциллографа или миллиамперметра, подключенного к детекторной камере. Продетектированный сигнал поступает на регистрирующую часть установки, состоящую из высокочувствительного усилителя переменного напряжения и осциллографа.

Для наблюдения сигналов ЭПР на осциллографе предусмотрена низкочастотная модуляция постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 . Эта дополнительная медленная модуляция осуществляется с помощью специальных моделирующих катушек, запитываемых от сетевого напряжения через трансформатор. Уровень постоянного магнитного поля может изменяться в пределах от 0 до 4500 эрстед с помощью системы питания катушек электромагнита на основе источника постоянного тока. На рис.2 приведена схема, поясняющая условие появления сигнала ЭПР на экране осциллографа.

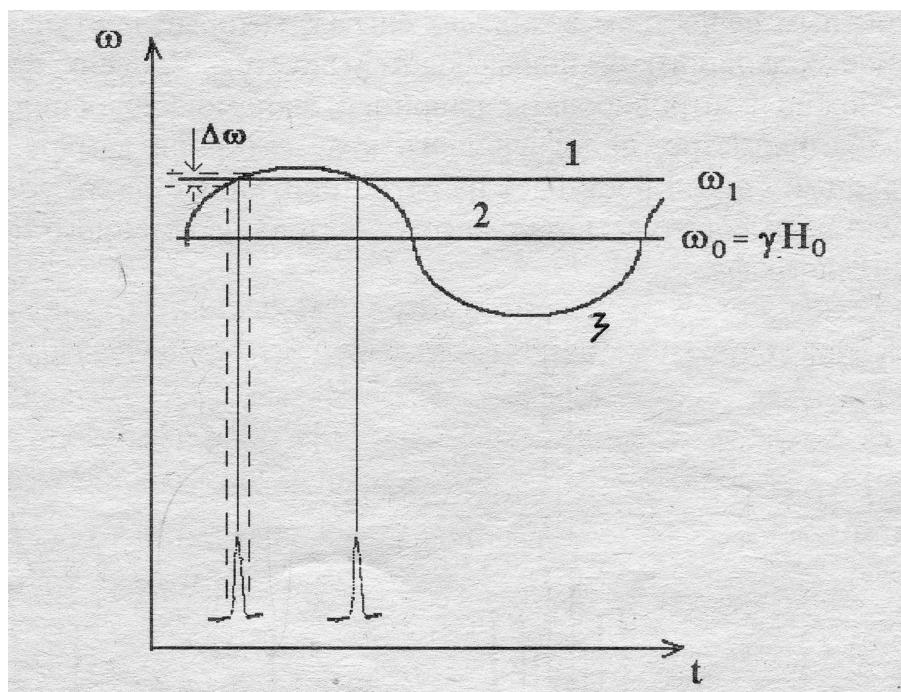


Рис. 2: Модуляционная методика выделения сигналов ЭПР

На этом графике по горизонтальной оси показано время (синхронизированное с разверткой осциллографа), по вертикальной оси - СВЧ-частота (или - с точностью до коэффициента - мгновенное значение магнитного поля в катушках).

Линия 1 обозначает частоту кристаллического генератора, линия 2 - частоту прецессии ω_0 парамагнитных частиц в веществе под воздействием внешнего постоянного поля \mathbf{H}_0 . как видно из графика, наличие синусоидальной модуляции приводит к тому, что за один период развертки дважды наступает условие резонанса. Поэтому на экране осциллографа при попадании в зону резонанса одновременно наблюдается два сигнала ЭПР.

Вследствие дисперсии магнитной восприимчивости парамагнитного образца в условиях ЭПР кроме поглощения энергии СВЧ-поля изменяется и собственная частота резонатора. Это приводит к тому, что форма наблюдаемого сигнала ЭПР определяется не только поглощением, т.е. кривой χ'' , но и содержит примесь дисперсионной зависимости χ' , имеющей вид производной от сигнала поглощения. Для исключения возможного влияния дисперсии на форму сигнала ЭПР служит балансное плечо. Эта часть волноводной системы представляет собой переменную нагрузку и состоит из аттенюатора и замыкающего поршня, с помощью которых можно менять амплитуду и фазу отраженного в этом плече сигнала. При наличии балансного плеча на детектор одновременно поступают сигналы, отраженные от переменной нагрузки и резонатора. В зависимости от соотношения фаз этих сигналов выделенная на детекторе составляющая сигнала может быть пропорциональна или кривой поглощения, или кривой дисперсии.

2. Эксперимент

2.1. ЭПР в молекулах дифенила

Измерения проводятся с использованием образца дифенила (дефинилпикрилгидразила). Для наблюдения кривых поглощения и дисперсии необходимо вывести на резонанс значение поля H_0 . Определяется оно по появлению на экране осциллографа пары сигналов, соответствующих резонансному переходу. Перемещая плунжер балансного плеча можно получить следующие кривые:

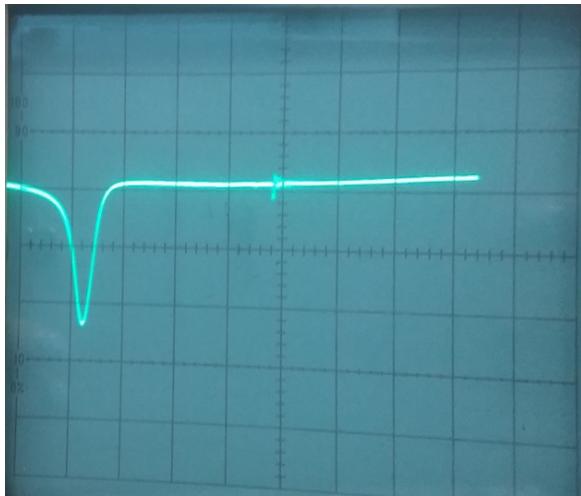


Рис. 3: Кривая поглощения



Рис. 4: Дисперсионная кривая

Теоретический вид этих же кривых:

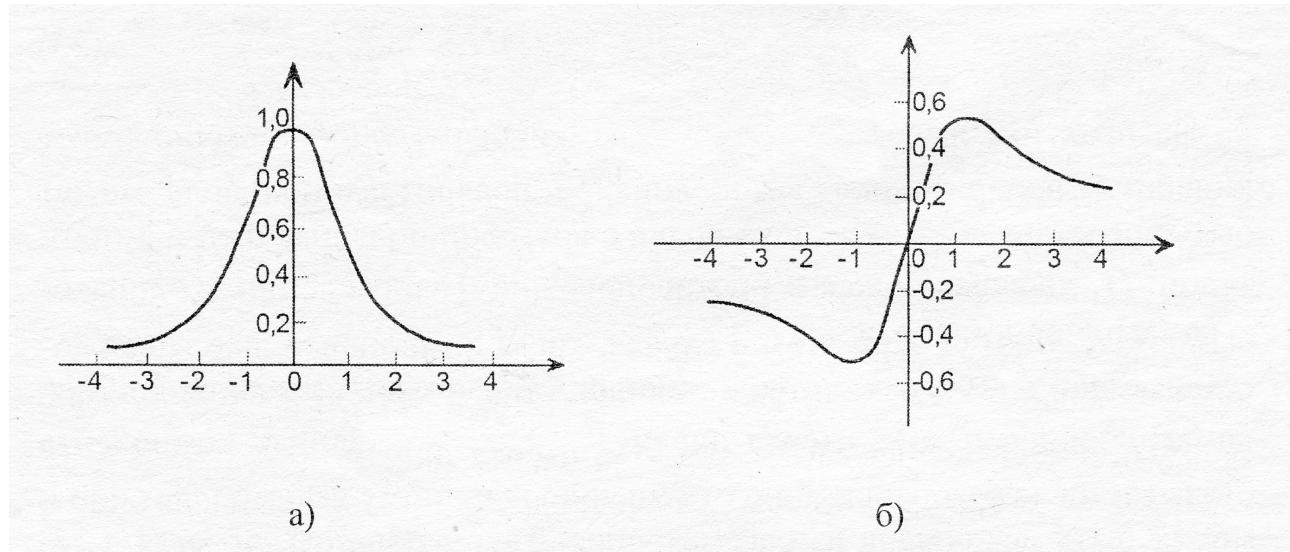


Рис. 5: Нормированная кривая поглощения (а) и кривая дисперсии (б)

Здесь частота генератора $\nu = 8.99$ ГГц. Сигнал появляется при значении тока $I = 159mA$, что соответствует полю в 3550 Гс и исчезает при $I = 169mA$, что соответствует полу 3750 Гс. Пересчет производится по графику зависимости напряженности магнитного поля H_0 от тока, протекающего через катушки электромагнита:

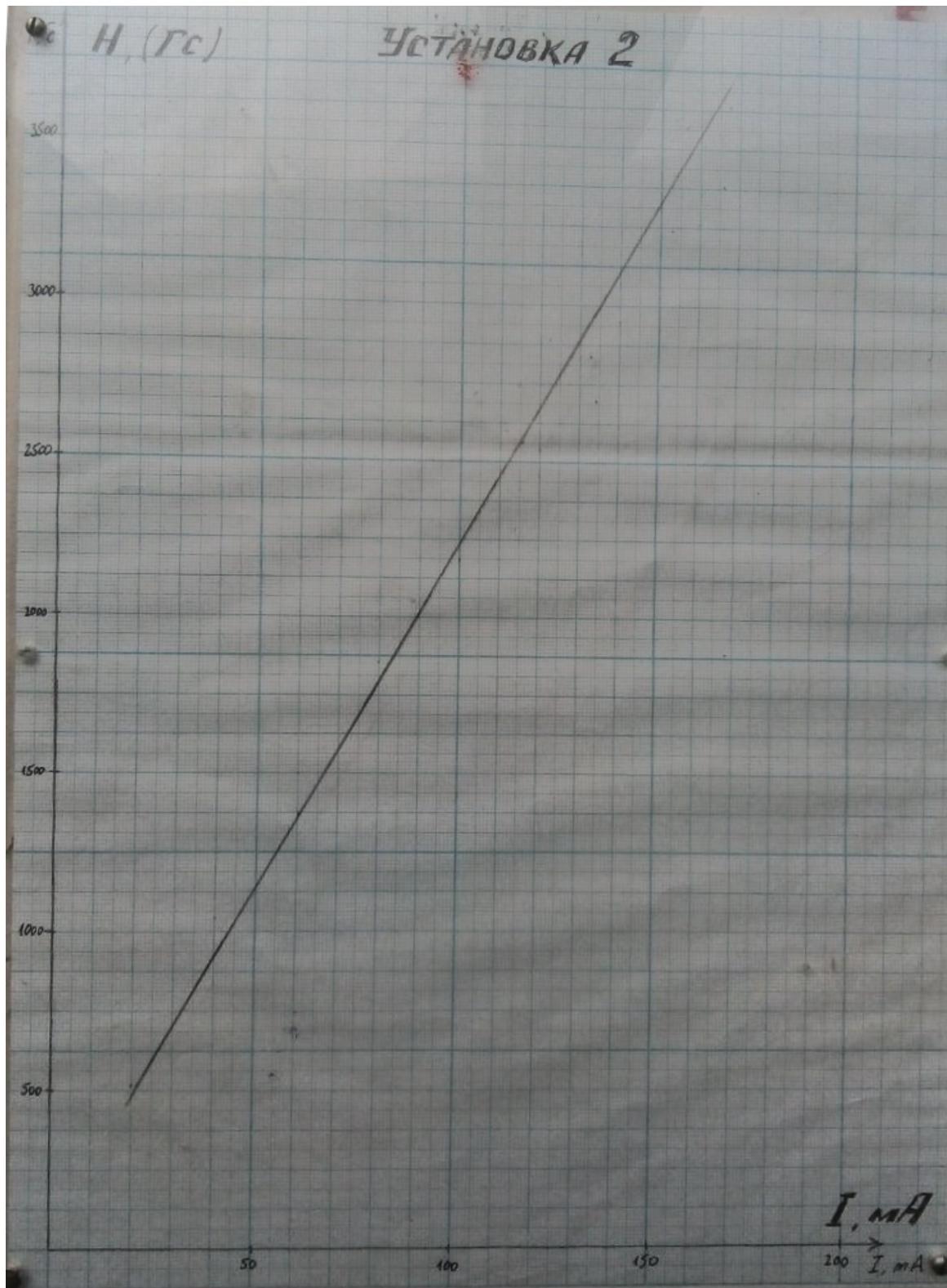


Рис. 6: Градуировочный график

Таким образом, для наблюдаемого сигнала вместо резонансного значения магнитного поля наблюдается целая полоса значений, соответствующая резонансу.

Далее измерение ширины линии поглощения сигнала ЭПР в единицах поля.

$$\Delta\omega = \frac{|e|\Delta H_0}{m_e c},$$

где $|e| = 4.8 \cdot 10^{-13}$ ед, $m = 9 \cdot 10^{-31}$ кг, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см.

$$\Delta L = 3 \text{ кл},$$

$$\Delta I = |160 - 164|mA,$$

$$\Delta H = 3625 - 3537.5 = 87.5 \text{ Гс},$$

$$87.5/3 = 29.1,$$

$$\delta H = 0.4 \cdot 29.1 = 11.7 \text{ Гс}.$$

Ширина линии поглощения в единицах частоты

$$\Delta\omega_{\text{прак}} = 2.08 \cdot 10^8 c^{-1},$$

$$\Delta T_{2\text{прак}} = 0.96 \cdot 10^{-8} c,$$

$$\delta H_{\text{теор}} = 2.7 \text{ Гс},$$

$$\Delta\omega_{\text{теор}} = 0.5 \cdot 10^8 c^{-1},$$

$$\Delta T_{2\text{теор}} = 4 \cdot 10^{-8} c.$$

Определим число парамагнитных частиц. Для калибровки тракта усиления используется режим модуляции СВЧ-генератора меандром. Такой режим модуляции позволяет получить в схеме возбуждение резонатора переменным СВЧ-сигналом, амплитудный размах которого будет совпадать с реализованным ранее случаем непрерывного возбуждения. Таким образом, регистрация СВЧ-меандра как искусственно вводимого в систему эталонного переменного сигнала позволяет по существу прокалибровать вертикальную ось шкалы осциллографа и позволяет провести сравнение эталонного размаха меандра L_M и наблюдаемого сигнала поглощения L_C . У нас: $L_C/L_M = 2.3/84 = 0.027$. По формуле

$$N_0 = \frac{3kT}{8\pi Q\mu^2\omega_0 T_2^*} \frac{L_c}{L_M} \frac{P_M}{P_\text{n}} \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}},$$

где $Q = 5000$, $\frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} = 200$, $\frac{P_M}{P_\text{n}} = 1$, $T = 300 K$, $\omega_0 = 5.64 \cdot 10^{10} c^{-1}$, $\mu \sim 10^{-6}$, $T_2^* = 0.96 \cdot 10^{-8} c$, $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ Дж/К. Получаем количество парамагнитных частиц

$$N_0 = 9.8 \cdot 10^{-9}.$$

2.2. ЭПР в кристалле рубина

Измерения проводятся на рубине с активными ионами Cr^{3+} . Здесь частота генератора $\nu = 8.965$ ГГц. Сигнал появляется в диапазоне значений тока $\Delta I_1 = 151 - 139 mA$, что

соответствует полям в 3350 - 3087 Гс и $\Delta I_2 = 41 - 34 \text{ mA}$, что соответствует полям 925 - 800 Гс. Пересчет производится по графику зависимости напряженности магнитного поля H_0 от тока, протекающего через катушки электромагнита. Диапазон ΔI_1 соответствует переходу $-1/2 \rightarrow 1/2$, ΔI_2 - переходу $3/2 \rightarrow 1/2$.

Далее измерение ширины линии поглощения сигнала ЭПР в единицах поля для перехода $-1/2 \rightarrow 1/2$.

$$\Delta L = 2 \text{ кл},$$

$$\Delta I = |48 - 44| \text{ mA},$$

$$\Delta H = |1100 - 1012.5| = 87.5 \text{ Гс},$$

$$75/2 = 43.8,$$

$$\delta H = 1 \cdot 43.8 = 43.8 \text{ Гс},$$

и время поперечной релаксации

$$\Delta\omega_{\text{прак}} = 7.8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1},$$

$$\Delta T_{2\text{прак}} = 0.26 \cdot 10^{-8} \text{ с}.$$

Отношение интенсивностей сигналов, соответствующих переходам $-1/2 \rightarrow 1/2$ и $3/2 \rightarrow 1/2$: $1.2/2 = 0.6$.

Определим число парамагнитных частиц. Здесь у нас: $L_C/L_M = 0.003/0.11 = 0.027$. $Q = 5000$, $\frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} = 200$, $\frac{P_M}{P_n} = 1$, $T = 300 \text{ K}$, $\omega_0 = 5.63 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $\mu \sim 5 \cdot 10^{-7}$, $T_2^* = 0.26 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}$. Получаем количество парамагнитных частиц

$$N_0 = 9.1 \cdot 10^{-9}.$$

3. Заключение

В качестве заключения приведем ответ на вопрос 9 - найти теоретическое значение для отношения интенсивностей переходов $-1/2 \rightarrow 1/2$ и $3/2 \rightarrow 1/2$.

$$\begin{aligned} & E_{3/2} \rightarrow E_{1/2} \\ \widehat{S_-} \chi_{3/2,1/2} &= \hbar \sqrt{\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} - 1 \right)} \chi_{3/2,1/2} = \sqrt{3} \hbar \chi_{3/2,1/2}; \\ & E_{-1/2} \rightarrow E_{1/2} \\ \widehat{S_+} \chi_{3/2,-1/2} &= \hbar \sqrt{\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} + 1 \right)} \chi_{3/2,1/2} = 2 \hbar \chi_{3/2,1/2}; \\ \frac{I_{3/2 \rightarrow 1/2}}{I_{-1/2 \rightarrow 1/2}} &= \frac{\sqrt{3}}{2}. \end{aligned}$$