

Кафедра квантовой радиофизики и электроники

Отчет по лабораторной работе №1

**Исследование твердотельных структур методом  
ЭПР-спектроскопии**

Выполнили студенты 440 группы  
Виноградов И.Д., Понур К.А., Шиков А.П.

Нижний Новгород, 2019

# 1. Теоретическая часть

В данной работе проводится исследование спектров поглощения ЭПР двух твердотельных структур: свободного радикала **дифенила** и парамагнитного кристаллического вещества – **рубина**. Рассмотрим качественную картину спектров данных образцов.

**Дифенил** представляет собой сложную по своей структуре молекулу с молярным весом в 518, имеющую один неспаренный электрон. Его парамагнетизм обусловлен спиновым моментом неспаренного электрона. У дифенила будет наблюдаться только один резонансный переход, и сигнал ЭПР будет представлять собой одиночную резонансную линию.

**Рубин** представляет собой кристалл корунда  $Al_2O_3$ , в котором часть ионов  $Al^{3+}$  замещена парамагнитными ионами  $Cr^{3+}$  с суммарным спином  $S = \frac{3}{2}$ . Результирующий ЭПР-спектр рубина определяется числом разрешенных резонансных переходов, для которых выполняется соотношение  $E_m - E_{m'} = \hbar\omega$ . Разрешенными переходами будут такие, для которых матричный элемент дипольного момента  $\mu_{mm'}$  не равен 0. В конечном счете, вычисление матричного элемента  $\mu_{mm'}$  сводится к следующему:

$$\mu_{mm'} = \frac{g\beta_B}{\hbar} \langle m | \hat{S}_x | m' \rangle \quad (1)$$

Для его вычисления используют операторы повышения и понижения

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ &= \hat{S}_x + i\hat{S}_y; \\ \hat{S}_- &= \hat{S}_x - i\hat{S}_y \end{aligned}$$

Заменяя в (1) оператор  $\hat{S}_x$  на  $\frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}$  можно убедиться в том, что отличными от нуля будут только матричные элементы вида  $\langle m | \hat{S}_x | m \pm 1 \rangle$ . Следовательно, резонансные переходы разрешены только между теми уровнями, квантовые числа  $m$  которых различаются на  $\pm 1$ . Всего таких переходов в кристалле рубина – три.

## 1.1. Условия выделения кривых и дисперсии на детекторе

Волноводный отражательный резонатор с отверстием связи можно представить в виде эквивалентного колебательного контура, импеданс которого определяется выражением

$$Z = R + i[\omega L_0 - \frac{1}{\omega C}],$$

где  $R$ ,  $L_0$  и  $C$  – эквивалентные сопротивление, индуктивность и ёмкость соответственно. При наличии парамагнетика с магнитной проницаемостью  $\mu$  индуктивность резонатора будет

записывать как  $L = \mu L_0$ . При частичном заполнении резонатора образцом магнитная проницаемость выражается через восприимчивость  $\chi$  следующим образом

$$\mu = 1 + 4\pi\eta\chi,$$

где  $\chi$  – коэффициент заполнения резонатора парамагнетиком. В результате получаем

$$Z = R + i\frac{L_0}{\omega}\left(\omega^2 - \frac{1}{L_0 C}\right) + i\omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi.$$

Величина  $\frac{1}{\sqrt{L_0 C}}$  дает собственную частоту резонатора. При резонансе  $\omega^2 = \frac{1}{L_0 C} = \omega_0^2$  и выражение для  $Z$  принимает вид

$$Z = R + i\omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi = R(1 + i4\pi\eta\chi'Q + 4\pi\eta''Q),$$

где  $Q = \frac{\omega L_0}{R}$  – добротность резонатора. Если обозначить характеристическое сопротивление волновода через  $Z_0$ , то комплексный коэффициент отражения от резонатора  $\Gamma$ , определяемый как отношение амплитуды падающего на резонатор поля  $E_n$  к амплитуде отраженного поля, будет равен

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}$$

С учётом этого отраженную от резонатора сигнальную волну в точке детектирования можно записать в виде

$$E_1 = |E_n| \cdot \Gamma \cdot e^{-i4\pi\frac{L_1}{\lambda}},$$

где  $L_1$  – длина волноводного плеча от детектора до резонатора. Кроме этой волны на детектор поступает сигнал, отраженный от балансного плеча

$$E_2 = \alpha^2 |E_n| e^{-i4\pi\frac{L_2}{\lambda}},$$

где  $\alpha$  – коэффициент ослабления аттенюатора, а  $L_2$  – соответствующая длина балансного плеча. Суммарное поле на детекторе получим в следующем виде:

$$E = |E_n| \cdot e^{-i4\pi\frac{L_1}{\lambda}} \cdot \left\{ \Gamma + \alpha^2 e^{-i4\pi\frac{L_2-L_1}{\lambda}} \right\}.$$

При малых уровнях СВЧ-мощности ток детектора пропорционален квадрату напряженности поля  $E$  в этом случае имеем

$$i_{\text{дет}} = S|E|^2 = SP_n \cdot \left| \Gamma + \alpha^2 e^{-i4\pi\frac{L_2-L_1}{\lambda}} \right|^2,$$

где  $S$  – коэффициент преобразования детектора, а  $P_n$  – мощность, падающая на резонатор. Используя неравенства  $\chi' \ll 1$ ,  $\chi'' \ll 1$  и условие хорошей согласованности волновода с резонатором, получаем вид сигнала ЭПР:

$$i_{\text{дет}} = SP_n \cdot 4\pi Q\eta \left[ \chi'' \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}\Delta L\right) - \chi' \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}\Delta L\right) \right] \quad (2)$$

Отсюда следует, что в зависимости от положения замыкающего поршня балансного плеча сигнал на выходе детектора может быть пропорционален либо  $\chi'$ , либо  $\chi''$ . При разности  $\Delta L = L_2 - L_1$ , кратной  $\frac{\lambda}{4}$ , ток детектора будет пропорционален  $\chi''$ , а при дополнительном сдвиге на  $\frac{\lambda}{8}$  – пропорционален кривой  $\chi'$ .

## 1.2. Определение числа парамагнитных частиц в образце

Чтобы получить соотношение, позволяющее определить число парамагнитных частиц исходя из характеристики наблюдаемого сигнала ЭПР, воспользуемся выражением (2). При  $\Delta L \simeq \frac{\lambda}{4}$  имеем

$$i_{\text{дет}} \simeq SP_n \cdot 4\pi Q\eta \chi''.$$

Введем технический коэффициент  $A$ , характеризующий коэффициент усиления тракта «детектор-усилитель-осциллограф». Его величину можно измерить, подавая известный по величине модулированный СВЧ-сигнал на детекторную головку и измеряя при этом амплитуду видеосигнала на экране осциллографа. Если обозначить через  $L_M$  высоту видеосигнала модуляции на экране, а  $P_M$  – величину модулированной компоненты СВЧ-мощности, то коэффициент усиления  $A$  будет равен  $\frac{L_M}{P_M}$ . Если учесть такого рода амплитудную калибровку, высота сигнала ЭПР на экране осциллографа может быть записана как

$$L_C = AP_n \cdot 4\pi Q\eta \chi''(\omega_0) \quad (3)$$

Коэффициент заполнения  $\eta$  определяется как отношение двух интегралов вида  $\int H_1^2 d\nu$  по объему образца и резонатора соответственно. В условиях данной ЭПР-установки с достаточной степенью точности можно считать

$$\eta \simeq \frac{2V_{\text{обп}}}{V_{\text{рез}}}.$$

Значение  $\chi''$  для малых полей  $H_1$  при  $\omega = \omega_0$  можно записать в виде

$$\chi''(\omega_0) = \frac{N_0 \mu^2}{3KT} \omega_0 T_2^*$$

Отсюда количество парамагнитных частиц можно оценить как

$$N_0 = 3KT \frac{\chi''(\omega_0)}{\mu^2 \omega_0 T_2^*}. \quad (4)$$

Сопоставляя (3) и (4) получаем окончательно

$$N_0 = \frac{3KT}{8\pi Q\mu^2\omega_0 T_2^*} \cdot \frac{L_C}{L_M} \cdot \frac{P_M}{P_n} \cdot \frac{V_{рез}}{V_{обр}} \quad (5)$$

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исследование ЭПР в молекулах дифенила

**Получение кривых поглощения и дисперсии сигнала ЭПР.** Для исследования ЭПР в молекулах дифенила, образец был помещен в резонатор, и произведена первоначальная настройка установки. Климатронный генератор был настроен на центр одной из зон по максимуму мощности ( $\nu = 8.96$  ГГц при  $\alpha = 0$ ), а резонаторная камера была настроена в резонанс (соотв. минимуму сигнала при  $\alpha = 1$ ).

При подключенном к выходе детектора был включен источник постоянного тока для магнитных катушек. Поле  $H_0$  было выведено на резонансное значение  $H_0 = 3547$  Гс (при значении тока  $I_0 = 160$  мА). Момент резонанса был определен по характерной наблюдаемой осциллограмме (наблюдалось два пика, соответствующих ЭПР).

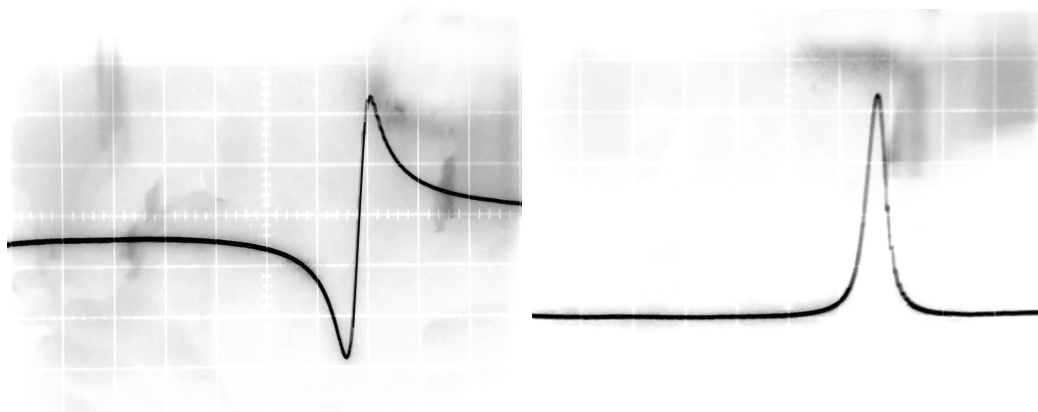


Рис. 1: Кривая  $\chi'$  (а), кривая  $\chi''$  (б)

Для получения кривых  $\chi'$  и  $\chi''$ , в соответствии с формулой (2) (при  $\alpha = 0$ ) перемещался плунжер балансного плеча. Полученные осциллограммы приведены на рис. 1(а,б).

**Измерение ширины линий поглощения сигнала ЭПР в единицах поля.** Для получения ширины линии, шкала осциллографа была проградуирована по единицам поля (21.88 Гс/кл). Ширина линии поглощения  $\chi''$  на половине высоты

$$\delta H = 21.88 \cdot 0.5 = 10.9 \text{ Гс}$$

**Расчет ширины линии в единицах частоты.** Условие парамагнитного резонанса при  $S = 1/2$  имеет вид

$$\hbar\omega = g\beta_B H, \quad (6)$$

где  $g$  – фактор спектроскопического расщепления (для свободных электронов дифенила полагаем его равным 2),  $\beta_B = |e|\hbar/(2m_e c)$  – магнетон Бора. Из (6) следует, что зная ширину линии поглощения к единицам поля мы можем однозначно восстановить ширину в единицах частот.

Получаем:

$$\delta\omega = 0.18 \cdot 10^9 \frac{\text{рад}}{\text{с}}$$

Время поперечной релаксации тогда равно

$$T_2^* = \frac{2}{\delta\omega} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с} = 10 \text{ нс.}$$

**Определение числа парамагнитных частиц в образце.** Для вычисления числа парамагнитных частиц, воспользуемся пунктом 1.2 теории и формулой (5).

$$N_0 = \frac{3KT}{8\pi Q\mu^2\omega_0 T_2^*} \cdot \frac{L_C}{L_M} \cdot \frac{P_M}{P_n} \cdot \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}},$$

где  $T_2^*$  – время поперечной релаксации,  $K$  – постоянная Больцмана,  $\mu$  – магнитная проницаемость дифенила.

Для дифенила справедливы следующие соотношения:

$$Q = 5000, \quad \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} \simeq 200, \quad \frac{P_M}{P_n} = 1$$

Из эксперимента определили собственную частоту резонатора  $\omega_0$  (нашли в 2.1.3), время поперечной релаксации  $T_2^* = 10$  нс, и отношение  $L_C/L_M \simeq \frac{1}{20}$ .

$$N_0 =$$

## 2.2. Исследование ЭПР в кристалле рубина

**Получение сигналов ЭПР при ориентации оси кристалла параллельно  $H_0$**  Проведя аналогичную процедуру настройки, были получены сигналы ЭПР при величинах полей  $H_0^1 = 922$  Гс и  $H_0^2 = 3219$  Гс (при токах через катушку  $I^1 = 40$  мА и  $I^2 = 145$  мА соответственно). Полю  $H_0^1$  соответствует переход  $3/2 \rightarrow 1/2$ , а полю  $H_0^2$  – переход  $-1/2 \rightarrow 1/2$ .

Теоретические значения полей, при частоте  $\omega = 2\pi \cdot 8.96 \cdot 10^9$

$$H_0^1 = 920 \text{ Гс и } H_0^2 = 3178 \text{ Гс}$$

**Измерение ширины линии поглощения для перехода  $-1/2 \rightarrow 1/2$  в единицах поля  $\delta H$**  Шаг шкалы осциллографа в единицах поля - 43.8 Гс/кл (смещение на 2 клетки соответствует  $\Delta H = 87.5$  Гс). Ширина линии поглощения на половине высоты составляет

$$\delta H = 43.8 \cdot 1.2 = 52.6 \text{ Гс}$$

**Определение по ширине линии поглощения величину  $T_2$**  Определим ширину линии поглощения для перехода  $-1/2 \rightarrow 1/2$  в единицах частоты:

$$\delta\omega = 0.93 \cdot 10^9 \frac{\text{рад}}{\text{с}}$$

Время поперечной релаксации тогда равно

$$T_2^* = \frac{2}{\delta\omega} = 2.2 \text{ нс.}$$

**Измерение отношения интенсивностей наблюдаемых сигналов ЭПР** Отношение интенсивностей переходов  $3/2 \rightarrow 1/2$  и  $-1/2 \rightarrow 1/2$ . Для перехода  $3/2 \rightarrow 1/2$  интенсивность составляет 4.2 клетки. Для перехода  $-1/2 \rightarrow 1/2$  - 2.2 клетки. Тогда их отношение

$$\frac{I_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}}{I_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}} = 1.9$$

**Определение числа парамагнитных частиц в рубине** Действуя аналогично случаю с дифенилом, используем формулу (5).

$$N_0 = \frac{3KT}{8\pi Q\mu^2\omega_0 T_2^*} \cdot \frac{L_C}{L_M} \cdot \frac{P_M}{P_n} \cdot \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}},$$

где  $T_2^*$  - время поперечной релаксации,  $K$  - постоянная Больцмана,  $\mu$  - магнитная проницаемость рубина,  $\omega_0 \simeq 10^9$  Гц.

$$Q = 5000, \quad \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} \simeq 30, \quad \frac{P_M}{P_n} = 1$$

Из эксперимента было получено, что  $\frac{L_C}{L_M} \simeq \frac{1}{200}$ . Тогда

$$N_0 =$$