МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Департамент молекулярной и биологической физики

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Методические указания
к лабораторной работе

Составители: *Е.Н. Кукаев*
А.Ю. Куксин
А.О. Тишкина

МОСКВА
МФТИ
2016

УДК 535.33

Рецензент: доктор химических наук В. А. Лившиц

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.
Методические указания к лабораторной работе / сост. Е. Н. Кукаев, А. Ю. Куксин, А. О. Тишкина – М.: МФТИ, 2016. – 40 с.

Целями данной лабораторной работы являются: исследование сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), измерение скорости спин-спинового обмена в растворах и кристаллах, исследование влияния амплитуды высокочастотной модуляции и уровня диэлектрических потерь на вид спектров ЭПР.

Лабораторная работа выполняется в рамках практикума по курсу «Физические методы исследования» и предназначена для студентов 3 – 4 курсов ФБМФ, ФМХФ и ФОПФ.

© Федеральное государственное автономное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт
(государственный университет)», 2016
Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю., Тишкина А.О., составление, 2016

1. ВВЕДЕНИЕ

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) как метод исследования был разработан Е. К. Завойским с сотрудниками С. А. Альтшулером и Б. М. Козыревым в 1944 г. в Казани. Созданию метода предшествовали открытие спина электрона, открытие эффекта Зеемана, а также длительная работа, направленная на поиск возможности применения полей радиочастотного диапазона для исследования веществ.

Метод электронного парамагнитного резонанса применяется для исследования парамагнитных центров и их окружения в веществе. Методом ЭПР можно определять концентрацию и идентифицировать парамагнитные частицы в любом агрегатном состоянии. Он позволяет детектировать свободные радикалы в количестве до $10^{-10} – 10^{-13}$ М. ЭПР применяется для исследования следующих систем:

– атомы с неспаренными электронами и радикалы;

– молекулы в возбужденном или основном триплетном состоянии (например, триплетным является основное состояние молекул O_2 и NO);

– ионы переходных и редкоземельных металлов (с частично заполненными d и f оболочками);

– некоторые дефекты в кристаллах (на которых происходит захват электрона или дырки);

– электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Для названия этого метода в иностранной литературе наиболее часто применяются следующие аббревиатуры: EPR (Electron Paramagnetic Resonance) и ESR (Electron Spin Resonance).

В химии метод спектроскопии ЭПР широко применяют для определения структур молекул в возбужденных триплетных состояниях и изучения кинетики реакций, идущих с образованием радикалов. В биологии ЭПР используют при исследовании:

- радикалов, возникших в результате повреждающего воздействия ионизирующего излучения на биологические объекты;
- парамагнитных частиц, образовавшихся при фотохимическом окислении хлорофилла;
- ионов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Mn), входящих в состав биологически важных молекул и комплексов.

С помощью нитроксильных радикалов $RN{\rightarrow}O^{\bullet}$, используемых в качестве химических меток, изучают структуру и динамические характеристики макромолекул – белков и различных полимеров.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Атомы и молекулы, имеющие незаполненную электронную оболочку, обладают электронными магнитными моментами $\boldsymbol{\mu}$ даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Для веществ, состоящих из таких частиц, наблюдаются парамагнитные свойства. Во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0$ магнитные дипольные моменты частиц стремятся «выстроиться» вдоль поля, поскольку энергия отдельных диполей определяется скалярным произведением:

$$E = -(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H_0}). \qquad (1)$$

Магнитный момент частицы связан с ее механическим моментом $\mathbf{J}$ гиромагнитным отношением: $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$. Для атомных и молекулярных частиц важно учитывать, что проекции механического и магнитного моментов квантуются:

$$J_z = m_J \hbar, \text{ где } m_J = -J, -J+1, \ldots, J$$

$$\mu_z = \gamma \hbar m_J = -g \beta m_J. \qquad (2)$$

Здесь $\hbar$ – постоянная Планка, $\beta = e\hbar/2mc$ – магнетон Бора, m_J – магнитное квантовое число, а g – фактор спектроскопического расщепления (g-фактор) является безразмерной величиной.

Таким образом, во внешнем магнитном поле уровни энергии парамагнитной частицы расщепляются на дискретные подуровни:

$$E = -(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H_0}) = g \beta H_0 \cdot m_J. \qquad (3)$$

Под действием электромагнитного излучения будут происходить переходы между такими уровнями (рис. 1), если энергия кванта излучения близка к разнице энергий между ними и соблюдается правило отбора по магнитному квантовому числу $\Delta m_J = \pm 1$:

$$h\nu = \Delta E = g \beta H_0. \qquad (4)$$

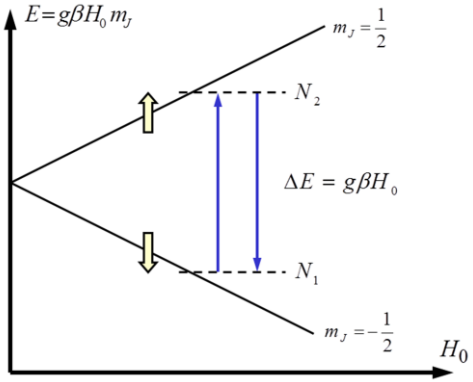


Рис. 1. Энергетические уровни электрона во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}_0$

Поскольку в стационарном состоянии на более низких по энергии уровнях находится несколько больше частиц $N_1 > N_2$, а вероятности переходов $w_{1\to2} = w_{2\to1}$, в итоге будут преобладать переходы снизу вверх $1 \to 2$ (рис. 1), т.е. с поглощением энергии излучения. Такое избирательное поглощение энергии системой парамагнитных частиц при определенном отношении напряженности постоянного магнитного поля к частоте радиоизлучения и получило название *электронного парамагнитного резонанса*.

Регистрация явления ЭПР основывается на определении изменений какого-либо параметра колебательной системы, содержащей парамагнетик, происходящих вследствие парамагнитного поглощения или дисперсии магнитной восприимчивости. Типичная схема состоит в регистрации измерения мощности электромагнитного излучения, проходящей через резонансную полость с образцом (либо отраженной от полости), в зависимости от величины постоянного магнитного поля H_0, которое постепенно меняется (т.е. осуществляется «развертка по полю»).

В большинстве ЭПР спектрометров работают с электромагнитным полем микроволнового (или сверхвысокочастотного – СВЧ) диапазона, а именно с частотами X-диапазона около 9 ГГц. Существуют также приборы, позволяющие наблюдать ЭПР в радиочастотном диапазоне 10^6 – 10^9 Гц, что соответствует меньшим величинам магнитного поля H_0. Именно такими были первые приборы, разработанные Е. К. Завойским.

Каждый магнитный спектрометр СВЧ диапазона состоит из следующих основных частей: 1) *генератор* микроволновых колебаний; 2) *резонатор*, в котором концентрируется СВЧ поле и куда помещают образец; 3) *детектор*, предназначенный для измерения поглощенной образцом энергии; 4) *магнитная система*, создающая постоянное магнитное поле; 5) *усилительные и регистрирующие устройства*. В большинстве случаев добавляется также *устройство для модуляции постоянного магнитного поля*, позволяющее увеличить отношение сигнал/шум.

Традиционными объектами исследования методами ЭПР спектроскопии являются органические свободные радикалы. Одной из наиболее информативных характеристик их ЭПР спектров является *сверхтонкая структура* спектра (СТС). Она определяется взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами, входящими в состав радикала. Поэтому анализ СТС дает информацию о распределении в молекулярном радикале магнитных ядер и о локализации неспаренного электрона в молекуле (спиновая плотность). Далее рассматриваются основные закономерности формирования ЭПР спектров (их структура, интенсивность, форма и ширина линий).

2.1. Классическое рассмотрение ЭПР

Для нахождения механического и магнитного моментов электрона в атоме рассмотрим движение электрона по окружности радиуса r со скоростью **v**. Орбитальное движение заряженной частицы с круговой частотой $\omega = v/r$ образует виток с током $J = -e\omega/2\pi$ площадью $S = \pi r^2$. Из электродинамики известно, что магнитный момент кольцевого тока J равен

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{c} JS\mathbf{n}, \qquad (5)$$

где **n** – единичный вектор нормали к плоскости витка. Магнитный момент можно выразить через механический момент орбитального движения электрона $\mathbf{l} = m\,[\mathbf{rv}] = \boldsymbol{\omega}\, r^2 m$ как:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{c}\frac{e\boldsymbol{\omega}\cdot\pi r^2\cdot m}{2\pi m} = -\frac{e}{2mc}\mathbf{l}. \qquad (6)$$

Здесь m – масса электрона, c – скорость света в вакууме, а заряд электрона $q = -e < 0$.

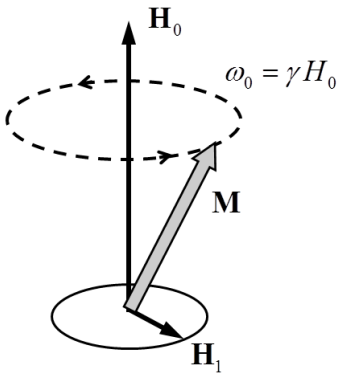


Рис. 2. Магнитный резонанс достигается при совпадении частоты прецессии $\omega_0 = -\gamma H_0$ вектора намагниченности в постоянном магнитном поле H_0 и частоты ω переменного поля H_1

Таким образом, магнитный и механический моменты электрона связаны друг с другом гиромагнитным отношением $\gamma = -e/(2mc)$:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{l}. \qquad (7)$$

Величина $\gamma < 0$ для электрона из-за его отрицательного заряда.

В сумме магнитные моменты отдельных частиц (в единичном объеме вещества) образуют вектор намагниченности парамагнетика $\mathbf{M} = \sum \boldsymbol{\mu}_i$, с которым связан суммарный механический момент $\mathbf{M}/\gamma$. Его поведение во внешнем магнитном поле **H** описывается в классической механике как движение гиромагнитного волчка под действием момента сил $[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]. \qquad (8)$$

Во внешнем постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0$ вектор намагниченности будет прецессировать (рис. 2) вокруг $\mathbf{H}_0$ с ларморовской частотой:

$$\omega_0 = -\gamma H_0. \qquad (9)$$

Наложим дополнительно к $\mathbf{H}_0$ слабое (по сравнению с постоянным) магнитное поле $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$, вращающееся вокруг $\mathbf{H}_0$ с частотой ω. Под действием поля $\mathbf{H}_1$ возникает момент сил, стремящийся повернуть вектор **M**. Если перейти в систему отсчета, вращающуюся вокруг $\mathbf{H}_0$ с частотой ω, где вектор $\mathbf{H}_1$ неподвижен, то станет понятным, что вращательное действие момента сил останется постоянным лишь при совпадении частот

$\omega = \omega_0$. В этом (резонансном) случае будет происходить поворот вектора $\mathbf{M}$ вокруг вектора $\mathbf{H}_1$ с частотой $\omega_1 = -\gamma H_1$. Если же частоты ω_0 и ω заметно отличаются, то вызываемое полем $\mathbf{H}_1$ движение момента $\mathbf{M}$ быстро разойдется по фазе с его прецессией вокруг $\mathbf{H}_0$ и окажется, что момент сил в среднем равен нулю. Таким образом, для того, чтобы произошел поворот вектора намагниченности $\mathbf{M}$, необходимо совпадение частоты прецессии с частотой переменного поля $\mathbf{H}_1$, а также необходимо наличие поля $\mathbf{H}_1$, ортогонального $\mathbf{H}_0$.

На практике обычно используется линейно поляризованное переменное поле $\mathbf{H}_1 \sim \mathbf{H}_{10} \cos \omega t$, которое можно представить в виде суммы двух компонент, вращающихся вокруг $\mathbf{H}_0$ с частотами ω и $-\omega$. Резонансные условия выполняются только для одной из этих компонент.

Энергия E магнитного диполя в магнитном поле выражается через скалярное произведение $E = -(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H_0})$. Таким образом, переориентация вектора намагниченности связана с изменением энергии магнитных моментов в постоянном магнитном поле, что по закону сохранения энергии сопровождается обменом энергией с переменным магнитным полем.

2.2. Квантовомеханическое рассмотрение ЭПР

Уровни энергии электрона, вырожденные по проекции спина, расщепляются на два подуровня. Величина расщепления определяется значением внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$. Возможны переходы с поглощением электромагнитного излучения, если энергия кванта излучения близка к энергии между подуровнями.

В квантовой теории проекция орбитального момента импульса на заданную ось (z) и его квадрат могут принимать лишь дискретные значения (рис. 3):

$$l_z = m_l \hbar, \text{ где } m_l = -l, \dots, l;$$
$$l^2 = l(l+1)\hbar^2, \qquad (10)$$

где m_l и l – магнитное и орбитальное квантовые числа, а постоянная Планка $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Стоит заметить, что проекция всегда меньше абсолютной величины момента импульса: $m_l \leq \sqrt{l(l+1)}$.

Орбитальному движению электрона соответствует магнитный момент, проекцию которого можно выразить через гиромагнитное отношение:

$$\mu_z = \gamma l_z = -\frac{e}{2mc} \cdot \hbar \cdot m_l. \qquad (11)$$

Удобно ввести единицу измерения магнитного момента – магнетон Бора: $\beta = e\hbar/(2mc) = 9.274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс, а также безразмерную величину

гиромагнитного отношения – g-фактор. Проекцию магнитного момента принято писать в виде

$$\mu_z = -g_l \, \beta \, m_l. \qquad (12)$$

Если магнитный момент обусловлен орбитальным движением электрона, то величина g-фактора составляет $g_l = 1$.

Опыт показывает, что для многих парамагнитных частиц значение g-фактора близко к 2. Это связано с тем, что электрон обладает также собственным механическим моментом (спином) и собственным магнитным моментом. Проекции спина и спинового магнитного момента:

$$s_z = m_s \hbar, \text{ где } m_s = -s, \ldots, s$$

$$\mu_z = -g_s \, \beta \, m_s, \qquad (13)$$

где s – спиновое квантовое число электрона, равное $s = 1/2$. Причем чисто спиновый g-фактор свободного электрона $g_s = 2$.

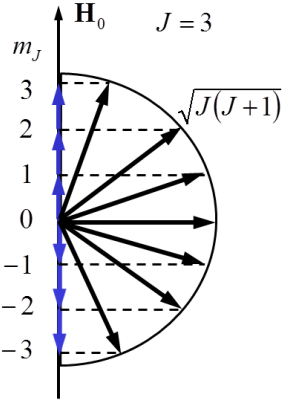


Рис. 3. Квантование момента импульса: при $J = 3$ m_J принимает значения от −3 до 3 с интервалом 1, всего $2J + 1 = 7$ проекций

Если атомная частица содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты складываются, так для связи Рассела-Саундерса: $\boldsymbol{L} = \sum \boldsymbol{l}_i$, $\boldsymbol{S} = \sum \boldsymbol{s}_i$. В этом случае магнитные свойства частицы будут определяться значениями квантовых чисел L и S, которые характеризуют суммарные моменты, обусловленные орбитальным и спиновым движением электронов в частице.

Полный механический момент частицы $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ складывается из ее спинового и орбитального моментов, аналогично формируется и полный магнитный дипольный момент. Поэтому и величина g-фактора будет отличаться от чисто спинового или орбитального значений. В случае g-фактора свободного атома или иона справедлива формула Ланде.

Для неспаренного электрона в молекулярном радикале вклад орбитального момента незначителен, поскольку орбитали фиксированы в системе молекулярных связей сильными электростатическими взаимодействиями. В результате вырождение по проекции орбитального момента между ними полностью снято. Например, для ионов d-элементов расщепление по энергии орбитальных подуровней составляет порядка 1 эВ, что значительно больше βH_0 – характерной энергии диполя в магнитном поле. Таким образом, для большинства радикалов необходимо рассматривать только спиновый момент, в то время как орбитальный практически «заморожен».

Спиновый и орбитальный магнитные моменты электрона взаимодействуют между собой. Спин-орбитальное взаимодействие выступает в качестве возмущения, смешивающего волновые функции основного состояния с волновыми функциями возбужденных орбитальных состояний радикала. Это приводит к отклонению величин g-факторов радикалов от чисто спинового значения g_s:

$$g = g_s\left(1 - \frac{a\lambda_{SL}}{\Delta E}\right), \qquad (14)$$

где ΔE – расщепление между основным и ближайшим по энергии орбитальным состоянием, участвующим в орбитальном движении; a – множитель, который зависит от природы парамагнитного центра и ориентации его по отношению к внешнему магнитному полю. Энергия спин-орбитального взаимодействия $E = \lambda_{SL}(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L})$ может быть охарактеризована некоторым усредненным числовым коэффициентом – константой спин-орбитального взаимодействия: $|\lambda_{SL}| \approx 10^{-5} \div 10^{-2}$ эВ. Отклонение g-фактора от g_s может быть как положительным, так и отрицательным.

В итоге во внешнем магнитном поле появляется орбитальное движение электрона в плоскости, перпендикулярной направлению вектора $\mathbf{H}_0$ (вдоль z): т.е. в более энергетически выгодном состоянии $\langle L_z\rangle \neq 0$. Чем больше ΔE – энергия, разделяющая уровни, участвующие в орбитальном движении, тем более затруднено орбитальное движение, уменьшается вклад орбитального магнитного момента, и величина g меньше отклоняется от g_s. С другой стороны, вклад орбитального движения увеличивается с ростом константы спин-орбитального взаимодействия. Таким образом, по величине g-фактора можно судить о структуре орбиталей исследуемой молекулы.

2.3. Сверхтонкая структура линий спектров ЭПР

До сих пор учитывался магнитный момент только электронной оболочки. В том случае, если ядро атома также обладает магнитным моментом (имеет ненулевой спин), структура линий ЭПР спектра становится более сложной.

При достаточно больших внешних полях ($H_0 > 10 - 100$ Э) энергия взаимодействия магнитного момента электронной оболочки с этим полем будет больше, чем энергия взаимодействия с магнитным моментом ядра. Это приведет к «разрыву» связи ядра и электронной оболочки, т.е. магнитные моменты ядра и электронной оболочки будут ориентироваться во внешнем магнитном поле независимо друг от друга. Приближенно влияние магнитного момента ядра на электрон в этом случае можно интерпретировать как действие дополнительного магнитного поля ΔH, создаваемое ядром, так что локальное магнитное поле равно $H_0 + \Delta H$.

Такое взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к изменению условия резонанса и носит название *сверхтонкого взаимодействия (СТВ)*. Следует отметить, что существует два типа магнитного взаимодействия ядра с электронной оболочкой. Один связан с анизотропным диполь-дипольным взаимодействием; второй – контактный (возникает при перекрытии волновых функций электрона и ядра), и определяется электронной плотностью неспаренного электрона (спиновой плотностью) в месте расположения ядра.

Ориентация магнитных моментов ядер во внешнем магнитном поле также подчиняется правилам квантования, как и ориентация магнитных моментов электронов. Значит, для ядра, имеющего спин I, возможны $2I + 1$ различных ориентаций. Энергии ядер в этих ориентациях будут различаться на величину $g_{\text{яд}}\beta_{\text{яд}}H_0$. Эти различия малы по сравнению с тепловой энергией, поэтому можно считать, что равновесные заселенности уровней, соответствующие различным ориентациям ядер, одинаковы. Тогда электроны различных атомов будут находиться в локальных магнитных полях, создаваемых ядрами, имеющих $2I + 1$ различных значений. Условие резонанса при плавном изменении внешнего магнитного поля будет выполняться для электронов $2I + 1$ раз, т.е. произойдет расщепление линии поглощения.

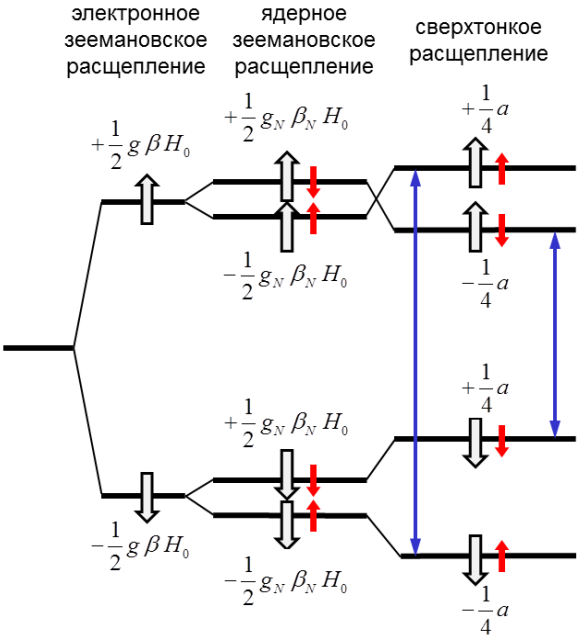


Рис. 4. Образование сверхтонкой структуры спектра ЭПР атома водорода

Так, например, в случае атома водорода ($I = 1/2$) возможны две ориентации спина ядра: сонаправленное и противонаправленное с вектором внешнего магнитного поля. Следовательно, возможно два значения локального поля, в котором может находиться электрон, и в спектре возникают две линии сверхтонкой структуры (рис. 4). Расстояние между ними называют *константой сверхтонкого взаимодействия* (a). Для атома водорода эта константа равна $a_H = 51.2$ Э.

Характерным признаком для расщепления линий в спектре ЭПР под влиянием парамагнитных ядер одиночных атомов является равная интенсивность всех линий. Так, в спектре атома водорода будут две линии одинаковой интенсивности, в спектре атома кобальта (Co^{2+}, $I = 7/2$) – восемь линий одинаковой интенсивности.

В том случае, когда мы имеем дело с многоатомным радикалом с суммарным спином $S = 1/2$, локальное магнитное поле будет определяться суммарным действием нескольких близлежащих магнитных ядер $\{i\}$. Расщепление будет происходить при взаимодействии электрона со всеми магнитными ядрами в молекуле, вероятность нахождения электрона вблизи которых отлична от нуля. Общую энергию системы в этом случае можно записать в виде суммы энергий электрона и ядер во внешнем поле и энергии сверхтонкого взаимодействия (отдельные вклады этих энергий для атома водорода показаны на рис. 4):

$$E = g\beta H_0 \cdot m_S - \sum_i g_i \beta_{\text{яд}} H_0 \cdot m_i + \sum_i g\beta \cdot a_i \cdot m_S m_i. \qquad (15)$$

Правила отбора для переходов, возбуждаемых при ЭПР: $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_i = 0$, что соответствует закону сохранения момента импульса при взаимодействии магнитного дипольного фотона (со спином 1) с электроном.

В качестве примера рассмотрим сверхтонкое расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с протонами в метил-радикале $CH_3^{\bullet}$. Локальное магнитное поле в месте расположения неспаренного электрона будет определяться случайной взаимной ориентацией трех эквивалентных протонов. Всего возможно 8 комбинаций ориентации их моментов относительно внешнего магнитного поля (↑↑↑, ↑↑↓, ↑↓↓, ↑↓↑, ↓↑↓, ↓↑↑, ↓↓↑, ↓↓↓), которые будут определять значения локального магнитного поля (±3/2 Δ*H*, ±1/2 Δ*H*). Следовательно, спектр ЭПР метил-радикала будет состоять из четырёх равноотстоящих друг от друга линий с отношением интенсивностей 1:3:3:1 (в соответствии с числом комбинаций).

В случае, когда протоны не эквивалентны, энергия их взаимодействия с электроном будет различной. Это будет отражаться на величине констант СТВ, а значит, и на расстояниях между линиями в спектре ЭПР. Например, спектр радикала $\dot{C}H_2$–OH представляет собой триплет

дублетов (рис. 5). Образование триплета обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами метиленовой группы H_a и H_b. Дальнейшее расщепление каждой из линий триплета в дублет происходит вследствие взаимодействия электрона с протоном гидроксильной группы H_c. Константа СТВ неспаренного электрона с некоторым ядром в молекуле пропорциональна электронной плотности на данном ядре. Вследствие того, что протон гидроксильной группы расположен на большем расстоянии от неспаренного электрона, их взаимодействие и, следовательно, константа СТВ меньше, чем константа СТВ электрона с протонами метиленовой группы, поэтому расстояния между линиями дублета меньше расстояний между линиями триплета. Таким образом, по величине сверхтонкого расщепления можно судить о числе и взаимном расположении магнитных ядер, окружающих неспаренный электрон, и о локализации этого электрона.

2.4. Уширение линий и релаксационные процессы

Ширина линии поглощения $\delta\omega$ и ширина уровня энергии δE связаны со временем жизни частицы на определенном уровне энергии τ соотношением неопределенностей:

$$\delta\omega \cdot \tau \sim 1 \quad \text{или} \quad \delta E \cdot \tau \sim \hbar. \tag{16}$$

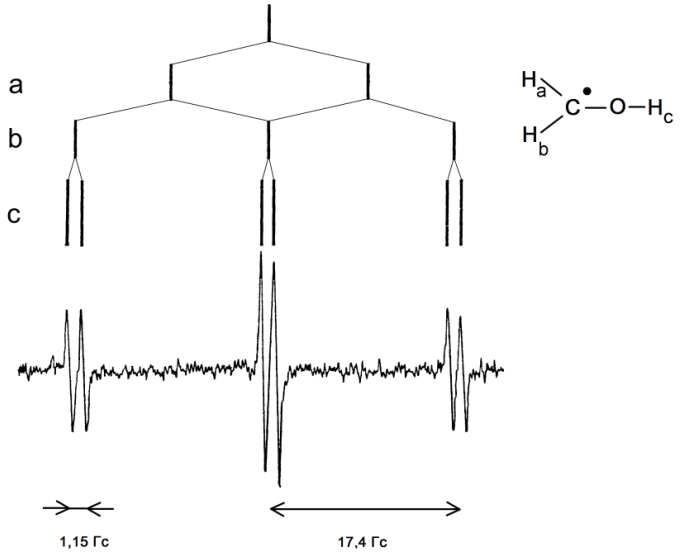


Рис. 5. ЭПР спектр раствора радикала $\dot{C}H_2$–OH в метаноле, его химическая формула и структура образования ЭПР спектра

Время жизни τ определяется релаксационными процессами, происходящими при взаимодействии спинов друг с другом и с другими степенями свободы системы (с так называемой *решеткой*, вне зависимости от наличия реальной кристаллической решетки).

Существуют два типа релаксационных процессов. Во-первых, это *продольная релаксация*, то есть *релаксация продольной намагниченности* образца к ее равновесному значению вдоль внешнего постоянного магнитного поля: $M_z \to M_0$. Энергия спиновой системы $E = -(\mathbf{M}, \mathbf{H}_0) = -M_z H_{0z}$ при этом изменяется: передается в решетку (окружению) либо наоборот. Поэтому такую релаксацию называют также *спин-решеточной*. Скорость релаксации характеризуют *временем продольной релаксации* T_1, за которое продольная компонента намагниченности спиновой системы изменяется в *e* раз.

Второй тип релаксационных процессов – *поперечная релаксация*, приводящая к обнулению поперечных компонент вектора намагниченности образца M_x, $M_y \to 0$. В отличие от продольной релаксации, в ходе поперечной релаксации энергия спиновой системы не изменяется, поскольку энергия системы спинов не зависит от величины поперечной компоненты вектора намагниченности. В процессе поперечной релаксации происходит расфазировка прецессии магнитных моментов, находящихся в различных частях образа. Такая разориентация магнитных моментов обусловлена как различием частот прецессии векторов намагниченности в неоднородном магнитном поле, так и *спин-спиновой релаксацией*, при которой взаимодействие двух частиц приводит к изменению спиновых состояний каждой из них (например, обмен спинами). Характерное время, необходимое для данного типа релаксации вектора намагниченности, называют *временем поперечной релаксации* T_2. Поскольку взаимодействие спинов с решеткой также приводит к расфазировке прецессии магнитных моментов, оно также вносит вклад в процесс поперечной релаксации, наравне со спин-спиновой:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_{ss}} > \frac{1}{T_1}. \qquad (17)$$

Таким образом, время T_2 меньше либо равно T_1. Оно ограничивает время жизни спинового состояния и определяет ширину резонансных линий $\delta\omega$. Выражая ширину линии в единицах магнитного поля, получим следующее соотношение:

$$\delta H\ [\text{Э}] = \frac{\delta\omega}{\gamma} = \frac{1}{\gamma T_2} \approx 5 \cdot 10^{-8} \frac{1}{T_2\ [c]}. \qquad (18)$$

В случае спинового магнитного момента величина $\gamma \approx 17.6 \cdot 10^6$ 1/(Э·с). Так например, для $T_2 \approx 10^{-10}$ с ширина линии будет $\delta H \approx 500$ Э (такие значения времен релаксации характерны для парамагнитных солей

элементов группы железа). Для свободных радикалов в органических твердых телах обычно $T_2 \approx 10^{-7}$ с и, следовательно, $\delta H \approx 1$ Э.

Времена релаксации и связанная с ними ширина линий поглощения могут изменяться при изменении параметров изучаемой системы. Так, снижение температуры приводит к уменьшению интенсивности взаимного движения магнитных частиц. Следовательно, уровень флуктуаций локального магнитного поля (на соответствующих частотах) также уменьшается, что и ведет к уменьшению вероятности спонтанного «переворота спина», т.е. к увеличению времени продольной релаксации T_1. В парамагнитных ионах T_1 имеет порядок $10^{-7} \div 10^{-9}$ с и определяет основной канал релаксации, обуславливающий появление очень широких линий. Использование гелиевых температур в таком случае позволяет наблюдать спектры ЭПР за счет увеличения T_1. В органических радикалах T_1 достигает порядка секунд. Поэтому главный вклад в ширину линии вносят уже релаксационные процессы, связанные со спин-спиновым взаимодействием и определяемые временем T_2. Уширение линий за счет спин-спинового взаимодействия может быть уменьшено путем уменьшения концентрации парамагнитных частиц.

При столкновении двух парамагнитных частиц в растворе электронные оболочки неспаренных электронов могут перекрываться, что приведет к их обменному взаимодействию. В результате частица 1 может перейти в исходное спиновое состояние частицы 2, при этом частица 2 – наоборот, в состояние частицы 1. Скорость спинового обмена $1/\tau_e$ [1/с] пропорциональна частоте двойных соударений, т.е. пропорциональна концентрации C [моль/л] парамагнитных частиц в растворе:

$$\frac{1}{\tau_e} = K_e \cdot C, \qquad (19)$$

где K_e – константа спинового обмена.

В результате обмена спин электрона может оказаться в другом магнитном окружении: например, вблизи ядра с другой проекцией ядерного спина. В результате этого часть времени электрон проводит в одном магнитном окружении, а часть – в другом, что в спектре соответствует различным линиям сверхтонкой структуры (рис. 6).

Пусть $\Delta\omega_0$ – разница резонансных частот при различном магнитном окружении в отсутствие спинового обмена. В случае *медленного обмена*, при $1/\tau_e \ll \Delta\omega_0$, расщепление линии на отдельные компоненты сохранится (рис. 6 А, Б), но при этом сократится время пребывания электрона τ_e в состоянии с тем или иным магнитным окружением. В соответствии с соотношением неопределенности это приведет к уширению каждой из компонент расщепленной линии:

$$\delta H_e = \frac{1}{\gamma\tau_e} = K_e \cdot C \cdot \frac{1}{\gamma}. \qquad (20)$$

При возрастании скорости спинового обмена $1/\tau_e >> \Delta\omega_0$ время жизни частицы τ_e в каждом магнитном окружении уменьшается настолько, что разбег по фазе прецессии магнитного момента в разных окружениях, набираемый за это время, оказывается небольшим $\delta\varphi = \Delta\omega_0 \cdot \tau_e \ll 1$. Для каждой частицы часть времени прецессия идет быстрее, часть времени – медленнее, причем при смене магнитного окружения фаза меняется непрерывно. В итоге получается, что прецессия магнитного момента идет на некоторой средней частоте. На длительных интервалах времени такой стохастический процесс изменения фазы прецессии можно представить как броуновское движение: $(\Delta\varphi)^2 = n(\delta\varphi)^2$ – за время $n\tau_e$. Время релаксации T_2 оценим как время, когда среднеквадратичное изменение фазы оказывается порядка 1 рад: $1 \sim (\Delta\varphi)^2 = n(\Delta\omega_0 \cdot \tau_e)^2$. Отсюда получаем: $1/T_2 = 1/(n \cdot \tau_e) = \tau_e(\Delta\omega_0)^2$, а ширина резонансной линии $\Delta\omega = 1/T_2 = \tau_e(\Delta\omega_0)^2$ уменьшается при уменьшении τ_e.

При столь *быстром обмене*, чем выше скорость обмена, тем лучше усредняется локальное магнитное поле, в котором находится электронный спин. В спектре при этом наблюдается только одна линия резонанса – на средней частоте (рис. 6В), т.к. электронный спин, фактически, находится в усредненном магнитном поле. Поэтому резонансные линии в спектре становятся более узкими. Это явление получило название *обменное сужение*. Аналогичные явления можно наблюдать и для ЭПР спектров кристаллов, где расстояния между парамагнитными частицами малы. В результате возможно сильное обменное взаимодействие между неспаренными электронами соседних частиц, волновые функции которых перекрываются.

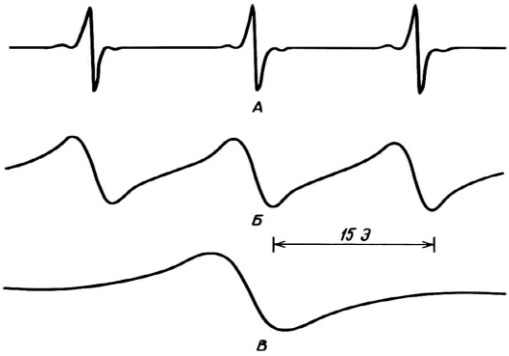


Рис. 6. ЭПР спектр растворов радикала $[(CH_3)_3C]_2NO$ в случае медленного (А, Б) и быстрого (В) спинового обмена. Концентрации радикала: А – 10^{-4} М; Б – 10^{-2} М; В – 10^{-1} М

2.5. Скорость поглощения энергии при ЭПР

Одним из важных применений метода ЭПР является определение числа парамагнитных частиц в образце по величине поглощаемой при резонансе мощности электромагнитной энергии. Вычислим скорость поглощения энергии системой, содержащей N парамагнитных частиц со спином $S = 1/2$. Энергетические уровни такого радикала в магнитном поле расщепляются на два подуровня, отстоящих друг от друга на $\Delta E = g\beta H$. Пусть N_1 и N_2 – число частиц на каждом подуровне, причем $N_1 + N_2 = N$. Заселённости уровней в равновесном состоянии определяются распределением Больцмана:

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \qquad (21)$$

При $T \sim 300$ К и $H \sim 3000$ Э будет выполняться $\Delta E/kT \sim 10^{-3} << 1$. Тогда приближенно получим: $N_{20}/N_{10} \approx 1 - \Delta E/kT$.

Под действием радиочастотного магнитного поля возникают *вынужденные (индуцированные) переходы* между уровнями с разным спином. Вероятности таких переходов (в единицу времени) сверху вниз и снизу вверх одинаковы $w_{2-1} = w_{1-2} = w$, кроме того они пропорциональны квадрату напряженности переменного магнитного поля H_1, то есть $w = \kappa H_1^2$. Изменение во времени разности заселенности уровней $n(t) = N_1 - N_2$ определяется как суммарной скоростью вынужденных переходов, так и релаксационными безызлучательными процессами, при которых разность заселенностей стремится к своему равновесному значению $n \to n_0 = N_{10} - N_{20}$:

$$\frac{dn}{dt} = -2wn - \frac{n-n_0}{T_1}. \qquad (21)$$

Так как при изменении разности заселенностей уровней происходит изменение энергии системы спинов, то скорость релаксационных процессов характеризуется временем продольной релаксации T_1. Разность заселенностей в стационарном состоянии, когда $dn/dt = 0$, несколько отличается от равновесной: $n = n_0/(1 + 2wT_1)$.

В результате получим выражение для энергии, поглощаемой в единицу времени при парамагнитном резонансе, в стационарных условиях:

$$P = \Delta E \cdot n \cdot w = \frac{w}{1+2wT_1} \cdot \frac{(\Delta E)^2}{kT} \cdot N. \qquad (22)$$

Таким образом, для увеличения сигнала можно увеличивать интенсивность электромагнитного излучения $I \sim w \sim H_1^2$. Однако при сильной накачке, т.е. при повышении интенсивности до уровня, при котором скорость индуцированных переходов соизмерима со скоростью спонтанных релаксационных переходов, будет наблюдаться *насыщение*: прирост сигнала поглощения с увеличением H_1^2 замедлится.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

3.1. Основные компоненты спектрометра ЭПР

Основными компонентами любого спектрометра ЭПР в микроволновом диапазоне являются:

– постоянный магнит (или магнитная система);

– генератор СВЧ излучения;

– резонатор с местом для введения образца;

– детектор СВЧ излучения;

– усилители сигнала;

– большинство ЭПР-спектрометров оборудованы также системой высокочастотной (ВЧ) модуляции сигнала.

На практике большинство спектрометров ЭПР работают либо на частоте 9 ГГц, соответствующей длине волны 3.2 см (X-диапазон) и полю $H_0 \sim 3000$ Э (при $g = 2$ – как у свободного электрона), либо на частоте 36 ГГц, соответствующей длине волны 8 мм (Q-диапазон). Использование этих СВЧ диапазонов связано с тем, что они применяются в радиолокации и соответствующая микроволновая техника (СВЧ-резонаторы, волноводы и т.п.) хорошо разработана.

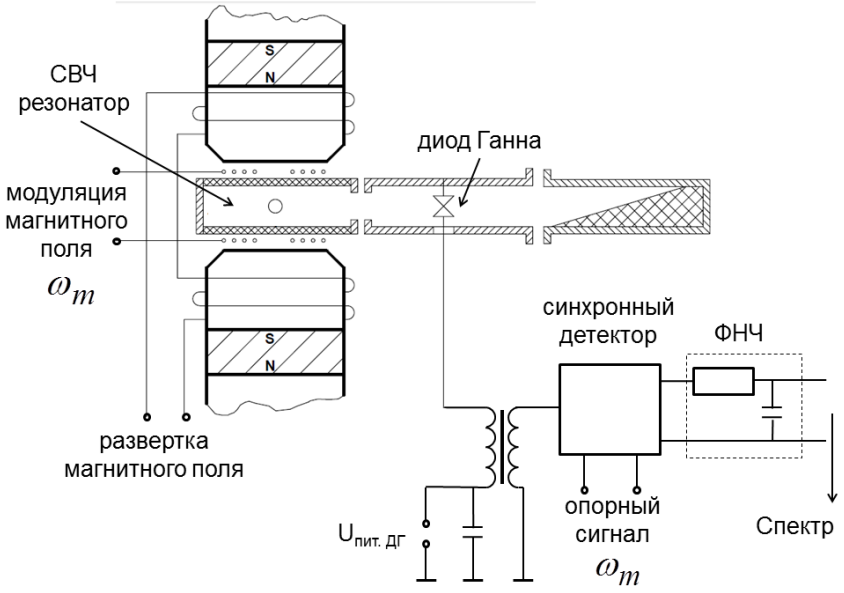


Рис. 7. Принципиальная схема прибора ВИГТ.421400.012

Данная лабораторная работа проводится на ЭПР-спектрометре ВИГТ.421400.012 (производен КБ «Физэлектронприбор», г. Самара). Основными блоками прибора являются.

1. Измерительный модуль (ИМ)

Принципиальная схема измерительного модуля приведена на рис. 7. Модуль включает в себя магнитную систему, резонатор, генератор СВЧ-излучения, индикатор мощности СВЧ-излучения, блок управления генератором СВЧ-излучения и предварительного усиления сигнала.

2. Блок управления и модуляции магнитного поля (БУММП)

В этом блоке осуществляется управление разверткой магнитного поля, здесь же расположен источник тока для ВЧ модуляции магнитного поля.

3. Блок регистрации и управления режимами спектрометра (БР)

Здесь расположены усилители сигнала, синхронный детектор, фильтр нижних частот, аналогово-цифровой преобразователь и процессор, с которого сигнал передается на персональный компьютер.

В процессе измерений частота микроволнового генератора, возбуждающего электромагнитные колебания в полости, поддерживается постоянной, а поиск резонанса производится за счет развертки статического магнитного поля $\mathbf{H}_0$. Выбор такой формы опыта обусловливается тем, что изучение зависимости коэффициента парамагнитного поглощения от частоты микроволнового поля при $\mathbf{H}_0 = \text{const}$ вносило бы дополнительные экспериментальные трудности, связанные с изменением мощности генератора при изменении частоты создаваемого им излучения.

Магнитная система в данном ЭПР спектрометре комбинированная: она содержит постоянные самарий-кобальтовые магниты и дополнительный электромагнит, установленный на стальных полюсных наконечниках. Электромагниты, предназначенные для развертки статического магнитного поля, подключены к источнику постоянного тока в блоке БУММП. При изменении силы тока в катушках электромагнита от 0 до 5 А индукция магнитного поля $\mathbf{H}_0$ в зазоре между полюсными наконечниками изменяется соответственно от 3000 до 3800 Гс. При длительной работе сопротивление катушек может меняться из-за нагрева. Для компенсации этих изменений источник тока устроен так, что величина силы тока не зависит от сопротивления катушек. Это условие необходимо для обеспечения стабильности создаваемого магнитного поля. Ампула с образцом помещается в резонатор, находящийся между полюсами магнитной системы, так, чтобы ее ось была перпендикулярна направлению линий напряженности магнитного поля $\mathbf{H}_0$.

Резонатор необходим для концентрирования энергии переменного магнитного поля. В данном ЭПР-спектрометре используется объемный

цилиндрический резонатор типа E_{110}, распределение электрического и магнитного полей в нем приведено на рис. 8. Индексы указывают число полуволн, укладывающихся на длине резонатора вдоль соответствующих направлений (θ, r, z). Образец размещают в пучность магнитной составляющей H_1 и в узел электрической E_1. Тем самым добиваются увеличения интенсивности сигнала, которая зависит от мощности накачки $w = \kappa H_1^2$, и уменьшения диэлектрических потерь (зависящих от напряженности электрического поля, см. ниже). Вектор возбуждаемых колебаний СВЧ магнитного поля $\boldsymbol{H}_1$ совпадает с осью ампулы, вводимой в резонатор, и ортогонален постоянному магнитному полю $\boldsymbol{H}_0$ (направлено вдоль оси цилиндра резонатора).

ЭПР-сигнал пропорционален мощности, поглощенной образцом, а значит, и энергии СВЧ поля, запасенной в объеме образца (при фиксированной мощности генератора), поэтому увеличение добротности резонатора Q должно способствовать увеличению чувствительности прибора. Энергия СВЧ поля, запасенная в резонаторе, теряется при рассеянии тепла, обусловленного протеканием тока внутри скин-слоя на внутренней поверхности резонатора – этот вклад в добротность обозначим Q_{skin}. Общая добротность СВЧ-резонатора определяется суммой обратных величин добротности, зависящей от различных процессов: Q_{skin}, добротности из-за потерь на излучение из отверстия связи резонатора Q_{rad}, и добротности, обусловленной потерями в диэлектрике Q_ε:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{skin}}} + \frac{1}{Q_{\text{rad}}} + \frac{1}{Q_\varepsilon}. \qquad (23)$$

При внесении внутрь резонатора образцов с большими диэлектрическими потерями, т.е. с большой величиной мнимой части ε'' диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$, имеет место рассеяние энергии, обусловленное переориентацией дипольных моментов молекул вещества в переменном электрическом поле – диэлектрические потери. Так при частотах около 10 ГГц чувствительность ЭПР сильно снижается для водных растворов. Как раз в этом диапазоне частот происходит сильное изменение диэлектрической проницаемости воды от его статического значения $\varepsilon'(\omega \to 0) \approx 81$ до величины около 1. Согласно соотношениям Крамерса-Кронига, такое ступенчатое изменение $\varepsilon'(\omega)$ говорит о наличии пика для мнимой части $\varepsilon''(\omega)$.

Для уменьшения энергетических потерь, связанных с токами, текущими в скин-слое, стенки резонатора покрывают слоем серебра. Уменьшить диэлектрические потери можно с помощью уменьшения объема вводимого в резонатор образца. Интенсивность поглощения диэлектриком энергии СВЧ поля пропорциональна квадрату напряженности его электрической компоненты E_1. Поскольку с ростом

диаметра образца его внешние слои попадают в СВЧ поле с большей величиной E_1 и меньшей H_1 (рис. 8), то доля нерезонансных диэлектрических потерь возрастает. Уменьшение объема образца, напротив, приводит к уменьшению диэлектрических потерь. Для водных образцов диаметр ампулы не должен превышать 0.3 мм. Кроме этого, уменьшение объема образца позволяет считать магнитное поле однородным во всем исследуемом объеме.

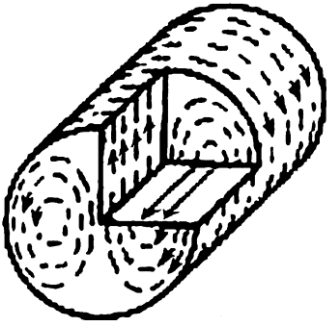


Рис. 8. Распределение полей в резонаторе E_{110}. Линии напряженности магнитного поля изображены прерывистыми линиями, электрического – непрерывными

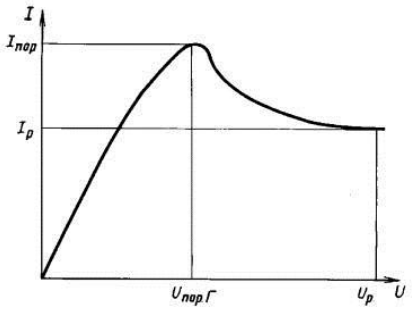


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика диода Ганна

Генератором СВЧ излучения в данном ЭПР спектрометре служит *диод Ганна*, основной частью которого является объемный полупроводник n-типа. Наличие участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением на вольт-амперной характеристике диода Ганна (рис. 9) приводит к развитию зарядовой неустойчивости при протекании в нем тока и генерации СВЧ колебаний при приложении к диоду постоянного напряжения, больше некоторого критического значения $U > U_{пор}$.

Конструкция СВЧ-тракта в данном приборе имеет особенность: генератор непосредственно подключен к резонатору и частота генерации определяется собственной частотой резонатора. Резонатор фактически является частью генератора, что позволило исключить обычно применяемую систему поиска и автоматической подстройки частоты генератора под частоту резонатора. Ко второму выходу генератора подключена согласованная нагрузка, служащая для поглощения мощности электромагнитного излучения, прошедшего детектор.

Детектор СВЧ излучения. В случае, когда генератор (диод Ганна) тесно связан с резонатором, как в данном приборе, изменение параметров резонатора (изменение ваттной нагрузки на генератор) приводит к изменению напряжения и/или тока в цепи генератора (*автодинный*

эффект). При поглощении мощности СВЧ излучения парамагнитными частицами образца изменяется добротность резонатора, следовательно, и напряженность СВЧ поля в месте расположения диода. Это приводит к изменению падения напряжения на диоде Ганна, что позволяет регистрировать *сигнал ЭПР*, в каждый отдельный момент времени пропорциональный поглощаемой при ЭПР мощности (при условии, что остальные факторы, влияющие на добротность резонатора, неизменны). В результате на обмотках ВЧ-трансформатора, включенного последовательно с диодом Ганна, формируется напряжение с частотой, равной частоте модуляции магнитного поля, и амплитудой, пропорциональной производной от кривой поглощения СВЧ-сигнала. Снимаемый со вторичной обмотки ВЧ-трансформатора сигнал усиливается и поступает в блок регистрации.

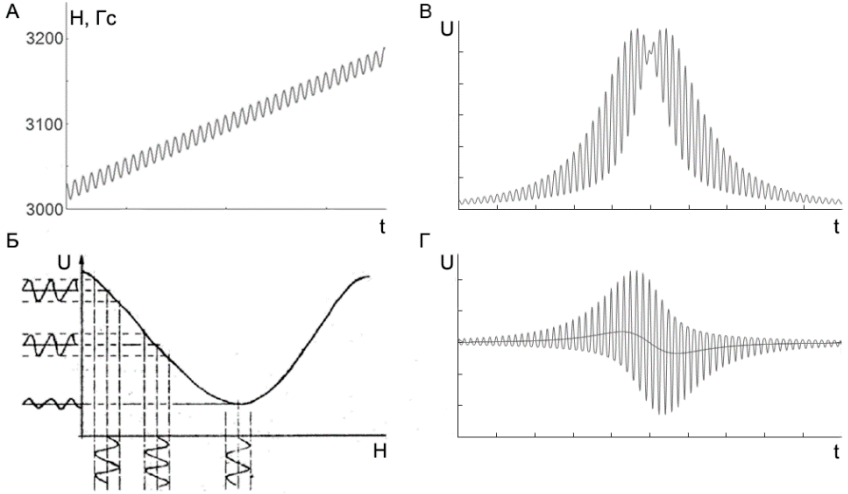


Рис. 10. Иллюстрация принципа ВЧ модуляции. А – изменение магнитного поля H_0 во времени с учетом развертки и ВЧ модуляции; Б – амплитуда $a(t)$ детектируемого сигнала $U(t) = a(t)\cos\omega_{\mathrm{m}}t$ пропорциональна интервальному среднему кривой поглощения $U(H_0)$; В – сигнал $U(t)$, поступающий на вход синхронного детектора; Г – сигнал на выходе синхронного детектора, черная линия в центре – сигнал после фильтра нижних частот

Высокочастотная модуляция статического магнитного поля H_0 используется для повышения отношения сигнал/шум. За счет переноса спектра сигнала (при ВЧ модуляции) в область высоких частот f добиваются уменьшения мощности шумов кристаллического детектора СВЧ-поля с частотной зависимостью $1/f$. Дополнительно вклад шума ограничивается частотами, близкими к частоте модуляции. Модуляция статического поля H_0 высокочастотным (100 кГц) магнитным полем с

малой амплитудой приводит к амплитудной модуляции выходного сигнала с детектора с той же частотой:

$$U(H_0 + H_\text{m} \cos \omega_\text{m} t) \approx U(H_0) + \frac{dU}{dH} \cdot H_\text{m} \cdot \cos \omega_\text{m} t. \quad (23)$$

Если амплитуда ВЧ модуляции H_m меньше ширины резонансной линии, то амплитуда детектируемого сигнала (на частоте ω_m) будет приблизительно пропорциональна наклону кривой поглощения $U(H_0)$ в центральной точке модулирующего поля (рис. 10), а именно интервальному среднему функции $U(H_0)$ в точке: $a(t) = dU/dH \cdot H_\text{m}$. В результате при сканировании по магнитному полю регистрируется не сама кривая поглощения, а ее первая производная по полю dU / dH.

Для ВЧ-модуляции на внешней стороне пластин резонатора размещены плоские спиральные катушки (катушки Гельмгольца) так, что их ось сонаправлена с осью катушек электромагнита, обеспечивающих развертку магнитного поля H_0. В блоке БУММП расположен кварцевый генератор, подающий на эти катушки ток модуляции частотой 100 кГц (ВЧ). В ЭПР спектрометре, использующемся в данной работе, можно изменять амплитуду модуляции в диапазоне от 0 до 10 Гс ручкой «модуляция» на блоке БУММП.

Синхронный детектор. На вход синхронного детектора подается (предварительно усиленный) сигнал с детектора СВЧ-излучения (с диода Ганна). В качестве опорного сигнала на него же через фазовращатель подается сигнал с генератора ВЧ-колебаний. Синхронный детектор – это устройство, осуществляющее перемножение входящих модулированного и опорного сигналов с учетом разности их фаз и последующую низкочастотную фильтрацию результата перемножения.

Принцип действия синхронного детектора можно описать следующим образом. Детектируемый сигнал промодулирован по амплитуде: $U[H_0(t)] + a(t)\cos(\omega_m t)$. Здесь ω_m — частота модуляции, $a(t)$ — величина, пропорциональная производной линии поглощения. Кроме полезного сигнала СВЧ-детектор регистрирует также шумы и паразитные наводки $\eta_x(t) \cos \omega_x t$ в широком диапазоне частот, в том числе низкочастотные составляющие с частотой развертки. Полный сигнал, поступающий на вход синхронного детектора, имеет вид:

$$U(t) = U[H_0(t)] + a(t) \cos \omega_\text{m} t + \sum_x \eta_x (t) \cos \omega_x t. \quad (24)$$

Здесь под знаком суммы стоят всевозможные паразитные сигналы. Отметим, что $\eta_0(t)$ и $a(t)$ изменяются с частотой развертки магнитного поля, которая много меньше частоты ω_m. На выходе синхронного детектора получается сигнал:

$$U(t) \times \cos \omega_\text{m} t = \frac{1}{2} a(t)[1 + \cos 2\omega_\text{m} t] + U(H_0) \cos \omega_\text{m} t + \\ + \frac{1}{2} \sum_x \eta_x(t) \left[\cos(\omega_\text{m} - \omega_x) t + \cos(\omega_\text{m} + \omega_x) t\right]. \quad (25)$$

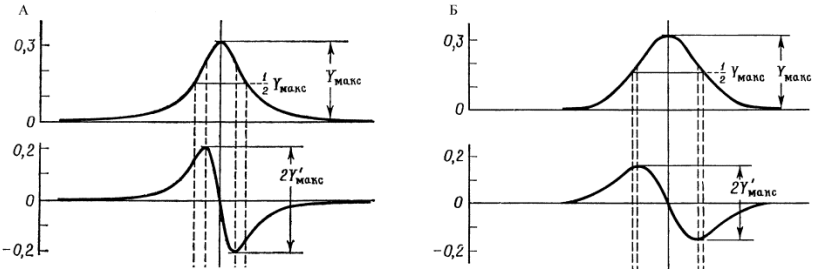


Рис. 11. Кривые поглощения и их первые производные в форме Лоренца (А) и Гаусса (Б).

Далее этот сигнал попадает на фильтр нижних частот (через него эффективно проходят только частоты, меньшие некоторой, определяемой постоянной времени фильтра), где выделяется его огибающая, и сигнал приобретает вид первой производной кривой поглощения (рис. 10Г, черная линия). Постоянная времени фильтра меньше периода развертки спектра, но много больше периода модуляции. Поэтому все компоненты, за исключением составляющей $a(t)$ и части шумов, имеющих частоты, близкие к ω_{m}, ослаблены на выходе фильтра, что приводит к увеличению отношения сигнала к шуму на выходе фильтра.

3.2. Форма линий в спектре ЭПР

Интегральная интенсивность спектра ЭПР (площадь под кривой поглощения S) при оптимальных условиях наблюдения пропорциональна количеству парамагнитных частиц. Численно значение площади под кривой линии поглощения можно получить либо дважды проинтегрировав полученный с ЭПР-спектрометра сигнал, либо по приближенной формуле:

$$Y'_{max}(\Delta H_{max})^2 \sim S, \qquad (26)$$

где $2Y'_{\text{max}}$ – амплитуда между точками максимального наклона, ΔH_{max} – расстояние между экстремумами первой производной сигнала (рис. 11).

Соотношение между фактической шириной линии спектра на полувысоте δH и ΔH_{max} зависит от формы линии спектра. Существует много различных форм линий, но обычно в спектрах наблюдают две основные формы линии, которые описываются лоренцовым или гауссовым контурами: $y = a/(1 + bx^2)$ – лоренцов контур, (27)

$$y = a \cdot exp(-bx^2) \text{ – гауссов контур.} \qquad (28)$$

Для линии с лорецовым контуром связь между δH и ΔH_{max} описывается соотношением

$$\Delta H_{\text{max}} = \frac{2}{\sqrt{3}}\delta H. \qquad (29)$$

Для линии с гауссовым контуром

$$\Delta H_{\max} = \sqrt{\frac{2}{ln2}}\delta H \qquad (30)$$

.

Форма линии спектра зависит от условий поглощения. Лоренцовы линии обычно наблюдают в спектрах ЭПР жидких растворов при низкой концентрации парамагнитных частиц. Если линия представляет собой суперпозицию многих линий (так называемая, неразрешенная сверхтонкая структура), то форма ее близка к гауссовой. Реальные линии ЭПР, как правило, в центральной части имеют форму, близкую к лоренцевой, по краям – к гауссовой.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включите клавиши «Сеть» блока регистрации (БР) и блока управления и модуляции магнитного поля (БУММП). Перед сохранением спектров необходимо прогреть спектрометр в течение не менее 20 мин. Запустите программу epr5g.exe.

2. Проконтролируйте работу ЭПР-спектрометра, получите спектр ЭПР эталонного образца – дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), находящегося на конце фторопластового стержня, который вворачивается в полость резонатора.

2.1. Проконтролируйте по стрелочному прибору блока управления генератором и предварительного усиления (БУГ-ПУ) напряжение и ток диода Ганна. Для диода Ганна типа АА715А, используемого в установке, номинальное напряжение составляет около 11.5 В, рабочий ток 0.8–0.9 А.

2.2. Проверьте наличие СВЧ генерации по стрелочному прибору измерительного модуля. Показания $U_{дет}$ должны составлять не менее 50% от шкалы прибора.

2.3. Проконтролируйте работу источника тока модуляции 100 кГц по периодическому миганию светодиода и по показаниям соответствующего измерителя тока модуляции на передней панели блока БУММП. Для контроля работы спектрометра рекомендуется выставить значение амплитуды тока модуляции около 0.8–1.0 А.

3. Получите у преподавателя набор растворов соли Mn^{2+} и/или нитроксильного радикала ТЕМРО, проведите измерения в соответствии с **заданием**.

4. При проведении измерений **обязательно соблюдайте следующие условия:**

а) необходимо помещать как можно меньший объем раствора (10–20 мкл, уровень раствора в капилляре – не выше 0.4 см) в одну и ту же область в центральной части резонатора;

б) объем раствора должен быть один и тот же от опыта к опыту;

в) капилляр/пробирка и образец должны «прогреться» перед тем, как сохранять спектр; факт прогревания образца можно отслеживать по стабильности амплитуды пиков при повторных измерениях (обычно на прогревание требуется не меньше 2–3 минут);

г) капилляр/пробирку необходимо тщательно промывать при смене концентрации раствора, что следует контролировать по отсутствию линий поглощения для пустого капилляра/пробирки.

5. Файлы со спектрами сохраняйте в отдельной директории. Файлы должны иметь названия, позволяющие идентифицировать по нему тип образца и условия, при которых получен данный спектр. Не используйте в названии файла русские буквы и пробелы. Основные данные об образце и условиях получения спектра записывайте в таблицу в лабораторном журнале или в электронном виде:

Номер спектра	Вещество	Концентрация р-ра, моль/л	Уровень раствора в капилляре, мм	Ток модуляции, А	Коэфф. усиления

6. В конце работы конвертируйте файлы из формата .epr в формат .txt и скопируйте их на переносной носитель в обоих форматах. Скопируйте также исполняемый файл программы epr5g.exe.

7. В отчете обязательно должны быть приведены примеры полученных спектров. Возможности анализа спектров в программе epr5g.exe приведены в приложении 1. Для более удобного и наглядного анализа спектров ЭПР используйте программу gnuplot (краткое описание работы с ней приведено в приложении 2).

5. ЗАДАНИЕ

1. Исследование влияния амплитуды высокочастотной модуляции на вид спектров ЭПР

Зарегистрируйте спектр ЭПР ДФПГ или водного раствора нитроксильного радикала ТЕМРО концентрации около 0.001 М (в спектре должны наблюдаться три раздельные линии) при нескольких амплитудах модуляции магнитного поля – она определяется величиной тока в модуляционных катушках (см. блок БУММП): от 0.05 до 1.80 А (не менее 5 значений). В отчете приведите полученные спектры при разных величинах тока модуляции на одном графике (используйте программу gnuplot, описание в приложении 2). Постройте зависимость полуширины линий поглощения δH от величины тока модуляции, предварительно определив форму кривой поглощения. Из этой зависимости оцените

максимально достижимую для данного прибора амплитуду модуляции постоянного магнитного поля (в Эрстедах).

2. Исследование скорости спинового обмена в растворах и кристаллах

2.1. Зарегистрируйте и сохраните в электронном виде спектры ЭПР растворов нитроксильного радикала ТЕМРО (концентраций от 0.001 М до 0.1 М) или соли Mn^{2+} (концентраций от 0.05 М до 0.8 М и 5 М). В отчете постройте график зависимости полуширины линии поглощения δH от концентрации раствора, предварительно определив форму линии поглощения. По углу ее наклона оцените константу спинового обмена K_e по формуле (20) и частоту столкновения (в 1/с) парамагнитных частиц в растворах. Постройте график зависимости поглощения энергии СВЧ-поля (S – рассчитывается по (26)) от концентрации раствора. Измерения проводите на крайнем правом пике, поскольку перекрытие с соседними пиками для него наименьшее.

2.2. Зарегистрируйте и сохраните в электронном виде спектры ЭПР сухого нитроксильного радикала ТЕМРО или порошка соли Mn^{2+} в сухой пробирке (в зависимости от того, спектры какого вещества регистрировали в предыдущем пункте). Проведите качественное сравнение спектров ЭПР одного и того же вещества в растворе и в кристаллическом состоянии. Сделайте вывод о том, какой случай спинового обмена (быстрый или медленный) наблюдается в условиях эксперимента для растворов и для кристаллов.

3. Исследование сверхтонкой структуры спектров ЭПР

3.1. Определите константу сверхтонкого взаимодействия (в Эрстедах) и объясните образование сверхтонкой структуры для ионов Mn^{2+} (чем обусловлено число линий и соотношение их интенсивностей). Объяснение приведите в отчете.

3.2. Зарегистрируйте и сохраните спектр ЭПР порошка мела. Используя таблицу, приведенную в приложении 3, объясните структуру полученного спектра ЭПР. Наличием каких ионов в порошке она обусловлена?

4. Исследование влияния уровня диэлектрических потерь на вид спектров ЭПР.

Поместите один из растворов низкой концентрации в резонатор:

а) в капилляре;

б) в пробирке, сохраняя ту же высоту столба жидкости, что и в пункте а);

в) в пробирке, сохраняя то же количество парамагнитных центров, что и в пункте а) при таком же объеме, как в пункте б) (это можно сделать, разбавив водой объем раствора, использовавшийся в капилляре до

объема, использовавшегося в пробирке, или рассчитав необходимую концентрацию и сделав новый раствор).

Проведите сравнение спектров ЭПР растворов (а–в), поместив их на один график. Предложите способ оценки уровня диэлектрических потерь в растворе.

5. Исследование формы линии

Определите, каким контуром (лоренцовым или гауссовым) лучше описывается форма линии для растворов низких концентраций. Проделайте то же для раствора более высокой концентрации. Объясните, с чем связано различие (или отсутствие различий) форм линий. Объясните, с чем связано отличие в форме контуров боковых и центральных линий для растворов низких концентраций.

6. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Как изменяется со временем напряженность постоянного магнитного поля при регистрации спектров ЭПР в приборе, используемом в лабораторной работе? Приведите характерные времена.

2. Как достигается, и с какой целью производится регистрация сигнала ЭПР в виде первой производной от линии поглощения?

3. Качественно изобразите зависимость величины сигнала ЭПР от плотности энергии СВЧ-поля.

4. Перечислите возможные причины аппаратного искажения формы линий.

5. Какими факторами определяется ширина линий ЭПР? Как провести оценки соответствующих вкладов в выполненной работе?

6. Какая скорость спинового обмена является граничной для случаев медленного и быстрого обмена, проявляющегося в спектрах ЭПР?

7. Хорошо известно, что линии ЯМР в твердых телах обычно очень широкие, а ЯМР высокого разрешения – это ЯМР жидкостей. Почему, в отличие от ЯМР, линии ЭПР в твердых телах зачастую уже, чем в жидкостях?

8. Почему для описания процессов, происходящих при ЭПР, понадобилось введение двух времен релаксации T_1 и T_2?

9. Как следует располагать образец в СВЧ-резонаторе для оптимального наблюдения ЭПР?

10. Нарисуйте схему энергетических уровней (и переходов между ними), обуславливающих появление сверхтонкой структуры линий ЭПР Mn^{2+}.

11. Существуют три изомерные формы соединения диметилбензол. Анион-радикал какого из изомеров будет иметь наименьшее число линий СТС в спектре ЭПР?

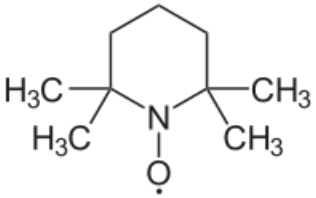
12. Постройте спектр ЭПР анион-радикала пара-динитробензола (ядро азота имеет спин $J = 1$). Константы СТВ для ядер азота и протонов равны соответственно $a(\mathrm{N}) = 0.148$ мТ и $a(\mathrm{H}) = 0.112$ мТ.

13. Нарисуйте схематически спектр ЭПР анион-радикала толуола, если один из атомов углерода замещен на изотоп ^{13}C.

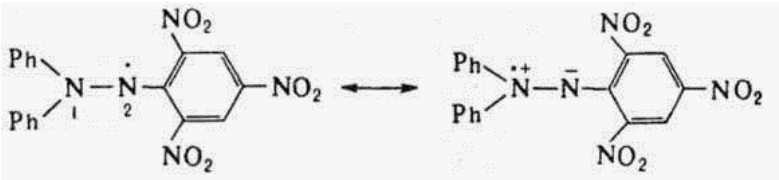
14. Нарисуйте схематически спектр ЭПР радикала CHD_2.

15. Как изменяются энергетические уровни атомов водорода в зависимости от величины магнитного поля?

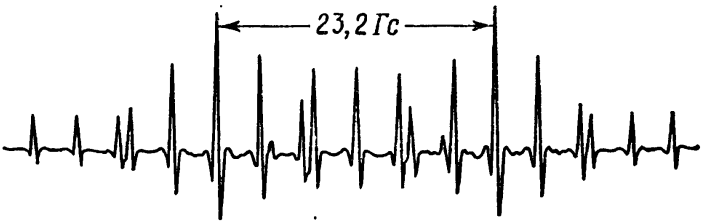
16. Нарисуйте схематически спектр ЭПР нитроксильного радикала ТЕМРО:



17. Нарисуйте схематически спектр ЭПР стабильного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в растворе:



18. На рисунке представлен спектр смеси $C^{\bullet}H_2D$ и $C^{\bullet}HD_2$. Идентифицируйте линии, принадлежащие каждому из радикалов, и определите соответствующие константы СТВ $a(\mathrm{H})$ и $a(\mathrm{D})$. Рассчитайте отношение $a(\mathrm{H}) / a(\mathrm{D})$. Каким должно быть это отношение в теории?



19. Перечислите преимущества волновода перед двухпроводной линией и коаксиальным кабелем при передаче СВЧ-сигналов. Сравните потери в коаксиальном кабеле (диаметр медной внутренней жилы 1 мм) и в прямоугольном медном волноводе (внутреннее сечение 1×2 см^2) при передаче одинаковой мощности на частоте 10 ГГц. Волновые сопротивления волновода и кабеля одинаковы.

20. Оцените частоту переменного магнитного поля, необходимого для наблюдения ЭПР на атомах водорода в магнитном поле Земли (около 0.5 Гс). Какие источники и детекторы переменного электромагнитного поля следует использовать в этом диапазоне?

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отделения АН СССР, 1962.
2. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.
3. Гуртов В.А. Твердотельная электроника: учебное пособие. – М.: Техносфера, 2005.
4. Гуденко С.В. Введение в физику магнитного резонанса: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика. – М.: МФТИ, 2013. – 36 с.
5. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. – Новосибирск: Изд-во новосибирского университета, 1994.
6. Драго Р. Физические методы в химии. – М.: Мир, 1981.
7. Игошин Ф.Ф., Самарский Ю.А., Ципенюк Ю.М. Лабораторный практикум по общей физике. Т. 3. Квантовая механика. – М.: Физматкнига, 2012.
8. Квантовая физика: магнитный резонанс и его приложения. / под ред. В.И. Чижика. – СПб.: Изд-во С-Петерб. ун-та, 2009.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
10. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир, 1970.
11. Франкевич Е.Л. Методы исследования свойств физико-химических систем: Учебное пособие. – М.: МФТИ, 1980. – 52 с.
12. Глазков В.Н. Работа 10.1: Электронный парамагнитный резонанс. Дополнительное описание работы. – М.: МФТИ, 2016.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. **Порядок работы с программой epr5g.exe**

Внешний вид интерфейса программы приведен на рис. П1.

1. После запуска программы стоит проверить следующие настройки:

а) для получения спектра должен быть активирован режим «прием» (7 на рис. П1);

б) диапазон перестройки магнитного поля следует поставить на максимум: меню «развертка» → команда «расширить диапазон до максимума» или 6 на рис. П1;

в) скорость перестройки магнитного поля следует выставить на максимум – 30 с (5 на рис. П1).

2. Получение спектров:

а) корректировка нулевого уровня спектра (3 на рис. П1) должна производиться каждый раз при необходимости: нулевая линия спектра должна идти близко к нулевой линии шкалы;

б) после получения спектра на экране необходимо изменить масштабирование (коэффициент усиления – 4 на рис. П1, диапазон поля – 6 на рис. П1) так, чтобы спектр хорошо читался, т.е. чтобы была возможность с минимальной погрешностью поставить визиры (вертикальные линии в области построения спектра) в характерные точки спектра (пересечение нуля, минимум, максимум).;

в) при измерении образцов, дающих слабый сигнал и требующих поэтому использования больших коэффициентов усиления, стоит использовать функцию накопления спектров для увеличения отношения сигнал/шум (иконка «сумма» в правом верхнем углу).

3. Анализ спектров:

а) значения поля в местах пересечения спектра с визирами отображаются в окошках внизу экрана (2 на рис. П1);

б) функция «интегрирование» позволяет получить первообразную части спектра, находящейся между визирами, а также значение площади под ней (8 на рис. П1). В некоторых случаях перед интегрированием стоит воспользоваться функцией «выравнивание»).

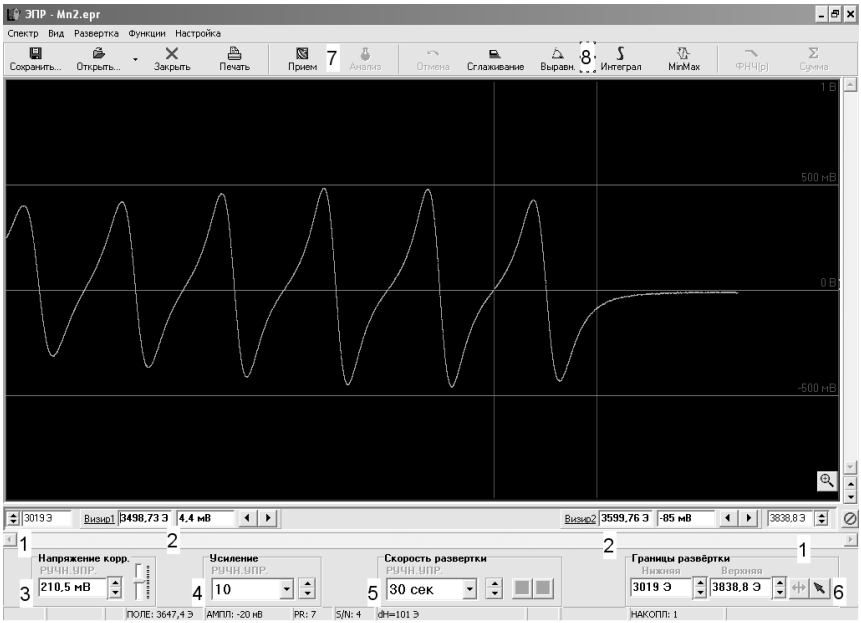


Рис. П1. Внешний вид интерфейса программы epr5g.exe:

1 – границы развертки поля;

2 – координаты пересечения визиров со спектром;

3 – корректировка нулевого уровня (есть возможность грубой и тонкой коррекции);

4 – выбор усиления сигнала (масштабирование по ординате);

5 – установление скорости развертки постоянного магнитного поля H_0;

6 – установление границ развертки (масштабирование по абсциссе);

7 – переключение между режимами приема и анализа спектров;

8 – панель обработки спектров (сглаживание, выравнивание, интегрирование, определение экстремумов)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. **Обработка данных с помощью программы Gnuplot**
Скачать программу можно на сайте свободного доступа: http://www.gnuplot.info/. Пример скрипта обработки: mn_example.plt. Результат можно посмотреть, загрузив файл в gnuplot (в меню file→open):

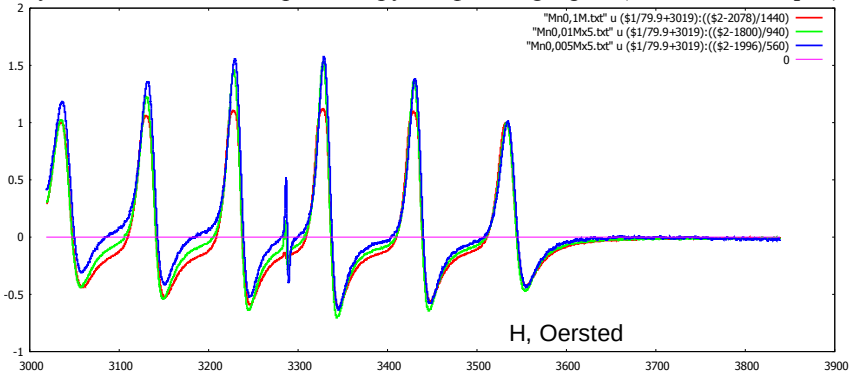


Рис. П2. Результат работы скрипта mn_example.plt

Основные команды задаются с консоли либо из скрипта (.plt).

pwd – узнать имя текущей директории

cd 'E:\work\epr_lab\' – переход в указанную директорию

p "0.1.txt" u 1:2 w l – построение графика линиями: данные из столбца 1 – по оси X, из столбца 2 – по оси Y

rep "0.04.txt" u 1:($2-450) w l – добавление графика линиями

Часто используемые сокращения:

p – plot (построить график)

rep – replot (достроить)

u – using (используя, например `u 1:2`)

w – with

w l – with lines (линиями)

w d – with dots (точками)

w p – with points (символами)

$1 – число, находящееся в первом столбце.

Пример изменения масштаба и сдвига по оси: **($1/79.9+3019)**.

При работе с .txt файлами проследите, что номер дискреты X оцифровки поля переведен в величину магнитного поля B (должно изменяться примерно от 3000 до 4000 Эрстед). Если это не сделано, то перевод проводится по формуле: B (Гс) = X / 79.9 + 3019.

Сохранение результатов в графическом виде

Первый способ.

Кликнуть по пиктограмме Print → указать терминал win → отменить выбор принтера. В появившемся окне можно варьировать параметры графиков (изменять толщину и цвет линий), а также удалять или добавлять данные. Для сохранения выбрать в меню "Options..." → "Save as EMF...".

Второй способ.

Сохраненить файл в формате .gif можно, используя следующую последовательность команд:

```
set pointsize 0.4
rep
set output "data01.gif"
set terminal gif size 640,640
rep
set output "qqq.gif"
set terminal win
rep
```

Аппроксимация кривых

Сначала в консоли задаете функцию:

```
lorenz(x)=Al*2*x/(sl*sl)/((1+(x/sl)**2)**2)
line(x)=a2+b2*x
```

Затем указываете, какие данные аппроксимировать, какие параметры (Al,sl) варьировать:

```
fit lorenz(x) "dfpg.txt" u ($1):($2/3-90) via Al,sl
fit line(x) "dfpg.txt" u 1:2 via a2,b2
```

Результат можно изобразить на графике:

```
rep lorenz(x) w l
```

Параметры функций можно задавать также вручную:

```
Al = 159.
sl = 0.65
```

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. **Данные о некоторых ионах и их изотопном составе**

Ионы	Электронная конфигурация	Изотопы (с ненулевым спином ядра)	Спин ядра J	Природное содержание, %
Ca^{2+}	$3s^2 4p^6$	^{43}Ca	7/2	0.135
Ti^{3+}	$3d^1 4s^2$	^{47}Ti ^{49}Ti	5/2 7/2	7.4 5.4
V^{4+} V^{3+} V^{2+}	$3d^1 4s^2$ $3d^2 4s^2$ $3d^3 4s^2$	^{50}V ^{51}V	6 7/2	0.25 99.75
Cr^{3+} Cr^{2+}	$3d^3 4s^2$ $3d^4 4s^2$	^{53}Cr	3/2	9.5
Mn^{3+} Mn^{2+}	$3d^4 4s^2$ $3d^5 4s^2$	^{55}Mn	5/2	100
Fe^{3+} Fe^{2+}	$3d^5 4s^2$ $3d^6 4s^2$	^{57}Fe	1/2	2.15
Co^{2+}	$3d^7 4s^2$	^{59}Co	7/2	100
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	^{61}Ni	3/2	1.13
Cu^{2+}	$3d^9 4s^2$	^{63}Cu ^{65}Cu	3/2 3/2	69.2 30.8

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. **Принцип работы диода Ганна**

Диод Ганна – это полупроводниковый прибор, в котором используются объемные свойства полупроводника, а не свойства электронно-дырочных переходов. С его помощью можно генерировать СВЧ-колебания при приложении постоянного электрического поля. В 1963 г. Дж. Ганн обнаружил, что при приложении электрического поля $E > E_{\text{cr}} \sim 2 \div 3$ кВ/см к однородным образцам из арсенида галлия (n-типа) в образце возникают спонтанные колебания тока. Позднее он установил, что при $E > E_{\text{cr}}$ в образце, обычно у катода, возникает небольшой участок сильного поля – «домен», дрейфующий от катода к аноду со скоростью $\sim 10^7$ см/с и исчезающий на аноде. Затем у катода формируется новый домен, и процесс периодически повторяется. Моменту возникновения домена соответствует падение тока, текущего через образец. Моменту исчезновения домена у анода – восстановление прежней величины тока. Период колебаний тока приблизительно равен пролетному времени, т.е. времени, за которое домен дрейфует от катода к аноду (рис. П4.1).

Формирование доменов высокого поля становится возможным из-за зарядовой неустойчивости, возникающей в приборах с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Пусть из-за тепловой флуктуации группа электронов сместилась в сторону катода относительно неподвижных ионизованных доноров. Если возникшая при этом локальная напряженность поля меньше пороговой, то избыточная электронная плотность срелаксирует за максвелловское время релаксации, определяющееся величиной проводимости $\tau_M = \varepsilon/\sigma$. В образце с отрицательной дифференциальной проводимостью $\sigma < 0$, поэтому возникшая тепловая флуктуация концентрации электронов будет увеличиваться со временем.

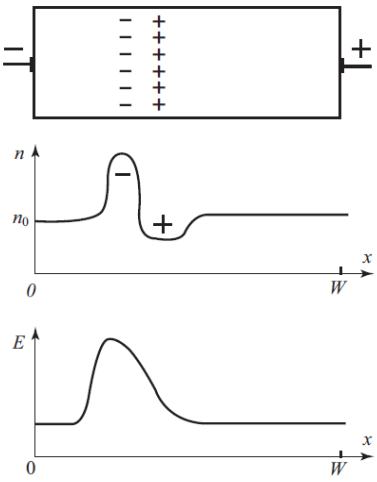


Рис. П4.1. Схема формирования домена: распределение в пространстве объемного заряда и напряженности электрического поля

Действительно, в области дипольного объемного заряда напряженность электрического поля возрастет и станет больше порогового значения, а в остальной части образца поле слегка уменьшится и станет меньше E_{cr}, так

как напряжение, подаваемое на образец, поддерживается постоянным. В результате этого дрейфовая скорость электронов и плотность тока в области существования объемного заряда уменьшатся, а в остальной части образца изменятся незначительно. Это приведет к дальнейшему увеличению концентрации электронов в левой части объемного заряда (за счет их подтока от катода) и концентрации нескомпенсированных доноров в правой части за счет ухода быстрых электронов от правой границы к аноду. Этот процесс прекратится и дипольный слой достигнет стабильной конфигурации, когда плотности тока внутри и вне его сравняются.

Эффект Ганна наблюдается главным образом в двухдолинных полупроводниках (рис. П4.2), зона проводимости которых состоит из одной нижней долины и нескольких верхних долин. Приложим к однородному образцу из арсенида галлия электрическое поле. Если напряженность поля в образце мала, то все электроны находятся в нижней долине зоны проводимости. Поскольку средняя тепловая энергия электронов значительно меньше энергетического зазора между дном верхней и нижней долин зоны проводимости, они не переходят в верхнюю долину. Когда напряженность поля достигает порогового значения $E_{\text{сг}}$, появляются электроны, способные переходить в верхнюю долину зоны проводимости. Дальнейшее увеличение поля приводит к росту концентрации электронов в верхней долине. Переход из нижней долины в верхнюю сопровождается значительным ростом эффективной массы носителей тока и уменьшением подвижности, что ведет к уменьшению скорости дрейфа. При этом на вольт-амперной характеристике образца появляется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рис. П4.3).

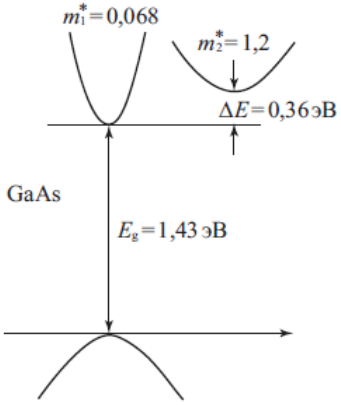


Рис. П4.2. Схема зон полупроводника с двумя долинами в зоне проводимости.

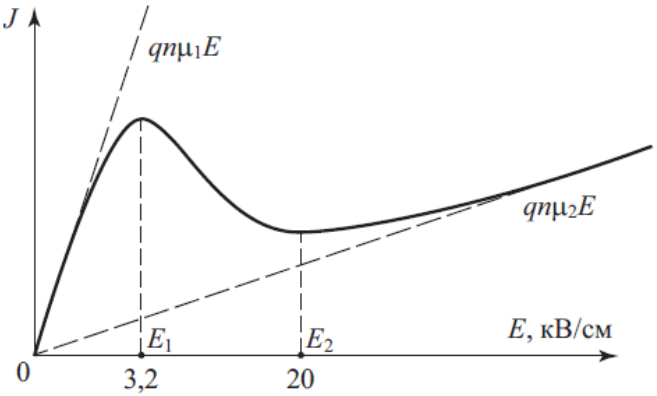


Рис. П4.3. Вольт-амперная характеристика диода Ганна: участок отрицательного дифференциального сопротивления при $E > E_{cr}$