

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), экспериментально открытый в 1944 г. Е.К.Завойским, в настоящее время широко применяется как метод исследования различных веществ и процессов в физике, химии, биологии, геологии, медицине и других науках. Само название несет определенную информацию об его физической сущности, т.е. это некоторое резонансное явление, связанное с электронами в парамагнетике.

Вещество называется *парамагнитным*, если оно не имеет макроскопического магнитного момента в отсутствие внешнего магнитного поля, но приобретает его после приложения поля, при этом величина момента зависит от поля, а сам момент направлен в ту же сторону, что и поле. С *микроскопической* точки зрения парамагнетизм вещества обусловлен тем, что атомы, ионы или молекулы, входящие в это вещество, обладают постоянными магнитными моментами, случайно ориентированными друг относительно друга в отсутствие внешнего магнитного поля. Приложение постоянного магнитного поля приводит к направленному изменению их ориентаций, вызывающему появление суммарного (*макроскопического*) магнитного момента.

Частица вещества (атом, ион или молекула) имеет постоянный дипольный магнитный момент μ , если она обладает механическим моментом количества движения \mathbf{P} .

Эти две величины связаны между собой соотношением

$$\mu = \gamma \mathbf{P} \quad , \quad (1)$$

здесь γ – *гиромагнитное отношение*, которое равно

$$\gamma = g \frac{e}{2mc} \quad (2)$$

где e – заряд электрона, m – масса электрона (или протона – в случае ядерного магнетизма), c – скорость света, g – безразмерный параметр, именуемый фактором Ланде (см. ниже).

Согласно представлениям квантовой механики, если момент количества движения \mathbf{P} характеризуется квантовым числом k , так что

$$|\mathbf{P}| = \hbar \sqrt{k(k+1)} \quad , \quad (3)$$

то его проекция на ось квантования (например, на ось Z , совпадающую с направлением приложенного магнитного поля) описывается квантовым числом M_k , которое может принимать $2k + 1$ значений от $+k$ до $-k$, меняясь через единицу. При этом соответствующие им значения проекции момента количества движения на ось Z равны

$$P_k^Z = \hbar M_k \quad ; \quad M_k = k, k-1, \dots, -k \quad , \quad (4)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, а h – постоянная Планка.

В соответствии с формулами (1)-(4) проекции магнитного момента на ось квантования будут принимать значения

$$\mu_k^Z = \gamma P_k^Z = g k \frac{e}{2mc} \hbar M_k \quad (5)$$

Величина

$$\beta = \frac{e \hbar}{2mc} \quad (6)$$

носит название *магнетона*, и для электрона она равна $\beta = 9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э (магнетон Бора), а для протона $\beta_I = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Э (ядерный магнетон).

§ 1. Магнитные свойства атома

В общем случае магнитный момент частицы обусловлен следующими причинами:

- 1) *орбитальным* движением электронов;
- 2) существованием *собственного* механического момента (спина) электронов;
- 3) существованием *собственного* механического момента (спина) ядер.

Согласно принятым обозначениям, орбитальный момент количества движения отдельного электрона \mathbf{P}_l в атоме характеризуется квантовым числом l , спин \mathbf{P}_s – квантовым числом s , полный момент количества движения \mathbf{P}_j – квантовым числом j . Значения орбитального, спинового и полного моментов могут быть получены по формуле (3) подстановкой вместо k квантовых чисел l , s или j .

Если частица содержит n электронов, то её результирующий орбитальный \mathbf{P}_L и спиновый \mathbf{P}_S моменты могут быть получены по правилам **векторного сложения моментов** (см. ПРИЛОЖЕНИЕ) при обязательном выполнении условия (3) для \mathbf{P}_L и \mathbf{P}_S , т.е. характеризуются квантовыми числами L и S .

Полный момент \mathbf{P}_J определяется формулой (3), а квантовое число J , характеризующее полный момент количества движения частицы в целом, в случае LS -связи принимает значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| .$$

При этом проекция магнитного момента μ_J , связанного с полным механическим моментом, на ось Z равна, согласно формуле (5),

$$\mu^Z_J = g_J \beta M_J \quad (7)$$

где фактор Ланде

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} . \quad (8)$$

Полный магнитный момент частицы μ_F обусловлен моментами её электронных оболочек и ядра, т.е.

$$\mu_F = \mu_J + \mu_I \quad (9)$$

где магнитный момент ядра μ_I определяется в соответствии с формулами (3)-(6) заменой k на I , где I – спиновое квантовое число ядра.

Поскольку ядерный магнетон на три порядка величины меньше магнетона Бора, то ядерный магнетизм существенно слабее электронного, однако он проявляется в ЭПР в виде сверхтонкой структуры (см. ниже); кроме того, ядерный магнетизм обуславливает одну из разновидностей магнитного резонанса – *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР).

Энергия частицы в магнитном поле в общем случае выражается как

$$W = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}) , \quad (10)$$

в частном случае электронного магнетизма энергия равна

$$W_J = g_J \beta M_J H \quad (11)$$

где M_J – квантовое число проекции полного момента количества движения J на направление магнитного поля.

§ 2. Природа электронного парамагнитного резонанса.

Рассмотрим природу явления ЭПР сначала на простейшем частном примере "одноэлектронного" атома^{*)}, ядро которого не имеет спина; предполагаем также, что орбитальный момент количества движения электрона этой частицы равен нулю, т.е. ее магнетизм имеет чисто **спиновое** происхождение.

Для одного электрона $S = 1/2$; соответственно, M_S имеет два значения ($M_S = + 1/2$ и $M_S = - 1/2$); при этом проекция магнитного момента μ_S также имеет два значения ($\mu_S = \beta$; $\mu_S = - \beta$), т.е. при приложении магнитного поля H магнитный спиновый момент электрона будет ориентирован либо по полю, либо против него, обладая при этом разной энергией. Согласно (11) двум возможным ориентациям спинов будут соответствовать энергии $W_1 = - 1/2 g_S \beta H$ и $W_2 = + 1/2 g_S \beta H$, т.е. в магнитном поле возникает два энергетических уровня с разностью энергий

$$\Delta W = W_2 - W_1 = g_S \beta H \quad (12)$$

Если мы имеем в веществе N_0 идентичных атомов рассмотренного типа, то при термодинамическом равновесии при температуре T их электроны будут распределены между этими уровнями, согласно закону Больцмана , таким образом, что отношение заселенностей N_2 и N_1 уровней 2 и 1, соответственно, равно

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta W}{kT}} \quad (13)$$

^{*)} Под "одноэлектронным" атомом понимается частица, на внешней оболочке которой находится один электрон, а внутренние оболочки либо полностью заполнены, либо отсутствуют.

где k – постоянная Больцмана, а $N_1 + N_2 = N_0$. Преимущественно заселяется нижний уровень 1. Если на систему, состоящую из N_0 рассмотренных одноэлектронных атомов, подействовать переменным электромагнитным полем частоты ν такой, что

$$h\nu = \Delta W = g_S \beta H \quad (14)$$

то под действием электромагнитной энергии будут происходить переходы электронов между уровнями 1 и 2, которые сопровождаются изменением ориентации спиновых магнитных моментов электронов. Так как заселенность нижнего энергетического уровня выше, чем верхнего, то будут преобладать переходы “*снизу вверх*”, т.е. будет происходить поглощение электромагнитной энергии определенной частоты, удовлетворяющей резонансному условию (14). В этом, в принципе, и состоит явление ЭПР.

Если *одноэлектронный атом* обладает также орбитальным моментом, то его полный момент количества движения в случае LS-связи характеризуется квантовым числом J , а магнитное квантовое число M_J может принимать $2J + 1$ значений. Согласно (11) в магнитном поле энергетический уровень атома с данным J расщепится на $2J + 1$ подуровень с энергиями, определяемыми (11).

Если на такую систему подействовать переменным электромагнитным полем частоты ν , то между подуровнями возможны переходы при условии, что

$$h\nu = \Delta W_{M' M''} = g_J \beta H (M'_J - M''_J) = g_J \beta H \Delta M_J \quad (15)$$

Поскольку мы имеем дело с *магнитными дипольными переходами*, то для них должно выполняться правило отбора $\Delta M_J = \pm 1$, т.е. выражение (15) преобразуется к виду

$$h\nu = g_J \beta H \quad (16)$$

Частным случаем выражения (16) является формула (14) для чисто спинового магнетизма, когда $g_J = g_S$. Все рассуждения, касающиеся ЭПР для одноэлектронной системы, можно перенести на многоэлектронную систему.

§ 3. Характеристики спектров ЭПР.

Спектроскопия ЭПР относится к микроволновому диапазону, т.е. длине волны от 1 мм до 30 см, что соответствует энергиям квантов на 4–5 порядков величины меньшим, чем при обычных электронных переходах, дающих оптические спектры.

Здесь следует подчеркнуть, что спектры ЭПР так же, как и спектры поглощения или излучения в других частотных диапазонах электромагнитной энергии, характеризуются такими параметрами, как частоты переходов, интенсивность, форма и ширина спектральных линий.

3.1. Ширина линии ЭПР. Ширина спектральной линии (δE) в общем случае возникает за счет конечного времени пребывания частицы в возбужденном состоянии и непосредственно связана с соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\delta E \cong \frac{\hbar}{\tau}, \quad (a) \quad \text{или} \quad \Delta\nu \cong \frac{1}{\tau}, \quad (b) \quad (17)$$

где τ - среднее время жизни частицы в данном состоянии.

Здесь следует подчеркнуть, что "резонансное условие" ЭПР (16) экспериментально реализуется двумя путями:

1) либо фиксируется постоянное магнитное поле H и сканируется частота ν ; в этом случае ширина линии выражается через интервал частот $\Delta\nu$;

2) либо фиксируется частота ν и сканируется поле H . В этом случае ширина линии выражается через интервал значений поля ΔH . В подавляющем большинстве спектрометров (в том числе и используемых в этой работе) осуществляется сканирование поля при фиксированной частоте, т.е. ширина линии выражается через ΔH . Ширина линии ЭПР определяется различными факторами, из которых наиболее важными являются взаимодействия парамагнитных частиц между собой и с тепловыми колебаниями решетки (см. ПРИЛОЖЕНИЕ).

3.2. Форма и интенсивность спектров ЭПР. Спектры ЭПР имеют, как правило, сложную форму, которая описывается функцией $J(H)$, где H – магнитное поле. В общем случае $J(H)$ не может быть задана аналитически. На *Рис.1* изображен наиболее простой спектр ЭПР, представляющий собой одиночную линию поглощения, на примере которой показано, что вкладывается в понятие интенсивности J_0 и ширины линии ЭПР.

Количественно ширина линии поглощения ΔH может быть измерена разностью полей $\Delta H = H_2 - H_1$ между точками контура линии, взятыми на половине высоты. Величина J_0 , соответствующая максимальному поглощению, называется пиковой интенсивностью спектра, а площадь под кривой, задаваемая

$$J_{\text{инт}} = \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \quad (18)$$

называется интегральной интенсивностью спектра. Последняя связана с концентрацией парамагнитных частиц в веществе. Действительно, из выше изложенного следует, что величина поглощения мощности СВЧ при ЭПР пропорциональна разности заселенностей $(N_2 - N_1)$ уровней, между которыми происходят переходы.

При заданных частоте и температуре эта разность, в свою очередь, пропорциональна числу парамагнитных центров N_0 в образце. С другой стороны, поглощенная мощность СВЧ пропорциональна площади под кривой *Рис.1*, т.е. интегральной интенсивности сигнала ЭПР.

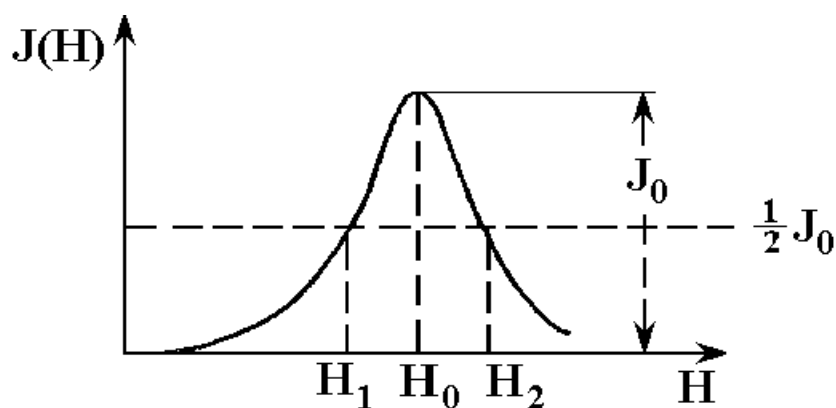


Рис.1. Линия поглощения ЭПР.

Таким образом,

$$N_0 = bJ_{инт} = b \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \quad (19)$$

где b – коэффициент, зависящий от условий эксперимента.

Функция $J(H)$ определяет форму спектра ЭПР и зависит от характера взаимодействий парамагнитной частицы с окружающими

частицами. Так, во многих случаях $J(H)$ довольно хорошо описывается гауссовой функцией. Но, так как в общем случае она не может быть задана аналитически, интеграл (19) рассчитывается численно.

3.3. Фактор спектроскопического расщепления (g -фактор).

Парамагнитные частицы, находящиеся в конденсированных средах, взаимодействуют с окружающими диамагнитными заряженными частицами, которые создают электростатические поля там, где находятся парамагнитные электроны. В итоге энергетические уровни этих электронов расщепляются вследствие эффекта Штарка. Взаимодействие электронов с электростатическим полем в твердых телах во многих случаях больше или, по крайней мере, сравнимо с энергией спин-орбитальной LS связи. В этом случае нельзя пользоваться квантовым числом J , а лишь L и S .

Из этого следует, что в ЭПР-спектроскопии твердых тел некорректно пользоваться понятием фактора Ланде, так как выражение (8) в данном случае теряет свой логический смысл. Вместо этого вводится понятие "*фактора спектроскопического расщепления*", иначе g -фактора. Эта величина определяется *экспериментально* из "резонансного условия" типа (14) и (16) путем подстановки измеренных значений ν и H , а также констант β и h в выражение

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (20)$$

3.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР. Весьма существенной особенностью спектров ЭПР во многих случаях является сверхтонкая структура, возникающая, как и в случае оптических спектров, в результате взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитным моментом ядра.

Рассмотрим это на примере иона Mn^{2+} . Спин ядра марганца равен $I = 5/2$. Это значит, что во внешнем поле H магнитный момент ядра может давать $2I + 1 = 6$ различных значений проекции на направление поля. Это, в свою очередь, означает, что электронный магнитный момент будет взаимодействовать с шестью различными магнитными полями $H + m_I A$, где A – константа сверхтонкой структуры, m_I – магнитное спиновое квантовое число ядра, которое в рассматриваемом случае принимает 6 значений ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$). В этом случае магнитный момент μ_S будет обладать шестью возможными значениями энергии, в результате чего каждый электронный подуровень расщепится на шесть подуровней сверхтонкой структуры.

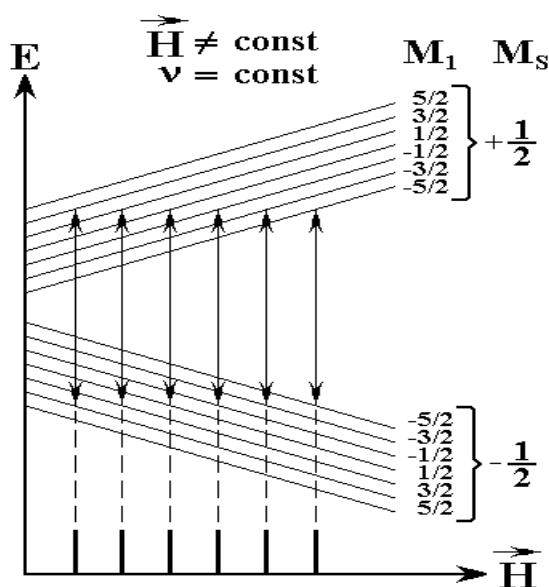


Рис.2. Сверхтонкое расщепление электронных подуровней с $M_S = + 1/2$ и $M_S = - 1/2$ иона Mn^{2+} в сфалерите и переходы между ними.

§ 4. Экспериментальная часть.

В предлагаемой Вам задаче по изучению ЭПР предлагается исследовать спектры свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), ультрамарина и иона Mn^{2+} , содержащегося в кристалле сфалерита (ZnS).

Физическое содержание исследований сведется к следующему:

- 1) Измерение g - факторов.
- 2) Исследование сверхтонкой структуры спектра.
- 3) Измерение содержания парамагнитных частиц в веществе.

Для изучения ЭПР используются радиоспектрометры, которые в соответствии с изложенными физическими принципами явления должны содержать следующие основные узлы:

1. Магнит, создающий постоянное магнитное поле на образце, необходимое для расщепления энергетических уровней содержащихся в нем парамагнитных частиц.
2. Генератор электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.
3. Волноводный тракт, подводящий это излучение к объемному резонатору, в который помещается исследуемый образец.
4. Система, позволяющая изменять напряженность постоянного магнитного поля для подбора значения, необходимого для выполнения резонансного условия **(16)**, так как обычно генераторы СВЧ-диапазона излучают в узком диапазоне частот.
5. Детектор.
6. Регистрирующее устройство.

В данной работе предлагается проводить исследования на двух установках. Одна из них включает в себя простейший ЭПР-спектрометр прямого усиления, другая – стандартный ЭПР - спектрометр с двойной модуляцией.

УСТАНОВКА № 1

содержит:

- 1) простейший спектрометр для наблюдения ЭПР;
- 2) вспомогательную установку для измерения постоянного магнитного поля, основанную на ЯМР.

Блок-схема установки приведена на *Рис.3*.

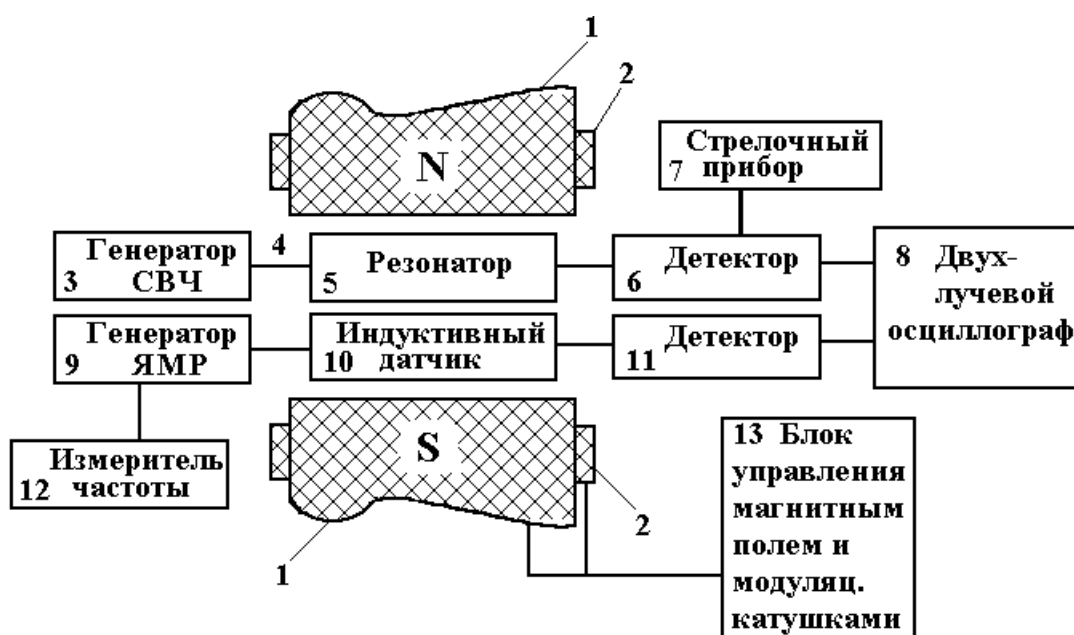


Рис.3. Блок - схема установки № 1

для наблюдения электронного парамагнитного резонанса.

1. Принцип работы простейшего ЭПР-спектрометра.

От генератора СВЧ 3 мощность поступает по волноводному тракту 4 к резонатору 5, представляющему собой отрезок прямоугольного волновода. Исследуемый образец закреплен в резонаторе 5, при этом он находится в пучности волны магнитной составляющей электромагнитного поля. Резонатор с образцом помещается между полюсами электромагнита 1. Поле электромагнита постоянного тока меняется в широком диапазоне

(до 4000 Э) реостатом "ток магнита", размещенным в блоке управления током электромагнита **13**.

СВЧ-излучение, прошедшее резонатор с исследуемым образцом, попадает на детектор **6**. Последний выделяет линию поглощения, которая присутствует как огибающая СВЧ-колебаний в сигнале, поступающем на детектор. После усиления сигнал поглощения регистрируется на экране осциллографа **8**. Для того чтобы на экране получить неподвижное изображение, исследуемый сигнал необходимо подавать на вертикальную развертку осциллографа с частотой горизонтальной развертки. Для этого резонансное значение поля H необходимо проходить с частотой горизонтальной развертки, для чего на постоянное поле электромагнита накладывается поле, меняющееся с частотой 50 Гц от модулирующих катушек **2**, также управляемых блоком **13**.

2. Приборы, входящие в состав ЭПР - спектрометра.

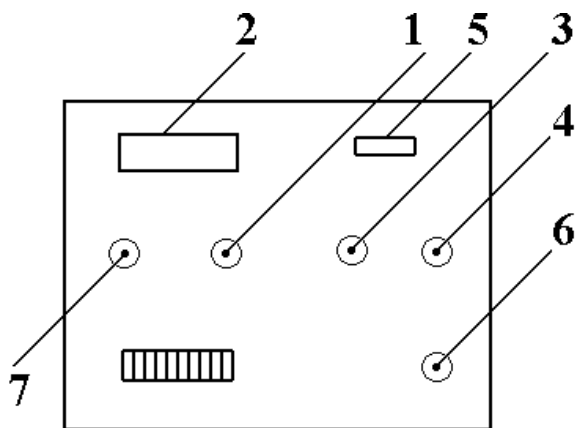


Рис.4. Передняя панель высокочастотного генератора сигналов: **1** – частота; **2** – шкала отсчета; **3** – уровень мощности; **4** – чувствительность; **5** – шкала чувствительности; **6** – амплитуда; **7** – сеть.

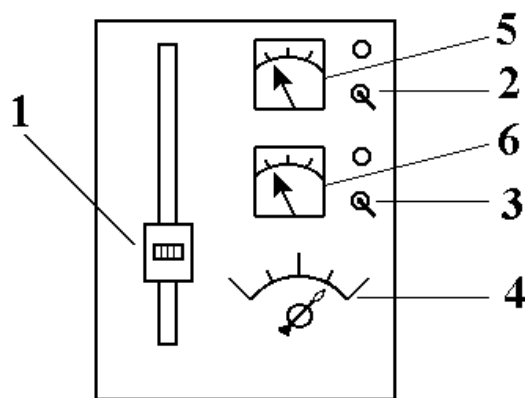


Рис.5. Блок управления током электромагнита и модулирующих катушек (50 Гц): **1** – реостат; **2** – тумблер электромагнита; **3** – тумблер "модуляция 50 Гц"; **4** – ручка автотрансформатора; **5** – амперметр тока электромагнита; **6** – амперметр тока модулирующих катушек.

а) Источником СВЧ-мощности служит генератор сигналов высокочастотный типа Г4-111Г (*Рис. 4*), настроенный на частоту порядка 10 ГГц. В процессе работы требуется подстройка генератора. Для этого нужно воспользоваться ручкой *1* "частота".

б) Блок управления током электромагнита и модулирующим напряжением 50 Гц. В блоке объединены приборы управления и контроля за работой электромагнита постоянного тока и модулирующих катушек (*Рис.5*). Электромагнит включается тумблером *2*, а величина тока в нем устанавливается реостатом *1* и контролируется амперметром *5*. Переменное напряжение подается на модулирующие катушки при включении тумблера *3*, а его величина устанавливается автотрансформатором *4*. Величина тока в модулирующих катушках контролируется амперметром *6*.

3. Установка для измерения магнитного поля.

Явление ядерного магнитного резонанса, физически аналогичное ЭПР, широко используется как наиболее точный метод измерения магнитных полей. Как уже отмечалось в § 1, из-за большой массы ядер частота ЯМР много меньше, чем ЭПР, в одном и том же магнитном поле. Если известно значение g -фактора для ядра, то, измеряя резонансную частоту ЯМР, можно по формуле типа (16) определить напряженность магнитного поля, в котором происходит ЯМР.

В данной работе ЯМР (*Рис.3*) собран на базе стандартного прибора Ш 1-1, работающего в диапазоне 2–20 МГц, включающего в себя генератор ЯМР (9) и индуктивный датчик (10), в котором запрессована ампула с веществом, содержащим ядра водорода. Датчик помещается в постоянное магнитное поле *1* рядом с резонатором, в котором находится исследуемый образец. Через детектор датчик соединен со вторым каналом

двухлучевого осциллографа 8. Применение ЯМР для измерения постоянного магнитного поля в данной задаче основано на том, что два идентичных по своей природе явления происходят в одном и том же магнитном поле, но на разных частотах. Измеряя частоту ЯМР и зная g -фактор водородсодержащего вещества, находящегося в датчике, можно определить напряженность резонансного магнитного поля по формуле

$$H = 0,234864 f \quad (21)$$

где f – резонансная частота ЯМР-генератора, выраженная в килогерцах, а H – поле в эрстедах.

На лицевую панель Ш 1-1 вынесен ряд приборов и ручек. Стрелочный прибор в положении "генерация" указывает на наличие или отсутствие колебаний ВЧ-генератора. Ручкой с гравировкой "частота" осуществляется настройка на необходимую частоту. Ручкой с гравировкой "усиление" устанавливается необходимый коэффициент усиления схемы, увеличивающий сигнал ЯМР.

Электронно-счетный частотомер ЧЗ-22(12 на рис.3) позволяет измерять искомую частоту в диапазоне от 10 Гц до 20 МГц.

Измеряемый по частоте сигнал подается на вход А, при этом переключатель "род работ" устанавливается в положение "частота А". Частота регистрируется по цифровому индикатору на передней панели ЧЗ-22.

Двухлучевой осциллограф (8) используется для наблюдения сигналов ЭПР и ЯМР (по разным лучам) в режиме непрерывной развертки. В процессе выполнения задачи возникает необходимость в настройке осциллографа, которая выполняется следующим образом.

Ручками с гравировкой "усилитель" подбирается необходимое усиление сигнала для соответствующего канала У1 или У2.

Ручками с гравировкой " \updownarrow " картина смещается по оси Y в нужную сторону, если в этом есть необходимость.

Ручками с гравировкой "синхронизация" осуществляют необходимую подстройку частоты развертки до полной синхронности.

Ручка с гравировкой " \leftrightarrow " позволяет перемещать наблюдаемую картинку по оси X .

4. Порядок работы на установке № 1.

1. Включить все электронные приборы установки и дать им прогреться.

2. Соединить детекторную секцию **6** с амперметром **7** (см. *Рис.3*) и используя ручки **1** "частота" и **3** "уровень мощности" (см. *Рис.4*) генератора СВЧ **3** (*рис.3*) добиться максимального отклонения светового зайчика амперметра **7**. Затем подсоединить секцию **6** к осциллографу **8**.

3. Включить модулирующие катушки (тумблер **3**, см. *Рис.5*). Затем повернуть ручку "амплитуда модуляции 50 Гц" на 10–15 делений.

4. Включить электромагнит (тумблер **2**, *Рис.5*). Постепенно перемещая ручку реостата **1** вверх (т.е. меняя ток магнита), установить поле H таким, чтобы на одном из лучей осциллографа появился сигнал ЭПР (вид сигнала приведен на *Рис.1*). Следует заметить, что из-за модуляции поля синусоидальным сигналом, синхронным с разверткой осциллографа, на его экране будут наблюдаться два таких сигнала.

5. На ЯМР-генераторе Ш 1-1 переключатель "контроль уровня", "ФД-модуляция-генерация" поставить в положение "генерация".

6. Ручкой "генерация" установить ток в 4–10 мкА, что соответствует оптимальному режиму генерации. **В процессе работы все время следить за стрелкой прибора, возвращая ее, если необходимо, в оптимальное положение.**

7. Получить сигнал от ядер водорода, для чего вращать ручку "частота" до появления сигнала ЯМР на втором луче осциллографа **8** (см. *Рис.3*). Внешний вид сигнала ЯМР похож на сигнал ЭПР и также содержит две линии по той же причине. Продолжая вращение ручки «частота», совместить по вертикали сигналы ЭПР и ЯМР.

8. Определить частоту генератора Ш 1-1 по частотомеру ЧЗ-22 (*12,рис.3*), для чего установить аттенюатор "вход А" в положение 1:1 и ручкой "время индикации" установить длительность индикации 5 с.

9. Определить резонансную частоту генератора СВЧ по индикатору "шкала отсчета" (см. *Рис.4*)

УСТАНОВКА № 2.

1. Принцип работы спектрометра.

Блок-схема этой установки представлена на *Рис.6*. Она состоит из компактного стандартного ЭПР-спектрометра СЭПР-2 (**I** на *Рис.6*) и приборов для регистрации сигналов (**II** – осциллограф и **III** – самописец).

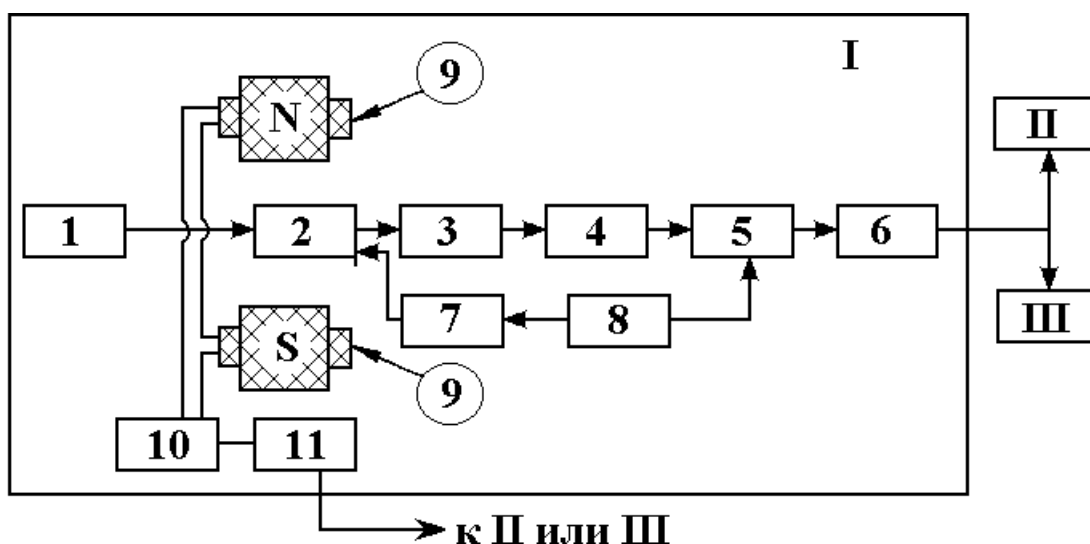


Рис.6. Блок-схема установки № 2

для наблюдения электронного парамагнитного резонанса.

Так же как и в установке № 1, спектрометр СЭПР-2 работает на фиксированной частоте (≈ 10 ГГц) при изменении напряженности магнитного поля.

Использование высокочастотной (ВЧ) модуляции постоянного (медленно меняющегося) магнитного поля с последующим синхронным детектированием СВЧ-сигнала повышает чувствительность спектрометра СЭПР-2 по сравнению со спектрометром прямого усиления (установка № 1).

Генератор СВЧ *1*, представляющий собой диод Гана, создает колебания СВЧ постоянной частоты и мощности. В резонатор *2* помещается исследуемый образец, где он подвергается одновременному действию энергии СВЧ, постоянного (или медленно меняющегося) магнитного поля, а также ВЧ-модуляции магнитного поля. Детектор СВЧ *3* регистрирует величину мощности СВЧ-колебаний, отраженную от резонатора, содержащего исследуемый образец. Электромагнит *9* создает постоянное (медленно меняющееся) магнитное поле в резонаторе. Управляемый источник *10* задает стабильный ток через катушки электромагнита, величина которого может регулироваться ручками управления на передней панели спектрометра (см. *Рис.7*). Генератор треугольного напряжения *11* (см. *Рис.6*) вырабатывает линейно меняющееся напряжение, управляющее источником тока для линейного изменения (развертки) магнитного поля в некоторых пределах относительно фиксированного значения H_0 . Генератор также вырабатывает напряжение, подаваемое на соответствующие входы осциллографа и самописца для их синхронизации с разверткой магнитного поля.

Как уже отмечалось, спектрометр СЭПР-2 отличается от простейшего спектрометра установки № 1 использованием ВЧ-модуляции.

Для этого в систему включен генератор опорной частоты **8**, который формирует синусоидальный сигнал с частотой 30 кГц, поступающий через трансформатор ВЧ-модуляции **7** в резонатор **2**. Усилитель **4** обеспечивает усиление сигнала, поступающего с детектора перед демодуляцией, осуществляемой в синхронном детекторе **5**, с выхода которого сигнал после усиления в **6** подается на вход вертикальной развертки осциллографа **II** или на самописец **III**.

Мы не будем касаться деталей работы спектрометра с ВЧ-модуляцией. Отметим лишь, что благодаря одновременному действию линейной развертки магнитного поля и его ВЧ-модуляции на выходе синхронного детектора формируется *не сам сигнал поглощения* типа представленного на *Рис.1*, а его *производная*.

2. Система контроля работы СЭПР-2.

Спектрометр СЭПР-2 существенно отличается от других серийных спектрометров такого же класса своей компактностью. Это в значительной мере достигается использованием только одного стрелочного прибора для контроля за работой нескольких узлов установки, что неизбежно приводит к усложнению самого контроля через систему кнопочных переключателей и светодиодов.

На *Рис.7* представлена панель управления прибора СЭПР-2.

Выведенный на панель узел контроля включает кнопки:

- запуск генератора СВЧ (кнопка **22**);
- контроль в процессе настройки и работы за током через катушки электромагнита (кнопка **21** – "Н"), напряжением на выходе генератора треугольного напряжения ГТН (кнопка **20** – "Х"), током генератора СВЧ (кнопка **18** – "V"), сигналом на выходе усилителя (кнопка **17** – "У").

Измерительным прибором является микроамперметр **1**.

Кроме того, предусматривается индикация (с помощью светодиодов) режима ГТН (26–28) перегрузки детектора СВЧ ("P"), перегрузки источника тока ("H"), перегрузки усилителя сигнала ("У").

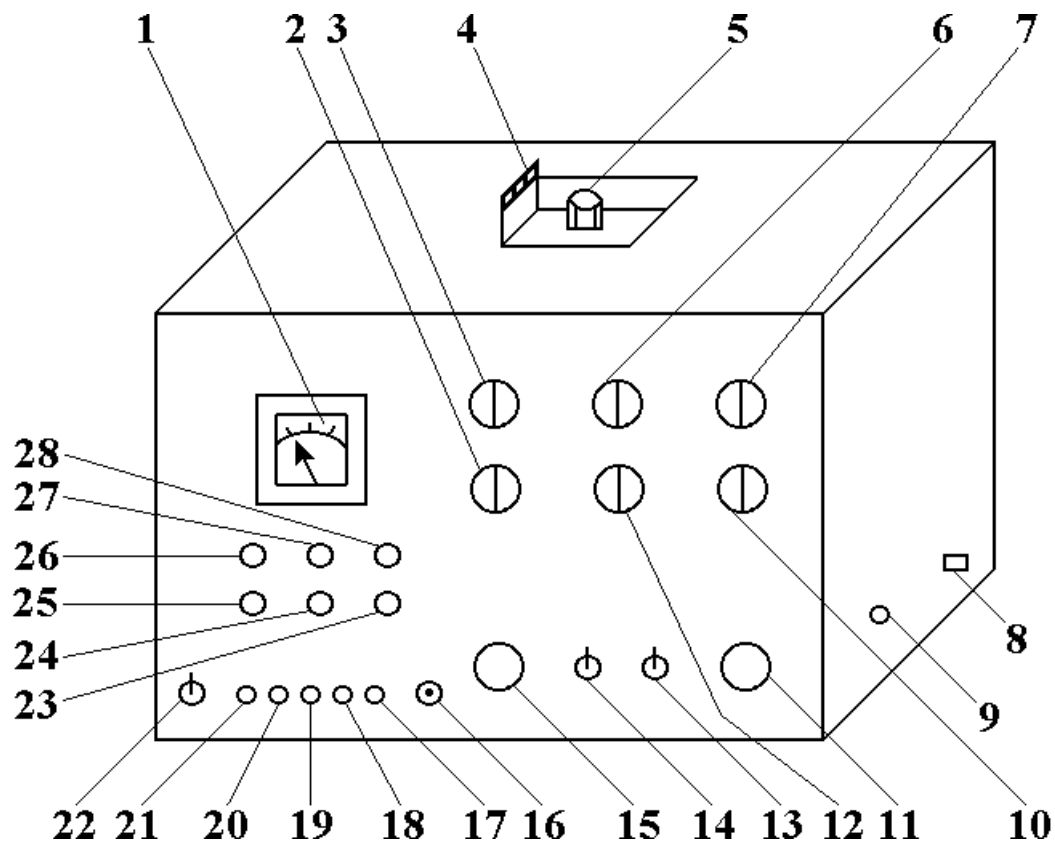


Рис.7. Панель управления прибора СЭПР-2:

1 – микроамперметр узла контроля; *2* – грубая регулировка напряженности магнитного поля (H_0); *3* – регулировка уровня ВЧ-модуляции (H_M); *4* – шахта с держателем ампулы; *5* – цанга для ампулы с образцом; *6* – переключатель постоянной времени фильтра низких частот (τ); *7* – регулировка усиления усилителя сигнала (y); *8* – ручка подстройки частоты генератора СВЧ; *9* – отверстие винта регулировки связи генератора с СВЧ-трактом; *10* – установка скорости развертки магнитного поля (t); *11* – совмещение прямой и обратной развертки магнитного поля; *12* – установка диапазона развертки магнитного поля (ΔH); *13* – переключатель диапазона скоростей развертки; *14* – выключатель развертки магнитного поля; *15* – точная установка напряженности магнитного поля; *16* – кнопка ускорения хода развертки; *17* – контроль выхода усилителя ("У"-кнопка); *18* – контроль тока детектора ("Г"-кнопка); *19* – кнопка запуска генератора СВЧ ("P» -кнопка); *20* – контроль треугольного напряжения развертки ("X»

-кнопка); **21** – контроль тока магнита ("Н"-кнопка); **22** – выключатель сети ("сеть"); **23** – индикатор перегрузки усилителя сигнала, "У" (СД); **24** – индикатор превышения тока, "Р" (СД); **25** – индикатор превышения тока магнита, "Н" (СД); **26** – индикатор включения быстрой развертки ("инд."); **27** – индикатор выключения развертки ("топ"); **28** – индикатор включения медленной развертки ("рег.")

3. Порядок работы на установке № 2.

1. Прежде, чем включить сеть, необходимо проверить, чтобы:

а) тумблер "пуск"–"стоп" **14** находился в положении "стоп";

б) тумблер "рег."–"инд." **13** находился в позиции "инд.";

в) переключатель измерительного прибора был в позиции "Х" **20**, т.е. в положении регистрации напряжения на выходе ГТН;

г) переключатель "*t*" **10**, регулирующий скорость развертки магнитного поля, находился в положении "1000";

д) установить $H_0 = 0,3$; $\Delta H = 0,05$; $\tau = 0,03$.

2. Включить "сеть" соответствующим тумблером **22**. При этом должны загореться светодиоды "стоп" **27** и "инд." **26**, стрелка измерительного прибора должна отклониться на половину шкалы измерительного прибора **1** и остановиться. Такое положение соответствует тому, что ГТН не включен, т.е. не включена развертка магнитного поля.

3. Тумблер "пуск"–"стоп" установить в позицию "пуск", т.е. включить ГТН, при этом стрелка измерительного прибора должна плавно отклоняться в обе стороны от середины шкалы к краям с периодом 2 с, указывая на то, что ГТН, задающий развертку магнитного поля, работает нормально.

4. Установить переключатель измерительного прибора в положение "У" (кнопка **17**). Стрелка прибора должна находиться в среднем положении, что соответствует балансу тока на выходе усилителя.

5. Установить переключатель измерительного прибора в положение "Н" (кнопка **21**), соответствующее регистрации тока электромагнита. Переключатель "ΔН" **12** должен находиться в крайнем правом положении, т.е. соответствовать максимальному диапазону развертки магнитного поля. Стрелка прибора должна плавно отклоняться от середины по обе стороны к краям с периодом 2 с.

Внимание! Если загорелся светодиод в положении "Н" **25**, то это означает превышение тока электромагнита. В этом случае надо отключить прибор от сети, затем уменьшить амплитуду развертки магнитного поля "ΔН" **12** и провести все операции контроля, перечисленные в п.п. 1–5 с тем, чтобы не было превышения тока.

6. Установить переключатель измерительного прибора **18** в положение "Г", соответствующее контролю за током детектора СВЧ. Отклонение стрелки прибора должно находиться в пределах 5–65 мкА.

Внимание! Если отклонение превышает эту величину, то установить переключатель "t" в положение "30" и нажатием кнопки запуска генератора СВЧ "Р" **19** (можно несколько раз) добиться отклонения стрелки в указанных пределах. Если эта операция не приводит к желаемому результату, то для достижения цели необходимо воспользоваться ручкой настройки частоты генератора СВЧ на правой панели спектрометра **8** и винта регулировки связи **9**. При этом необходимо, чтобы отклонение было как можно меньшим для данного образца.

7. С помощью цангового зажима **5** в шахте **4** верхней крышки в спектрометре ввести ампулу с исследуемым образцом. Погружение ампулы с образцом в резонатор сопровождается изменением тока детектора, которое зависит от конкретного образца. Если происходит срыв генерации, выражающийся в скачкообразном увеличении тока детектора,

то плавной регулировкой ручки подстройки частоты генератора СВЧ **8** добиться, чтобы стрелка прибора возвратилась в требуемый интервал.

8. Осуществить поиск сигнала ЭПР на осциллографе (режим "инд").

Убедиться в наличии на экране осциллографа горизонтальной развертки и шумового сигнала. Ручками грубой и точной установки напряженности магнитного поля " H_0 " **2** и " H_0 0,01" **15** провести поиск сигнала ЭПР. Вывести его на середину экрана осциллографа. При загорании светодиода "У" **17**, соответствующего перегрузке усилителя сигнала, необходимо уменьшить усиление ручкой "У" **7** до его погасания.

9. После нахождения сигнала ЭПР на осциллографе тумблер "инд."– "рег." переключить в положение "рег.", что соответствует возможности регистрации сигнала на самописце. Включить самописец в "сеть" и записать сигнал, подбирая оптимальные условия записи. Инструкция по работе на самописце имеется на установке.

ЗАДАНИЕ

Установка № 1.

1. *Исследование свободного радикала дифенилкрилгидразила (ДФПГ).*

Для этого следует:

- а) найти сигнал поглощения ЭПР;
- б) найти значение поля H , используя установку ЯМР;
- в) определить на шкале отсчета **2** (см. *Рис.4*) резонансную частоту генератора СВЧ;
- г) вычислить g -фактор ДФПГ, зная частоту генератора СВЧ и резонансное значение поля и пользуясь формулой **(20)**.

Установка № 2.

2. *Исследование спектра Mn^{2+} в сфалерите.*

Записать спектр образца А, представляющего собой кристалл сфалерита (ZnS) с примесью Mn^{2+} . Расстояние между двумя центральными линиями спектра составляет 68,2 Э. Определить расстояние (в Э) между остальными компонентами спектра и его полную протяженность.

2. *Измерение концентрации парамагнитных частиц и факторов спектроскопического расщепления.*

Записать спектр образца Б, который представляет собой смесь трех порошков: двух эталонных и одного измеряемого.

Эталоном № 1 служит свободный органический радикал – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с известным содержанием парамагнитных центров ($N_{\text{этал}} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Эталоном № 2 служит сфалерит с примесью Mn^{2+} , спектр которого (см. Рис.8) используется для градуировки развертки самописца в единицах g -фактора.

Измеряемым образцом является ультрамарин.

Методика измерений.

Измерение g -фактора.

В упражнении, выполненном на установке № 1, величина g -фактора определяется в соответствии с формулой (20) путем измерения H и V .

В данном упражнении предлагается другой метод определения " g ", имеющий ту же физическую основу, но использующий градуировочный спектр. Такой метод широко распространен в практике ЭПР-спектроскопии. В качестве градуировочного служит спектр сфалерита с Mn^{2+} , для которого предварительно были определены эффективные

значения g путем измерения V_0 и значений H для каждой из линий (их значения приведены на *Рис.8*).

Так как развертка магнитного поля и протяжка ленты самописца практически линейны, то развертка самописца по оси X является линейной функцией поля H . Из выражения (20) следует, что H и g обратно пропорциональны, т.е. развертка X является линейной относительно $1/g$ и может быть проградуирована в этих единицах.

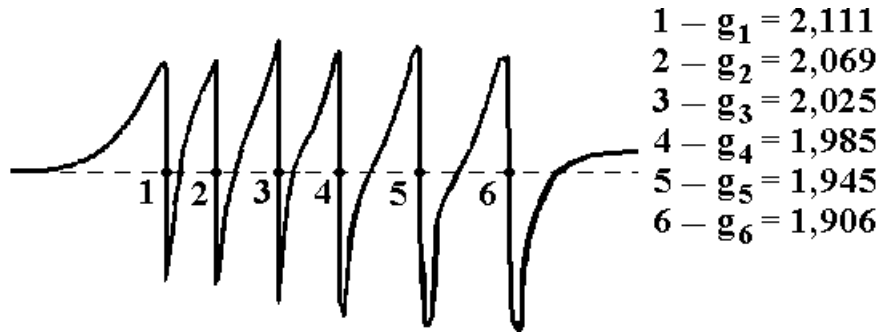


Рис.8. Спектр ЭПР Mn^{2+} в сфалерите.

Определение концентрации парамагнитных частиц.

Как следует из предыдущего (см., например, выражение (19)), концентрация парамагнитных центров N связана с площадью под кривой поглощения ЭПР. Легко видеть, что, если коэффициент b одинаков для измеряемого и эталонного образцов (что в данном случае достигается их совмещением в одном образце), то

$$\frac{N_{изм}}{N_{этал}} = \frac{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \right)_{изм}}{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \right)_{этал}} \quad (22)$$

откуда может быть найдена концентрация $N_{изм}$.

Так как установка СЭПР-2 регистрирует первую производную сигнала поглощения, то площадь под кривой поглощения S получается двойным интегрированием сигнала, представленного на *Рис.9*, т.е.

$$N = b \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} J'(H) dH' dH \quad (23)$$

При аппроксимации формы линии прямоугольниками может быть найдено приближенное выражение для

$$N = b J_0 (\Delta H_{max})^2 \quad (24)$$

J_0 и ΔH_{max} показаны на *Рис.9*.

Тогда по аналогии с (22)

$$N_{изм} = N_{этал} \frac{(J_0(\Delta H_{max})^2)_{изм}}{(J_0(\Delta H_{max})^2)_{этал}} \quad (25)$$

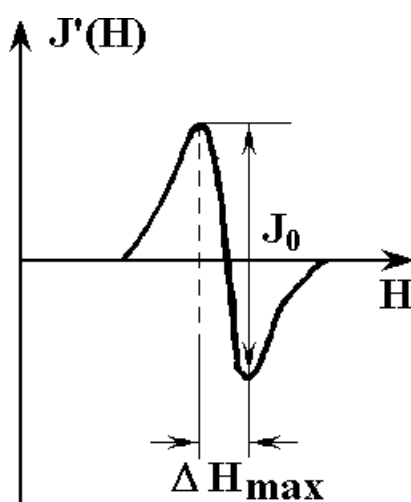


Рис.9. Производная сигнала поглощения ЭПР.

Получение и обработка результатов.

В данном упражнении ставятся две цели.

1. Определить концентрацию парамагнитных центров в измеряемом образце.

2. Определить g - факторы сигналов ЭПР измеряемого образца и эталона № 1.

Внимание! При выполнении этого упражнения при записи спектра образца Б для большей точности при обработке результатов необходимо записать не весь спектр сфалерита, служащего эталоном № 2 (см. Рис.8), а только две линии, обрамляющие сигналы измеряемого и эталонного образца № 1 (см. Рис.10).

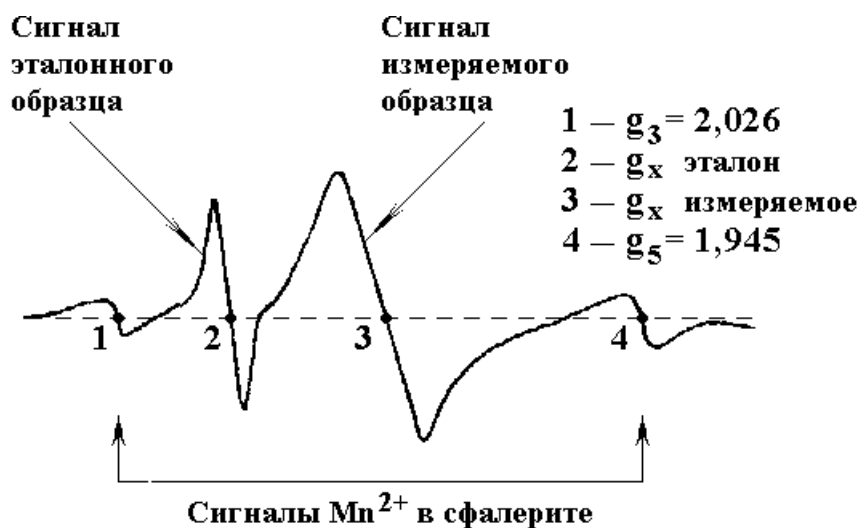


Рис.10. Образец записи измеряемого и эталонного сигналов для определения концентрации парамагнитных частиц и g - факторов.

Обработка спектров.

1. Измерить расстояние между точками **1** и **4** (Рис.10) на экспериментальном спектре и отградуировать его в единицах $1/g$.

2. Измерив расстояния от точки **1** до точек **2** и **3** (Рис.10) и воспользовавшись проведенной выше градуировкой, определить значение $g_{этал}$ (для эталона № 1) и $g_{изм}$ (для измеряемого образца).

3. Так как эталоном № 1 служит ДФПГ, g -фактор которой был определен на установке № 1, сравнить значения " g ", полученные двумя методами.

4. Для сигналов эталона № 1 и измеряемого образца определить J_0 и ΔH_{\max} , как показано на *Рис.9*. Подставив эти величины в формулу (25) и воспользовавшись значением $N_{\text{этал}}$, определить концентрацию парамагнитных частиц в измеряемом образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горяга Г.И. Лекции по атомной физике. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1984, ч.11, с.3–17, 25–29, 47–49, 57–84.
2. Инграм Д. Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. – М.: ИЛ, 1959, гл.6, §1–5.
3. Приложение к настоящему описанию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к задаче "Электронный парамагнитный резонанс"

§ 1. Магнитные свойства атомов

Как отмечалось выше, механический момент электрона \mathbf{P}_k определяется формулой

$$|\mathbf{P}_k| = \hbar \sqrt{k(k+1)} \quad , \quad (\text{П.1})$$

где k – квантовое число, равное l , s или j для орбитального, спинового и полного момента электрона, соответственно.

Векторная модель атома, содержащего n электронов, состоит из $2n$ векторов (n векторов \mathbf{P}_{l_i} и n векторов \mathbf{P}_{s_i}), которые, комбинируя между собой, дают полный момент количества движения атомов \mathbf{P}_J . Рассмотрим метод сложения моментов в случае так называемой *нормальной* или *LS-связи*, которая наиболее часто встречается при исследовании ЭПР.

Если атом содержит два электрона, то их орбитальные моменты \mathbf{P}_{l_1} и \mathbf{P}_{l_2} численно равны $\hbar \sqrt{l_1(l_1+1)}$ и $\hbar \sqrt{l_2(l_2+1)}$, соответственно. Сложение их производится по правилу параллелограмма, т.е. $\mathbf{P}_L = \mathbf{P}_{l_1} + \mathbf{P}_{l_2}$, но, так как суммарный вектор \mathbf{P}_L также есть квантовый вектор, то комбинирование векторов \mathbf{P}_{l_1} и \mathbf{P}_{l_2} возможно только под такими углами, чтобы получаемый в результате сложения вектор \mathbf{P}_L был равен

$$|\mathbf{P}_L| = \hbar \sqrt{L(L+1)} \quad , \quad (\text{П.2})$$

причем

$$L = l_1 + l_2 , l_1 + l_2 - 1 , \dots , | l_1 - l_2 | . \quad (\text{П.2а})$$

При сложении векторов \mathbf{P}_{s_1} и \mathbf{P}_{s_2} также получают векторную сумму \mathbf{P}_S такую, что

$$|\mathbf{P}_S| = \hbar \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{П.3})$$

где

$$S = s_1 + s_2 , s_1 + s_2 - 1 , \dots , | s_1 - s_2 | \quad (\text{П.3а})$$

но так как $s_1 = s_2 = 1/2$, то в случае двух электронов $S = 1$ или 0 .

Наконец, сложение \mathbf{P}_S и \mathbf{P}_L дает полный момент количества движения атома \mathbf{P}_J , величина которого есть

$$|\mathbf{P}_J| = \hbar \sqrt{J(J+1)} , \quad (\text{П.4})$$

где

$$J = L + S , L + S - 1 , \dots , | L - S | \quad (\text{П.4а})$$

Векторная модель атома, содержащего n электронов, строится аналогично, т.е.

$$\mathbf{P}_L = \mathbf{P}_{l_1} + \mathbf{P}_{l_2} + \mathbf{P}_{l_3} + \dots + \mathbf{P}_{l_n} , \quad (\text{П.5})$$

$$\mathbf{P}_S = \mathbf{P}_{s_1} + \mathbf{P}_{s_2} + \mathbf{P}_{s_3} + \dots + \mathbf{P}_{s_n} ,$$

при этом квантовые числа L и S удовлетворяют формулам (П.2) и (П.3) и принимают значения, заключенные между максимальными и

минимальными величинами алгебраических сумм $L = \sum_{i=1}^n l_i$ и $S = \sum_{i=1}^n s_i$,

меняясь через 1, подобно выражениям (П.2а) и (П.3а). Полный момент количества движения P_J определяется формулой (П.4), а квантовое число J – выражением (П.4а). При этом проекция магнитного момента μ_J , связанного с полным механическим моментом, на ось квантования Z равна

$$\mu^Z_J = g_J \beta M_J \quad (\text{П.6})$$

где M_J – магнитное квантовое число, которое может принимать $2J + 1$ значений $J, J - 1, \dots, -J$; β – магнетон Бора;

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{П.7})$$

– фактор Ланде .

В частном случае чисто спинового магнетизма, когда $L = 0$, а $J = S$, величина $g_J = g_S = 2$. При чисто орбитальном магнетизме $S = 0$, $J = L$, $g_J = g_L = 1$.

Как отмечалось выше, энергия такого атома в магнитном поле H равна

$$W_J = g_J \beta M_J H \quad , \quad (\text{П.8})$$

а так как M_J может принимать $2J + 1$ значение, то и уровень атома, обладающего магнитным моментом, расщепляется в магнитном поле на $2J + 1$ подуровень.

Расщепление энергетических уровней атома в магнитном поле приводит к двум интересным физическим явлениям – электронному парамагнитному резонансу и эффекту Зеемана. На примере

рассмотренного выше одноэлектронного атома проиллюстрируем различие этих двух явлений.

§ 2. Сравнение ЭПР с эффектом Зеемана

Для одноэлектронного атома $S = 1/2$, орбитальное квантовое число L может принимать целые значения ($L = 0, 1, 2, \dots$). Рассмотрим два возможных состояния одноэлектронного атома с $L = 0$ (S – состояние) и $L = 1$ (P – состояние). Для S-состояния $J = 1/2$, для P-состояния $J = 1/2$ или $J = 3/2$, отвечающие двум различным энергетическим уровням. В соответствии с принятой спектральной символикой обозначим рассматриваемые уровни $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$. На *Рис.П.1* изображена схема расщепления энергетических уровней $^2S_{1/2}$ и $^2P_{1/2}$ в магнитном поле H . Для обоих уровней расщепление определяется числом $J = 1/2$, точнее - его проекцией, которая может принимать два значения ($M_J = \pm 1/2$), т.е. каждый уровень расщепится на два подуровня.

Согласно правилам отбора, дипольные электрические переходы осуществляются при следующих изменениях квантовых чисел $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta M_J = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$. Переходы *1–4* на *Рис.П.1* между P - и S-состояниями отвечают эффекту Зеемана, выражающемуся в расщеплении линий *оптических* переходов в магнитном поле (см. *Задачу № 15*). Переходы *5* и *6* соответствуют ЭПР (физическая сущность явления ЭПР для одноэлектронного атома рассмотрена выше). Переходы *5* и *6* правилом отбора $\Delta L = 0$ разрешены, так как это *дипольные магнитные* переходы, при которых необходимо выполнение условия $\Delta M_J = \pm 1$ (но

не $\Delta M_J = 0$). Переход **5** имеет место для нижнего (основного) состояния атома; возможен также переход **6** – для верхнего (возбужденного) состояния. Однако, из-за разности заселенностей уровней интенсивность переходов в возбужденном состоянии (**6**) много меньше, чем в основном.

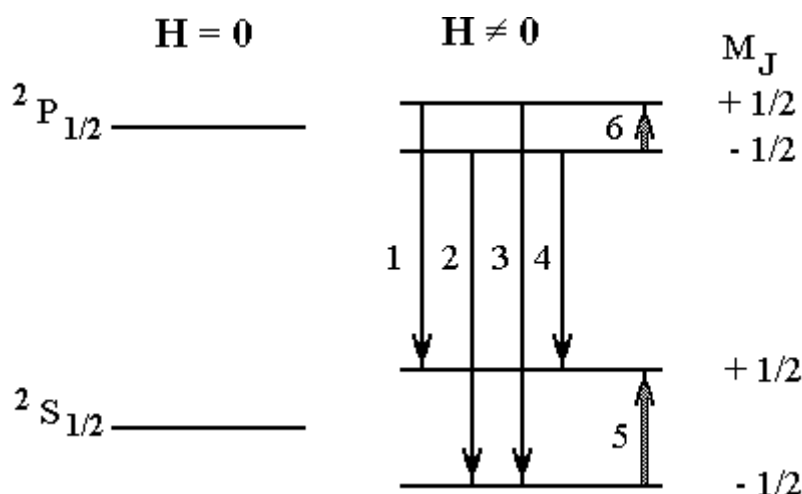


Рис.П.1. Иллюстрация различия между эффектом Зеемана и ЭПР на примере одноэлектронного атома.

Таким образом, в основе эффекта Зеемана и ЭПР лежит одно и то же физическое явление – расщепление электронных энергетических уровней атома вследствие взаимодействия его магнитного момента с внешним магнитным полем H . Однако, это явление проявляется в двух случаях по-разному. При эффекте Зеемана наблюдается расщепление линий *оптического* спектра в магнитном поле, тогда как при ЭПР имеет место *поглощение* электромагнитной энергии (микроволнового диапазона), сопровождающееся переходом электронов *с нижнего на верхний "магнитный" подуровень одного и того же уровня*.

§ 3. Парамагнетизм с точки зрения строения атома

Выше отмечалось, что электронный парамагнетизм вещества связан с существованием собственных магнитных моментов у атомов или молекул, входящих в это вещество. И те и другие содержат электроны, каждый из которых обладает магнитным моментом. Однако далеко не каждое вещество является парамагнитным. Причина состоит в том, что в многоэлектронных системах в результате сложения моментов отдельных электронов суммарный магнитный момент чаще всего оказывается равным нулю. Исходя из принципа Паули, можно показать, что **нулю равняется суммарный магнитный момент каждой полностью заполненной электронной оболочки или подоболочки атома.**

Магнитными моментами могут обладать частично заполненные электронные оболочки, в частности, внешние (валентные). Но хорошо известно, что причиной возникновения химических связей является стремление элементов иметь заполненные электронные оболочки, т.е. в результате образования химических (как гетеро-, так и гомополярных) связей суммарный магнитный момент участвующих в этих связях частиц становится равным нулю, что и определяет факт существования сравнительно небольшого количества парамагнетиков.

Природа возникновения парамагнетизма различна. Наиболее распространенными являются парамагнетики, содержащие в своем составе так называемые элементы промежуточных групп периодической системы с недостроенными внутренними (d - и f -) оболочками. Из веществ, не содержащих переходных элементов, ЭПР могут давать органические свободные радикалы, содержащие неспаренные электроны, не участвующие в химических связях; свободные электроны в металлах и полупроводниках; электроны, захваченные на естественных или радиационных дефектах в твердых телах; и некоторые другие.

Следует отметить, что ЭПР может наблюдаться в твердых телах, жидкостях и газах, при этом в силу ряда экспериментальных причин особого развития ЭПР-спектроскопия в газах не получила.

§ 4. ЭПР как область спектроскопии

ЭПР представляет собой один из разделов спектроскопии, в основе которой лежит квантовое соотношение

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (\text{П.9})$$

частным случаем которого является "резонансное условие" ЭПР

$$h\nu = g\beta H \quad (\text{П.10})$$

Как уже отмечалось выше, спектроскопия ЭПР относится к микроволновому диапазону электромагнитного излучения, для передачи которого используется волноводная техника. В ЭПР так же, как и в других разделах спектроскопии, измеряются частоты переходов, интенсивности и формы спектральных линий. Задача исследователей – извлечь из этих параметров необходимую информацию о свойствах парамагнитной частицы и ее окружения.

4.1. Ширина линии ЭПР. Как было отмечено выше, ширина спектральной линии $\Delta\nu$ через соотношение неопределенностей Гейзенберга связана со средним временем жизни частицы в данном состоянии, τ :

$$\Delta\nu \cong 1 / \tau \quad (\text{П.11})$$

т.е. спектральная линия имеет конечную (естественную) ширину, определяемую временем жизни спонтанно излучающего атома в возбужденном состоянии. При взаимодействии излучающего атома с

другими атомами время жизни возбужденного состояния уменьшается и, согласно (П.11), ширина линии возрастает. Естественная ширина линии в радиодиапазоне очень мала, и ее вклад в наблюдаемую ширину линии ЭПР пренебрежимо мал. Ширина линии ЭПР определяется различными факторами, из которых наиболее важными являются спин-спиновые и спин-решеточные взаимодействия.

4.1.1. Спин-решеточные взаимодействия. Уширение линии за счет спин-решеточной релаксации возникает благодаря взаимодействию парамагнитного центра с тепловыми колебаниями решетки. Энергия, поглощаемая парамагнитным центром, передается безызлучательно в решетку, из-за чего время жизни на возбужденном уровне сокращается. В этом случае возникает уширение, определяемое формулой (П.11), где $\tau = \tau_I$, а τ_I – время спин-решеточной релаксации.

Колебания решетки создают флуктуирующее электрическое поле, которое модулирует орбитальное движение магнитных электронов. Не существует прямого взаимодействия электрического поля со спиновыми магнитными моментами, т.е. невозможна прямая передача энергии из магнитной системы в решетку. Перенос происходит благодаря спин-орбитальной связи.

Здесь необходимо подчеркнуть также, что, благодаря спин-решеточным взаимодействиям, в принципе, возможно наблюдение ЭПР. Действительно, как отмечалось выше, поглощение электромагнитной энергии при ЭПР возможно благодаря тому, что заселенность нижнего энергетического уровня выше, чем верхнего. При ЭПР эти заселенности выравниваются и, если бы не было спин-решеточной релаксации, поглощение, начиная с некоторого момента времени, должно прекратиться (явление "насыщения"). Благодаря спин-решеточным взаимодействиям происходят безызлучательные переходы с верхнего уровня на нижний и

создаются условия для нового поглощения. Чем слабее спин-решеточные взаимодействия, тем сильнее тенденция к насыщению.

4.1.2. Спин-спиновые взаимодействия. Изменение времени жизни τ возможно также за счет спин-спиновых взаимодействий резонансного типа. Они осуществляются между тождественными парамагнитными частицами, имеющими эквидистантные уровни в магнитном поле, и приводят к переходам, которые эквивалентны обмену квантами между соседними парамагнитными центрами. В результате этого обмена время жизни отдельного центра уменьшается; это время жизни связывают со "временем спин-спиновой релаксации" τ_2 .

К уширению линии могут приводить также диполь-дипольные магнитные взаимодействия. Поле, создаваемое парамагнитным центром на соседнем центре, имеет величину порядка μ_0 / r^3 , где r – расстояние между этими центрами, т.е. зависит от концентрации парамагнитных частиц.

Следует отметить, что ширина линии, в которой могут преобладать и другие вклады, является фактором, определяющим самую возможность экспериментального наблюдения явления ЭПР, так как если эта ширина больше, чем, например, доступный экспериментатору диапазон изменения магнитного поля, то она не может быть зарегистрирована. Кроме того, при больших ширинах не могут быть выявлены детали спектра. Поэтому применяются различные методы уменьшения ширины линии, когда это возможно. Так, из изложенного выше следует, что спин-спиновые взаимодействия зависят от содержания парамагнитных центров в веществе, а спин-решеточная релаксация, связанная с колебаниями решетки, должна зависеть от температуры. Поэтому для сужения линий применяются такие меры, как снижение концентрации парамагнитных

центров, что достигается так называемым диамагнитным разбавлением, т.е. помещением парамагнитных центров в диамагнитную среду, а также понижением температуры наблюдения.