

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 ± 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 μ индуктивность резонатора будет

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

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

где χ – 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 Γ , 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 α – 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 χ' , либо χ'' . При разности $\Delta L = L_2 - L_1$, кратной $\frac{\lambda}{4}$, ток детектора будет пропорционален χ'' , а при дополнительном сдвиге на $\frac{\lambda}{8}$ – пропорционален кривой χ' .

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 η 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 χ'' 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).

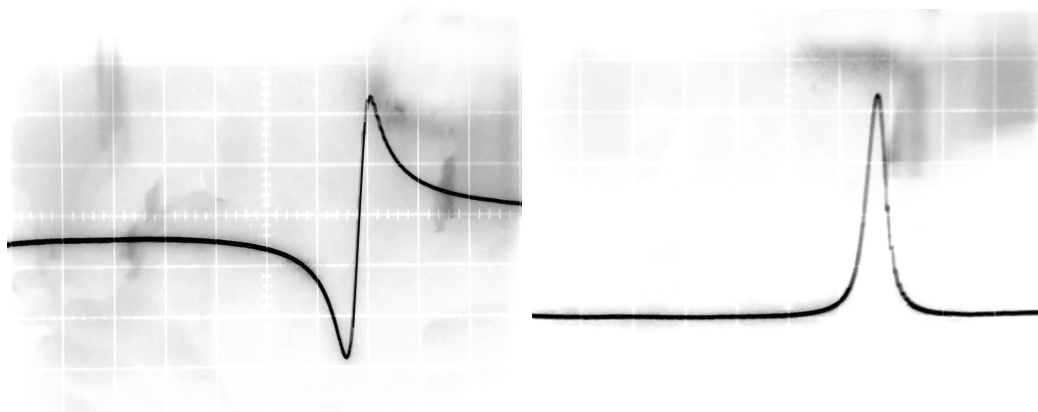


Рис. 1: Кривая χ' (а), кривая χ'' (б)

Для получения кривых χ' и χ'' , 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 χ'' 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 в единицах 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, μ – магнитный момент дифенила. Спиновый магнитный момент можно найти следующим образом:

$$\mu = g\beta_b \cdot s,$$

где $s = 1/2$ – спин электрона. Таким образом, для дифенила $\mu = \beta_b$. 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 ω_0 (нашли в 2.1.3), время поперечной релаксации $T_2^* = 10$ нс, и отношение $L_C/L_M \simeq \frac{1}{20}$.

$$N_0 = \frac{3 \cdot [1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}] \cdot [300 \text{ К}^{-1}]}{8\pi \cdot 5000 \cdot [8.6 \cdot 10^{-41} \text{ эрг}^2 \text{ Гс}^{-2}] \cdot [2\pi \cdot 8.9 \cdot 10^9 \text{ Гц}] \cdot [10 \cdot 10^{-9} \text{ с}]} \cdot \frac{1 \text{ В}}{20 \text{ В}} \cdot 30 = 1.03 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{см}^3}.$$

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 δH 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, μ – магнитный момент 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

$$N_0 = \frac{3 \cdot [1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1} \cdot [300 \text{ K}^{-1}]]}{8\pi \cdot 5000 \cdot [8.6 \cdot 10^{-41} \text{ эрг}^2 \text{ Гс}^{-2}] \cdot [2\pi \cdot 8.9 \cdot 10^9 \text{ Гц}] \cdot [2 \cdot 10^{-9} \text{ с}]} \frac{1 \text{ В}}{200 \text{ В}} \cdot 30 = 1.01 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{см}^3}.$$

Заключение

В данной работе проводилось исследование спектров поглощения ЭПР двух твердотельных структур: свободного радикала дифенила и парамагнитного кристаллического вещества – рубина. Были найдены частоты переходов, а также оценено число парамагнитных частиц.