

## Лабораторная работа 6

### Исследование примесных центров с помощью электронного парамагнитного резонанса

**Цель работы:** ознакомление с методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), изучение работы ЭПР - радиоспектрометра, получение спектров ЭПР исследуемых веществ, практическое закрепление вопросов квантовой механики, связанных с квантованием углового момента и спина

**Используемое оборудование:** радиоспектрометр РЭ-1306, измеритель магнитной индукции Ш1-1, частотомер ЧЗ-54, двухкоординатный самописец, рабочие образцы

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) - это явление резонансного поглощения радиоволн (СВЧ - излучения) электронным парамагнетиком, находящимся во внешнем магнитном поле.

#### 1. Квантование углового момента (момента количества движения)

При переходе от классической механики к квантовой вектору момента количества движения ставится в соответствие два оператора углового момента - один из которых задает направление (проекция углового момента на ось  $z$  -  $\hat{J}_z$ ), а другой абсолютную величину углового момента (квадрат углового момента  $\hat{J}^2$ ), при этом собственные значения для этих операторов принимают дискретные величины.

Проекция углового момента может принимать одно из значений, кратных  $\hbar = h/2\pi$ :

$J\hbar, (J-1)\hbar, \dots, -(J-1)\hbar, -J\hbar$ . При этом длина вектора углового момента, которая может быть измерена одновременно с его проекцией, имеет значение  $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ , т.е. всегда превосходит величину максимально допустимой проекции. Другими словами угловой момент никогда не может быть направлен полностью вдоль оси  $z$ .

#### 2. Соотношение между магнитными и угловыми моментами, g-фактор

Величина момента количества движения  $\mathbf{J}$  для электрона, движущегося по орбите (Рис.1) равна произведению массы электрона  $m$  на скорость  $\mathbf{v}$  и на радиус  $r$ .

$$J = mvr$$

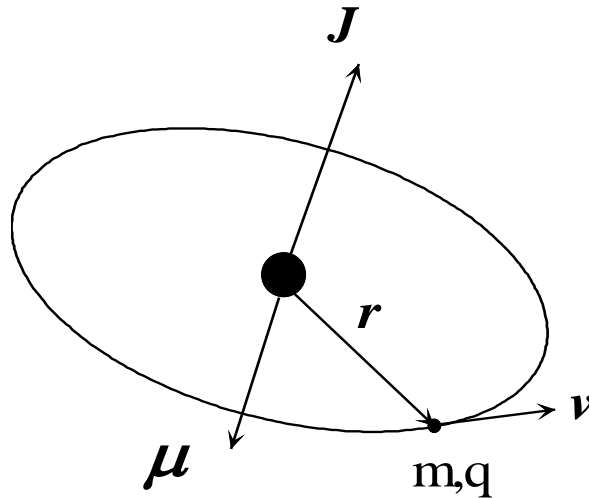


Рис.1. Круговая орбита вращения электрона вокруг ядра

Хотя эта формула и нерелятивистская, но для атома она должна быть достаточно хороша, ибо у захваченного на орбиту электрона отношение  $v/c$  равно по порядку величины  $e^2 / \hbar c = 1/137$ , или около 1 %.

Если электрон движется по круговой орбите, то магнитный момент  $\mu$ , который он создает, согласно магнитостатике, равен просто произведению тока на площадь. Ток равен положительному заряду, проходящему в единицу времени через любую точку на орбите, т.е. произведению заряда  $q$  на частоту вращения. А частота равна скорости, поделенной на периметр орбиты, так что

$$I = q \frac{v}{2\pi r}$$

Так как площадь равна  $\pi r^2$ , то магнитный момент будет равен

$$\mu = I \cdot \pi r^2 = \frac{qvr}{2} = \frac{q}{2m} J = -\frac{e}{2m} J$$

Магнитный момент тоже направлен перпендикулярно плоскости орбиты. И в случае электрона наблюдается противоположное направление для  $\mu$  и  $J$  (Рис.1). Кроме орбитального движения с моментом количества движения

$L$ , электрон совершает еще вращение вокруг собственной оси, и в результате этого вращения у него возникает момент количества движения ( $S$  - спин) и магнитный момент  $\mu$ , однако по чисто квантомеханическим причинам отношение  $\mu$  к  $J$  (для собственного вращения - спин электрона -  $S$ ) в два раза больше, чем для орбитального движения крутящегося электрона. В общем случае для магнитного момента электрона имеем

$$\mu = -g \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) J = -g\mu_b J,$$

где  $\mu_b$  - электронный магнетон Бора, при этом, если  $J=S$  (спин электрона)  $g=2$ , при  $J=L$  (орбитальное вращение)  $g=1$ .

В том случае, когда момент количества движения для орбитального вращения и спин электрона отличны от нуля  $g$  - фактор принимает промежуточное значение между 1 и 2 и определяется формулой Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

где  $J$  - полный момент количества движения.

### 3. Энергия магнитного диполя в магнитном поле

Атомные магнитики, помещенные во внешнее магнитное поле, приобретают дополнительную магнитную энергию, которая зависит от компонента их магнитного момента в направлении поля. В общем случае энергия магнитного диполя в магнитном поле определяется выражением вида:

$$U = -\mu \cdot B$$

Выбирая ось  $z$  вдоль направления магнитного поля  $B$ , получаем

$$U = -\mu_z \cdot B$$

Используя выражение для магнитного диполя находим

$$U = -g \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) J_z \cdot B = -g\mu_b J_z \cdot B$$

Согласно квантовой механики, величина  $J_z$  может принимать только дискретные значения  $j, j-1, \dots, -j$ , поэтому изменения энергии в магнитном поле будет выглядеть в виде, показанном на Рис.2.

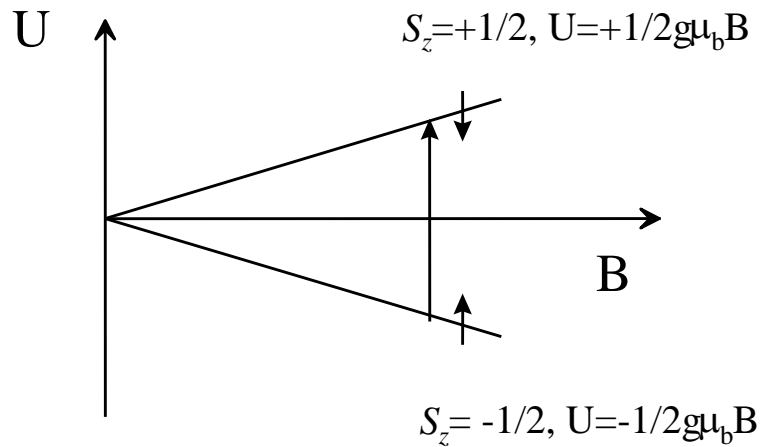


Рис.2. Схема энергетических уровней для простейшей системы, в которой может наблюдаться ЭПР поглощение (стрелками указаны направления магнитного дипольного момента).

#### 4. Природа сверхтонкого (СТ) взаимодействия

Если бы электрон взаимодействовал только с внешним магнитным полем, то все спектры ЭПР состояли бы из одной линии. Существуют, однако, другие типы взаимодействий, благодаря которым могут получаться спектры с большим числом линий. Одним из таких дополнительных взаимодействий является взаимодействие магнитного момента электрона с расположенными поблизости ядрами (сверхтонкое взаимодействие).

Некоторые ядра обладают собственным спиновым моментом  $I$  отличным от нуля, с которым, как и в случае электрона, связан магнитный момент. Следовательно такие ядра создают вокруг себя дополнительное внутреннее магнитное поле, в котором находится электрон. Величина такого магнитного поля пропорциональна проекции ядерного спина  $I_z$ , а энергия взаимодействия пропорциональна произведению  $S_z I_z$ . На Рис.3 показаны энергетические уровни системы с  $S=1/2$  и  $I=1$  (атом дейтерия).

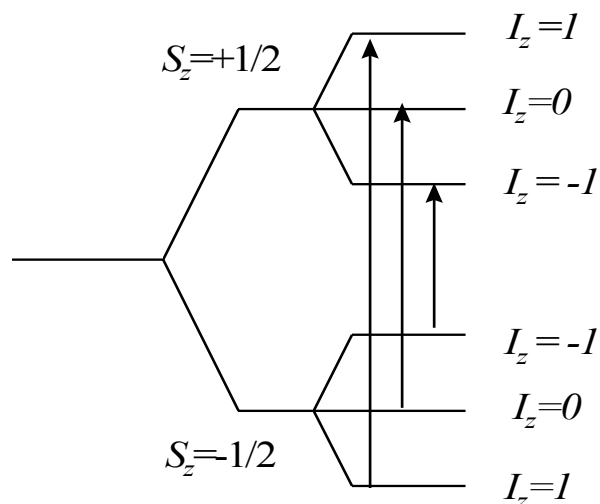


Рис. 3. Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома дейтерия в постоянном магнитном поле.

### 5. Устройство ЭПР Спектрометра

Экспериментально подобрать условия парамагнитного резонанса можно двумя способами, поместив образец в постоянное магнитное поле  $H_0$ , можно затем постепенно изменять частоту электромагнитного излучения. По достижении резонансной частоты образец начнет поглощать энергию. Именно так были устроены самые первые спектрометры ЭПР. Однако изменять частоту микроволнового излучения в широком диапазоне весьма непросто. Поэтому в дальнейшем стали использовать другой, технически гораздо более простой и удобный способ, когда при постоянном значении частоты  $\nu$  переменного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь тем самым выполнения условия резонанса  $h\nu = g\mu_b H_R$ .

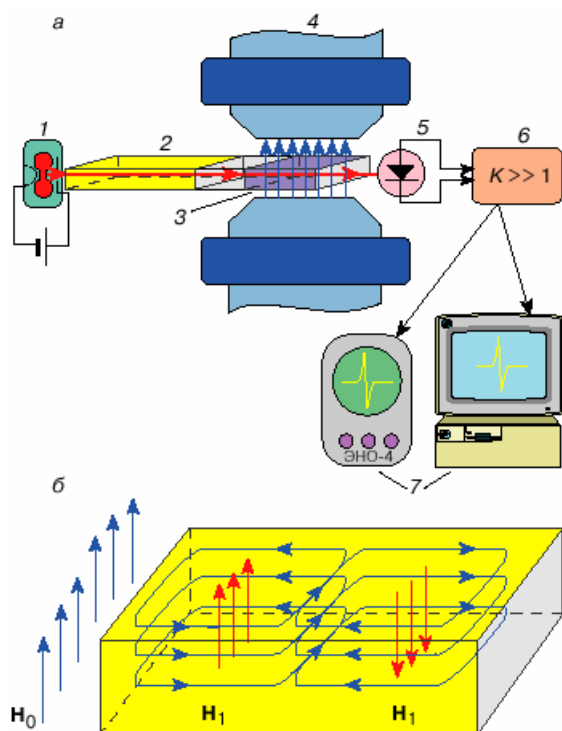


Схема простейшей установки для регистрации ЭПР представлена на рисунке 4. Спектрометры ЭПР включают в себя в качестве обязательных элементов следующие устройства.

1. Генератор электромагнитного излучения (обычно для этой цели используют устройства, называемые клистроны). В современных спектрометрах ЭПР чаще всего используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ( $\lambda \approx 3\text{ см}$ ), которое соответствует частоте  $\nu \approx 10^{10}\text{ Гц}$ .

2. Волноводы - полые металлические трубы, имеющие в сечении прямоугольную форму. Волноводы предназначены для передачи электромагнитного СВЧ - излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ.

3. Объемные резонаторы, внутри которых концентрируется энергия электромагнитного излучения. Схема расположения силовых линий магнитного и электрического полей в резонаторе показана на рисунке. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается исследуемый образец.

4. Электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для создания сильных магнитных полей ( $H_0 \gg 50\text{ кГс}$ ), которые необходимы для создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения СВЧ ( $\lambda \approx 2\text{ мм}$ ), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом.

5. Детектор электромагнитного излучения.

6. Электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором.

7. Регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.

## Необходимые формулы

1. Магнитное поле  $H$  (Гс) и резонансная частота протона  $\nu_p$  (МГц)

$$\nu_p = 4,257708 \cdot 10^{-3} H$$

$$H = 234,868 \cdot \nu_p$$

2. Сверхтонкое взаимодействие и сверхтонкое расщепление

$$A(\text{МГц}) = 2,80247 \left( \frac{g}{g_e} \right) A(\text{МГц})$$

$$A(\text{МГц}) = 0,356828 \left( \frac{g_e}{g} \right) A(\text{МГц})$$

3. Расчет  $g$  – фактора

$$g = \frac{h\nu_{el}}{\mu_e H} = 0,714484 \frac{\nu_{el}(\text{МГц})}{H(\text{Гс})},$$

где  $\nu_{el}(\text{МГц})$  резонансная частота электрона

4.  $g$  – фактор свободного электрона

$$g = 2,0023192778 \pm 0,0000000062$$

## Таблица

Ядерные спины, распространенность изотопов, гиромагнитные отношения и константы СТВ для некоторых магнитных ядер

Ядро	Спин	Природное содержание, %	Гиромагнитное отношение <sup>a)</sup> , рад/Гс ( $\times 10^{-4}$ )	Константа анизотропного СТВ (В) <sup>b)</sup> , МГц	Константа изотропного СТВ ( $A_0$ ) <sup>b)</sup> , МГц
<sup>1</sup> H	1/2	99,985	2,67510	-	1420
<sup>2</sup> H	1	0,015	0,41064	-	218
<sup>6</sup> Li	1	7,42	0,39366	-	152*
<sup>7</sup> Li	3/2	92,58	1,03964	-	402*(расч.291)
<sup>9</sup> Be	3/2	100	-0,37594	-	-358
<sup>10</sup> B	3	19,58	0,28748	17,8	672
<sup>11</sup> B	3/2	80,42	0,85828	53,1	2020

<sup>13</sup> C	1/2	1,108	0,67263	90,8	3110
<sup>14</sup> N	1	99,63	0,19324	47,8	1540
<sup>15</sup> N	1/2	0,37	-0,27107	-67,1	-2160
<sup>17</sup> O	5/2	0,037	-0,36266	-144	-4628
<sup>19</sup> F	1/2	100	2,51665	1515	47910
<sup>23</sup> Na	3/2	100	0,70760	-	886
<sup>25</sup> Mg	5/2	10,13	-0,16370	-	-
<sup>27</sup> Al	5/2	100	0,69706	59	2746
<sup>29</sup> Si	1/2	4,70	-0,53141	-86,6	-3381
<sup>31</sup> P	1/2	100	1,08290	287	10178
<sup>33</sup> S	3/2	0,76	0,20517	78	2715
<sup>35</sup> Cl	3/2	75,53	0,26212	137	4664
<sup>37</sup> Cl	3/2	24,47	0,21818	117	3880
<sup>39</sup> K	3/2	93,10	0,12484	-	231*
<sup>43</sup> Ca	7/2	0,143	-0,17999	-	—
<sup>45</sup> Sc	7/2	100	0,64989	-	1833
<sup>47</sup> Ti	5/2	7,28	-0,15079	-	-492
<sup>49</sup> Ti	7/2	5,51	-0,15083	-	-492
<sup>51</sup> V	7/2	99,76	0,70323	-	2613
<sup>53</sup> Cr	3/2	9,55	-0,15120	-	-630
<sup>55</sup> Mn	5/2	100	0,65080	-	3063
<sup>57</sup> Fe	1/2	2,19	0,08644	-	450
<sup>59</sup> Co	7/2	100	0,63171	-	3666
<sup>61</sup> Ni	3/2	1,19	-0,23905	-	1512
<sup>63</sup> Cu	3/2	69,09	0,70904	-	4952
<sup>65</sup> Cu	3/2	30,91	0,75958	-	5305
<sup>67</sup> Zn	5/2	4,11	0,16731	-	1251
<sup>75</sup> As	3/2	100	0,45816	255	9582
<sup>77</sup> Se	1/2	7,58	0,51008	376	13468
<sup>79</sup> Br	3/2	50,54	0,67021	646	21738
<sup>81</sup> Br	3/2	49,46	0,72245	696	23432
<sup>83</sup> Kr	9/2	11,55	-0,10293	-	-
<sup>85</sup> Rb	5/2	72,15	0,25829	-	1012*
<sup>87</sup> Rb	3/2	27,85	0,87533	-	3417*
<sup>95</sup> Mo	5/2	15,72	0,17428	-	-3528
<sup>97</sup> Mo	5/2	9,46	-0,17796	-	-3601
<sup>107</sup> Ag	1/2	51,82	-0,10825	-	-3520
<sup>109</sup> Ag	1/2	48,18	-0,12445	-	-4044
<sup>127</sup> I	5/2	100	0,53522	-	-
<sup>129</sup> Xe	1/2	26,44	-0,73995	33030	1052
<sup>131</sup> Xe	3/2	21,18	0,21935	-	-
<sup>133</sup> Cs	7/2	100	0,35089	-	2298*



<sup>207</sup> Pb	1/2	22,6	0,55968	-	-
-------------------	-----	------	---------	---	---

а) Магнитный момент (эрг/Гс) можно получить из гиромагнитного отношения по формуле

$$\mu_N = \hbar I \gamma_N$$

в) Константы анизотропного СТВ получены по формуле

$$B = \frac{2}{3} h^{-1} g_N \mu_{Nb} g \mu_b \langle r^{-3} \rangle$$

где  $\langle r^{-3} \rangle$  вычислено методом самосогласованного поля с учетом валентных р- электронов. Константы СТВ выбраны таким образом, чтобы, главные значения тензора с нулевым следом были равны указанному в таблице числу, умноженному на -1, - 1 и +2.

**в) Константы изотропного СТВ получены по формуле**

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} h^{-1} g_N \mu_{Nb} g \mu_b |\psi_S(0)|^2,$$

где  $\psi_S(0)$  - значение волновой функции S, рассчитанное методом самосогласованного поля, в точке ядра нейтрального атома. Звездочками отмечены экспериментальные значения, полученные методом атомных пучков.

### Порядок выполнения работы

1. Знакомство с основными принципами электронного парамагнитного резонанса

-Квантование углового момента

-Соотношение между магнитными и угловыми моментами, g-фактор

-Энергия магнитного диполя в магнитном поле

-Природа сверхтонкого (СТ) взаимодействия

2. Устройство типичного ЭПР спектрометра (использовать предлагаемую литературу [1] Глава 2, [2])

3. Практическое выполнение лабораторной работы

- Измерение спектров ЭПР с помощью радиоспектрометра РЭ -1306
- Измерение напряженности магнитного поля с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-1
- Измерение частоты СВЧ излучения с помощью частотомера ЧЗ-54

#### 4. Обработка спектров ЭПР

- определение  $g$  – фактора (оценка электронного состояния примеси – спин ( $S$ ), орбитальный момент ( $L$ ))
- определение ядерного спина примеси ( $I$ ), используя параметры СТ взаимодействия
- определение природы примеси, используя таблицу ядерных спинов стабильных изотопов и их распространенность в природе (таблица приведена в конце пособия).

5. Составление отчета, включающего краткое введение в теорию ЭПР, краткое описание экспериментальной установки и ее блок-схемы, измеренные спектры ЭПР, схему переходов ЭПР, анализ природы примеси.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое момент количества движения материальной точки?
2. Что такое магнитный дипольный момент из курса магнитостатики?
3. Что называется тонкой структурой?
4. Что называется сверхтонкой структурой?
5. Как связаны магнитный дипольный и механический моменты электрона?
6. Что такое спин и как он квантуется?
7. Что такое орбитальный момент и как он квантуется?
8. Что такое  $g$ -фактор?
9. Какой спин у электрона, протона и нейтрона?
10. Что такое диполь-дипольное взаимодействие?

### **Рекомендуемая литература**

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР, М, "Мир", 1975
2. Радиоспектрометр РЭ 1306. Руководство по эксплуатации.

