

Электронный парамагнитный резонанс и его применения.

Куцевол Андрей Александрович.

2012

EPR это чувствительный метод для определения геометрической и электронной структуры, динамики и пространственного распределения парамагнитных частиц в материале.

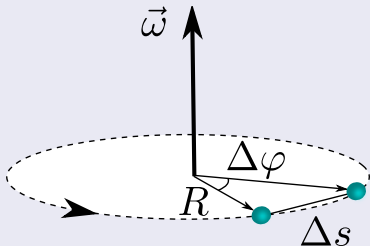
ЭПР, явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле, обусловленное квантовыми переходами между магнитными подуровнями парамагнитных атомов и ионов (эффект Зеемана).

Открыт Завойским Евгением Константиновичем в Казанском государственном университете в 1944 г.

Термин «Парамагнетизм» ввёл в 1845 году Майкл Фарадей, который разделил все вещества (кроме ферромагнитных) на диа- и парамагнитные.

Вспомним классическую кинематику.

Угловая скорость



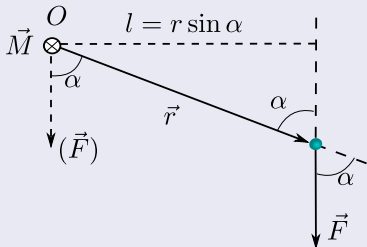
Если смотреть вслед вектору угловой скорости ω то вращение представляется происходящим по часовой стрелке.

Связь линейной и угловой скоростей.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(R \frac{\Delta \varphi}{\Delta t} \right) = R \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \varphi}{\Delta t} = R\omega \quad (1)$$

asdf

Угловая скорость



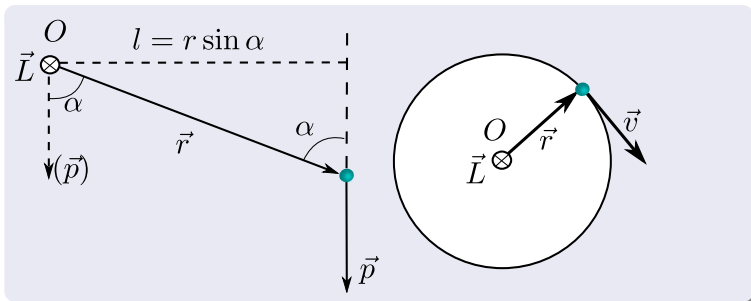
- Модуль вектора \vec{M}

$$M = Fl = Fr \sin \alpha \quad (2)$$

- Правовинтовая система:

$$\vec{M} = [\vec{r}, \vec{F}] \quad (3)$$

Момент импульса.



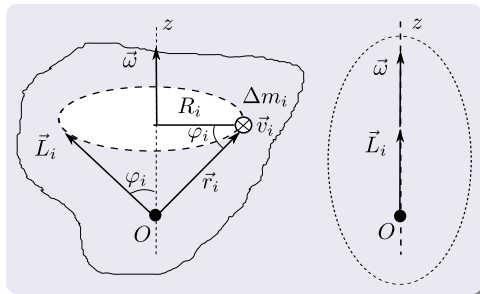
$$\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}] = [\vec{r}, m\vec{v}]$$

$$\frac{d}{dt}\vec{L} = [\vec{r}, \vec{F}] + [\vec{v}, m\vec{v}]$$

$$\frac{d}{dt}\vec{L} = \frac{d}{dt}[\vec{r}, m\vec{v}] = [\vec{r}, m\dot{\vec{v}}] + [\dot{\vec{r}}, m\vec{v}]$$

$$\frac{dL}{dt} = \vec{M}$$

Момент импульса.



$$L_{zi} = L_i \cos \varphi_i$$

$$L_i = \Delta m_i r_i v_i$$

$$\begin{aligned} L_{zi} &= \Delta m_i r_i v_i \cos \varphi_i = \\ &= \Delta m_i R_i v_i \end{aligned}$$

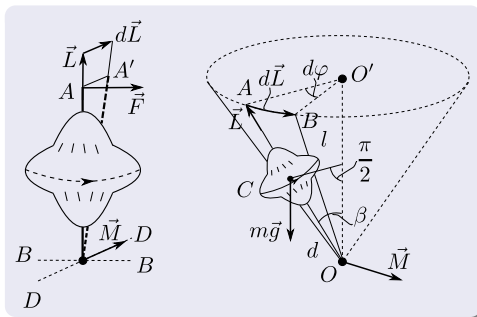
$$v_i = \omega R_i;$$

$$L_{zi} = \omega R_i^2 \delta m_i$$

$$L_z = \sum L_{zi} = \sum \omega R_i^2 \Delta m_i = \omega \sum R_i^2 \Delta m_i$$

$$I = \sum R_i^2 \Delta m_i; \quad L_z = I\omega;$$

$$\vec{L} = I\vec{\omega} \text{ — для симметричного тела.}$$



В результате действия силы \vec{F} в течении времени dt момент импульса \vec{L} получит приращение $d\vec{L} = \vec{M}dt$, где \vec{M} - момент силы \vec{F} относительно точки O . Новое значение момента импульса, равное $L + d\vec{L}$ окажется повернутым вокруг оси BB' . Поскольку вектор \vec{L} направлен вдоль оси гироскопа, вместе с \vec{L} повернется и ось, перейдя из положения OA в положение OA' .

Таким образом, в поле сил тяжести ось гироскопа с неподвижной точкой поворачивается вокруг вертикали, описывая конус. Такое движение гироскопа называется **прецессией**.

Гиромагнитное соотношение.

Магнитный момент создаваемого электроном тока равен.

$$p_m = IS = ev\pi r^2 = \frac{evr}{2}$$

и называется **орбитальным магнитным моментом**.

Вектор p_m образует с направлением тока правовинтовую систему, а с направлением движения электрона левовинтовую.

Движущийся по орбите электрон обладает моментом импульса

$$\vec{L} = [\vec{r}, m\vec{v}]$$

Вектор \vec{L} называется орбитальным механическим моментом электрона, и образует с направлением движения электрона правовинтовую систему. Векторы \vec{p}_m и \vec{L} направлены противоположно. Отношение магнитного момента элементарной частицы к ее механическому называется гиромагнитным соотношением:

$$\frac{p_m}{L} = -\frac{e}{2m}$$

Почему собственный магнитный момент электрона?

Намагничивание магнетика приводит к его вращению - опыт Эйнштейна и де Хааса.

Вращение магнетика вызывает его намагничивание - опыт Барнетта.

Из данных опыта Эйнштейна и де Хааса было вычислено гиромагнитное соотношение которое оказалось равным

$$\frac{p_m}{L} = -\frac{e}{m}$$

Таким образом, знак заряда носителей, создающих молекулярные токи, совпадал со знаком заряда электрона. Однако полученный результат превысил ожидаемое значение в два раза. Из опыта Барнетт получил для гиромагнитного соотношения величина, также в два раза превышающую теоретическое значение. В дальнейшем выяснилось, что кроме орбитальных моментов, электроны обладают собственным механическим и магнитным моментами, для которых гиромагнитное соотношение равно

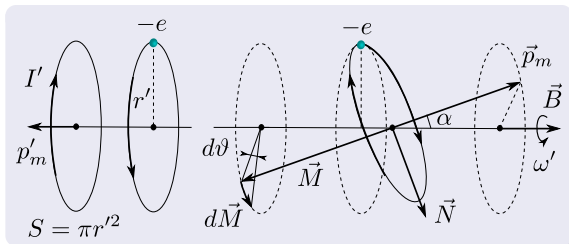
$$\frac{p_{ms}}{M_s} = -\frac{e}{m}$$

т.е. совпадает с экспериментальным значением. Собственный магнитный момент электрона равен

$$p_m = -\frac{e}{m} M_s = -\frac{e}{m} \frac{\hbar}{2} = -\frac{e\hbar}{2m}$$

Величину $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ называют магнетоном Бора. Т.е. для электрона $M_s = \frac{1}{2}\hbar$

Ларморова прецессия.



$\vec{N} = [\vec{p}_m, \vec{B}]$ - Во внешнем магнитном поле \vec{B} на орбиту действует вращательный момент, стремящийся установить орбитальный момент электрона \vec{p}_m по направлению поля. Под действием момента \vec{N} векторы \vec{p}_m и \vec{M} совершают прецессию вокруг направления вектора магнитной индукции \vec{B} .

Скорость прецессии.

За время dt вектор \vec{M} получает приращение $d\vec{M}$ равное

$$d\vec{M} = \vec{N}dt$$

Вектор $d\vec{M}$ как и вектор \vec{N} , перпендикулярен к плоскости, проходящей через векторы \vec{B} и \vec{M} ; его модуль равен

$$|d\vec{M}| = p_m B \sin \alpha dt$$

где α - угол между p_m и \vec{B} . За время dt плоскость, в которой лежит вектор \vec{M} , повернется вокруг направления \vec{B} на угол

$$d\vartheta = \frac{|d\vec{M}|}{M \sin \alpha} = \frac{p_m B \sin \alpha dt}{M \sin \alpha} = \frac{p_m}{M} B dt$$

Разделив этот угол на время dt , и подставляя выражение для гироманнитного соотношения найдем угловую скорость прецессии:

$$\omega_L = \frac{eB}{2m}$$

Частоту ω_L называют частотой ларморовой прецессии. Она не зависит от угла наклона орбиты, от радиуса орбиты или скорости электрона и одинакова для всех электронов входящих в состав атома.

Диамагнетики и парамагнетики.

Магнитным моментом всего атома является векторная сумма орбитальных и спиновых магнитных моментов. Диамагнетиками называются только те вещества, у которых атомы не обладают магнитным моментом.

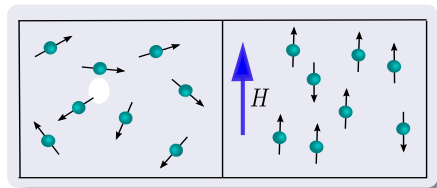
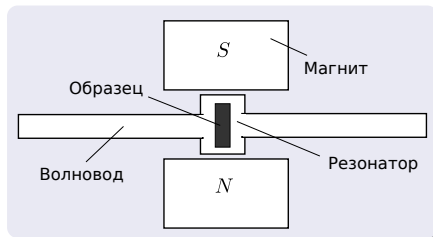
Итак, под действием внешнего магнитного поля возникает прецессия электронных орбит с одинаковой для всех электронов угловой скоростью. Обусловленное прецессией дополнительное движение электронов приводит к возникновению индуцированного магнитного момента атома $p'_{m.at} = \sum p'_m$, направленного против поля. Таким образом в диамагнетиках внешнее магнитное поле ослабляется. Очевидно, что диамагнетизмом обладает любое вещество. Однако, в тех случаях, когда атомы обладают сами по себе магнитным моментом, магнитное поле не только индуцирует момент $p'_{m.at}$, но и оказывает на магнитные моменты атомов ориентирующее действие, устанавливая их по направлению пол. Результирующий момент оказывается положительным и вещество ведет себя как парамагнетик. Атом обладает в магнитном поле потенциальной энергией

$$W = -p_m B \cos \vartheta$$

Вероятность того, что магнитный момент атома будет образовывать с направлением вектора \vec{B} угол, заключенный в пределах ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, пропорциональна

$$\exp - \frac{W}{kT} = \exp \frac{p_m B \cos \vartheta}{kT} - \text{Закон Больцмана}$$

Явление ЭПР.

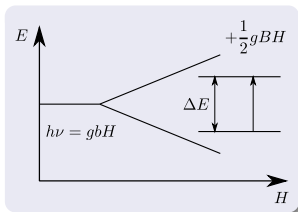


В отсутствие поля все направления магнитных моментов равновероятны.

В магнитном поле минимум энергии достигается при совпадении p_m с направлением вектора индукции, благодаря чему возникает преимущественная ориентация. Однако при действии самого поля переориентации не возникает: магнитный момент испытывает лишь прецессионное движение вокруг направления вектора магнитной индукции.

Переориентировка магнитных моментов происходит в результате столкновений и взаимодействий атомов между собой.

Явление ЭПР. Эффект Зеемана



С приложением внешнего магнитного поля, магнитные моменты упорядочиваются относительно поля, и их энергетические уровни расщепляются. Для электронов с магнитными моментами ориентированными по полю $E_s = -\frac{1}{2}g\beta H$, против поля $E_s = +\frac{1}{2}g\beta H$. Заселенность энергетических уровней определяется распределением Больцмана.

$$\frac{n_{\frac{1}{2}}}{n_{-\frac{1}{2}}} = \exp \frac{-\Delta E}{kT}. \quad (4)$$

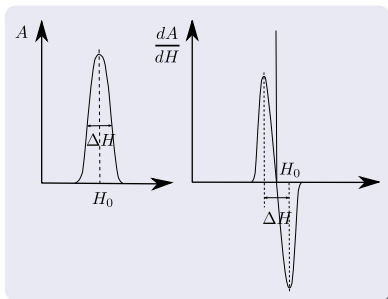
Явление ЭПР. Резонанс.

Пусть в парамагнетике, помещенном в магнитное поле, создается дополнительное периодическое поле, вектор индукции которого перпендикулярен вектору индукции постоянного поля. За счет постоянного магнитного поля, моменты атомов совершают лармову прецессию. В результате взаимодействия магнитного момента $\vec{\mu}_{m.at}$ с индукцией \vec{B} дополнительного переменного магнитного поля создается момент сил \vec{M} стремящийся изменить угол между $\vec{\mu}_{m.at}$ и \vec{B} . Если эта частота переменного магнитного поля отличается от частоты лармовой прецессии, то часть времени этот момент стремится увеличить угол а часть времени уменьшить, и в среднем никакого эффекта не наблюдается.

Если же частоты переменного магнитного поля и лармовой прецессии совпадают, то в результате сравнительно длительного действия момента сил происходит переориентация магнитного момента атома и изменение угла между ним и вектором индукции постоянного магнитного поля. Это явление называется **парамагнитным резонансом**. Это явление называется парамагнитным резонансом. Переориентация сопровождается обменом энергией с переменным магнитным полем, вектор индукции которого перпендикулярен вектору индукции постоянного магнитного поля. При переориентировке с высших уровней будет **индуцированная эмиссия**, с нижних **резонансное поглощение**. Вероятности переходов равны, но поглощение будет преобладать в силу **распределения Больцмана**. Условием наступления парамагнитного резонанса является

$$\Delta E = h\nu = g\beta H$$

Характеристики спектров ЭПР.



Сигнал ЭПР чаще всего представляется первой производной линии поглощения, в целях повышения точности определения максимумов поглощения.

$$C_{\text{изм}} = C_{\text{ЭТ}} \frac{S_{\text{изм}}}{S_{\text{ЭТ}}}$$

Форма линии. Хотя, в соответствии с основным условием резонанса (??), поглощение происходит при равенстве кванта энергии и разнице энергий между уровнями неспаренных электронов, спектр ЭПР не линейчатый а непрерывный в окрестности точки резонанса.

Ширина линии спектра ЭПР. Ширина спектра ЭПР зависит от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами окружающих ядер (решетки) и электронов. Рассмотрим механизм поглощения энергии неспаренными электронами подробнее. Если в низкоэнергетическом состоянии находится N_1 электронов, а в высокоэнергетическом N_2 и $N_1 > N_2$, то и при подаче электромагнитной энергии на образец разность заселенности уровней будет уменьшаться пока не станет равной нулю.

Это происходит потому, что вероятности одиночного перехода под действием излучения из низкоэнергетического состояния в высокоэнергетическое и наоборот (W_{12} и W_{21} равны между собой, а заселенность нижнего уровня выше. Введем переменную $n = N_1 - N_2$. Тогда изменение разности заселенности уровней во времени можно записать

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2 W_{21} - N_1 W_{12} \text{ и } \frac{dN_2}{dt} = N_1 W_{12} - N_2 W_{21}; \text{ откуда}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt} = -2W(N_1 - N_2) = -2Wn$$

Однако, в эксперименте **изменения разности** заселенности уровней не наблюдается благодаря тому, что существуют процессы релаксации, поддерживающие постоянной эту разность. Механизм релаксации заключается в передаче кванта электромагнитной энергии решетке или окружающим электронам и возвращения электрона на низкоэнергетический уровень. Если обозначить вероятности переходов индуцируемых решеткой через P_{12} и P_{21} , причем $P_{12} < P_{21}$, то изменение разности заселенности уровней будет

$$\frac{dn}{dt} = -2(N_1 P_{12} - N_2 P_{21})$$

или если заменить $N_1 + N_2$ на N , то

$$\frac{dn}{dt} = N(P_{21} - P_{12}) - n(P_{12} + P_{21}).$$

В стационарном состоянии, когда изменение разности заселенности равно нулю, начальная разность заселенностей уровней (n_0) остается постоянной и равной

$$n_0 = N \frac{P_{21} - P_{12}}{P_{12} + P_{21}} \quad (5)$$

В этом случае

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)(P_{12} + P_{21}), \quad (6)$$

или заменив ($P_{12} + P_{21}$ на $\frac{1}{T_1}$, получим

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (7)$$

Величина T_1 называется временем спин-решеточной релаксации и характеризует среднее время жизни спинового состояния. В итоге, изменение разности заселенности уровней системы наспаренных электронов, находящейся под воздействием электромагнитного излучения и взаимодействующей с решеткой, будет определяться уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (8)$$

Отсюда следует, что в стационарном состоянии

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (9)$$

и при $2WT_1 \ll 1$, $n = n_0$, т.е. при относительно небольших мощностях разность заселенности уровней остается практически постоянной.

Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \times \frac{1}{T_1}, \quad (10)$$

Если принять, что Δt равно T_1 , а ΔE соответствует $g\beta\Delta H$, то уравнение (10) можно переписать в виде

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \times \frac{1}{T_1} \quad (11)$$

т.е. неопределенность в ширине линии обратно пропорциональна времени спин-решеточной релаксации.

Кроме взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с решеткой возможно, также его взаимодействие с магнитными моментами других электронов. Это взаимодействие приводит к уменьшению времени релаксации и тем самым к уширению линии спектра ЭПР. **В этом случае вводят понятие времени спин-спиновой релаксации (T_2).**

Наблюдаемое время релаксации считают суммой времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \times \frac{1}{T_{eff}} = \frac{h}{2\pi g\beta} \times \frac{2T_1 + T_2}{2T_1 T_2}$$

Для свободных радикалов в растворах $T_1 \gg T_2$, следовательно ширина линии будет определяться T_2 . **Среди механизмов уширения линии** следует упомянуть следующие; диполь-дипольное взаимодействие; анизотропия g -фактора; динамическое уширение линии спиновый обмен.

В основе **диполь-дипольного** взаимодействия лежит взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с **локальным магнитным полем**, создаваемым соседними электронами и ядрами. Напряженность магнитного поля в какой-либо точке зависит от расстояния до этой точки и взаимной ориентации магнитных моментов неспаренного электрона и другого взаимодействующего электрона или ядра. Изменение энергии неспаренного электрона будет определяться:

$$\Delta E = h\Delta\nu = g\beta\Delta H = g\beta\frac{\mu}{R^3}(3\cos^2\theta - 1) \quad (12)$$

где μ - магнитный момент электрона, R - расстояние, до источника локального магнитного поля, θ - угол между взаимодействующими магнитными моментами. Локальное поле в любом данном узле будет зависеть от расположения соседей и от направлений их дипольных моментов. Локальное поле изменяется от узла к узлу, приводя к случайному смещению резонансной частоты каждого иона, которое аналогично смещению вследствие неоднородности внешнего магнитного поля. По этой причине рассмотренный эффект известен как “ **неоднородное уширение линии** ”; резонансная частота каждого иона смещается, но время жизни данного квантового состояния иона не уменьшается.

Если парамагнитные ионы тождественны и их моменты прецессируют с одной и той же частотой во внешнем магнитном поле, то между ними существует добавочное резонансное взаимодействие. прецессирующие компоненты одного магнитного момента создают осциллирующее поле в месте нахождения другого, которое имеет как раз необходимую частоту, чтобы вызвать магнитные резонансные переходы, и наоборот.

При этом взаимодействие индуцирует резонансные переходы, которые эквивалентны обмену квантами между соседними ионами (в сильном внешнем поле этот обмен сохраняет энергию системы постоянной). Это добавочное взаимодействие тождественных спинов приводит к дополнительному уширению линии (которое по величине может составлять около 50%); оно также укорачивает время жизни отдельного иона в определенном квантовом состоянии, и уширение уже больше **не является полностью** "неоднородным". В случае чисто неоднородного уширения величина (T_2) не определена и не связана простым соотношением с наблюдаемой шириной линии.

Вклад анизотропии g-фактора в уширение линии ЭПР связан с тем, что орбитальное движение электрона создает переменное магнитное поле с которым взаимодействует спиновый магнитный момент. Это взаимодействие приводит к отклонению g-фактора от значения 2,0023, соответствующего свободному электрону. Для кристаллических образцов величины g-фактора, соответствующие ориентации кристалла обозначают g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} соответственно. При быстром движении молекул, например в растворах, анизотропия g-фактора может усредняться.

Спиновый обмен является еще одним способом уширения сигнала ЭПР. Механизм уширения сигнала при спиновом обмене заключается в изменении направления спинового магнитного момента электрона на противоположное при соударении с другим неспаренным электроном или иным парамагнетиком. Поскольку при таком соударении уменьшается время жизни электрона в данном состоянии, то сигнал ЭПР уширяется. Наиболее частным случаем уширения линии ЭПР по механизму спинового обмена является уширение сигнала в присутствии кислорода или парамагнитных ионов металлов.

1. A. Abragam, B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford 1970.
2. И.В. Савельев. Курс физики. Т1.
3. И.В. Савельев. Курс физики. Т2.
4. А.Н. Матвеев. Электричество и магнетизм.
5. А.Н. Осипов. Метод электронного парамагнитного резонанса.