

Московский Государственный Университет

**им. М.В. Ломоносова**

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ

ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
им. Д.В.СКОБЕЛЬЦЫНА

**Атомный практикум**

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ

РЕЗОНАНС

Лабораторная работа №14

*УНЦ ДО  
Москва  
2006*

УДК 539.18

ББК 22.28

Л.Д.Богомолова , В.А.Жачкин ,  
Н.В.Коропченко , Н.А.Красильникова  
.АТОМНЫЙ ПРАКТИКУМ. Электронный па-  
рамагнитный резонанс. Лабораторная работа №  
14. Под редакцией Красильникова С.С. Учебное  
пособие. М. : Издательский отдел  
УНЦ ДО , 2005 . – 54 стр.

ISBN 5-211-03287

Лабораторная работа из цикла «Атомный прак-  
тикум» физического факультета МГУ по общему  
курсу «Атомная физика».  
Для студентов физического факультета МГУ.

**ISBN 5-211-03287**

© Л.Д.Богомолова , В.А.Жачкин ,  
Н.В.Коропченко , Н.А.Красильникова

© Московский Государственный  
Университет, 2006

## 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  $\mu$ , если она обладает механическим моментом количества движения.

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.

Орбитальный момент количества движения отдельного электрона  $\vec{l}$  в атоме характеризуется квантовым числом  $l$  и равен

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (1)$$

Спин  $\vec{S}$  выражается через квантовое число  $S$  как

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (2)$$

Полный момент количества движения  $\vec{j}$  зависит от квантового числа  $j$ :

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (3)$$

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

Если частица содержит  $n$  электронов, то её ре-

зультирующий орбитальный  $\vec{L}$  и спиновый  $\vec{S}$  моменты могут быть получены по правилам **векторного**

**сложения моментов** при этом  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  характеризуются квантовыми числами  $L$  и  $S$  аналогично выражениям (1) и (2). Полный момент количества движения частицы в целом  $\vec{J}$  определяется квантовым числом  $J$ , которое в случае  $LS$ -связи принимает значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (4)$$

При этом проекция магнитного момента  $\mu_J$ , связанного с полным механическим моментом, на ось  $Z$  равна

$$\mu^Z_J = g_J \beta M_J \quad (5)$$

где фактор Ланде

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Здесь  $M_J$  – проекция момента  $\vec{J}$  на ось квантования (на пример, на ось  $Z$ , совпадающую с направлением приложенного магнитного поля).  $M_J$ , может принимать  $J+1$  значений от  $+J$  до  $-J$ , меняясь через единицу. Величина

$$\beta = \frac{e \hbar}{2 m c} \quad (7)$$

носит название *магнетона*, и для электрона она равна  $\beta = 9,27 \cdot 10^{-21}$  эрг/Э (магнетон Бора). Здесь  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света.

Полный магнитный момент частицы  $\mu_F$  обусловлен моментами её электронных оболочек и ядра, т.е.

$$\mu_F = \mu_J + \mu_I \quad (8),$$

где  $\mu_I$  – магнитный момент ядра.

Поскольку масса ядра на три порядка больше величины массы электрона, то ядерный магнетон соответственно на три порядка меньше магнетона Бора, т.е. 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

$$W = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H}) \quad (9)$$

в частном случае электронного магнетизма энергия равна

$$W_J = g_J \beta M_J H \quad (10)$$

где  $M_J$  – магнитное квантовое число, определяющее проекцию полного момента количества движения  $J$  на направление магнитного поля.

## 1. Природа электронного парамагнитного резонанса.

Рассмотрим природу явления ЭПР сначала на простейшем частном примере "одноэлектронного" атома<sup>\*)</sup>, 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  $S = \frac{1}{2}$ ; соответственно,  $M_S$  имеет два значения ( $M_S = +\frac{1}{2}$  и  $M_S = -\frac{1}{2}$ ); при этом проекция магнитного момента  $\mu_S$  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 (10) двум возможным ориентациям спинов будут соответствовать энергии  $W_1 = -\frac{1}{2} g_S \beta H$  и  $W_2 = +\frac{1}{2} g_S \beta H$ , т.е. в магнитном поле возникает два энергетических уровня с разностью энергий

$$\Delta W = W_2 - W_1 = g_S \beta H \quad (11)$$

Если мы имеем в веществе  $N_0$  идентичных атомов рассмотренного типа, то при термодинамическом равновесии при температуре  $T$  их электроны будут распределены

<sup>\*)</sup> Под "одноэлектронным" атомом понимается частица, на внешней оболочке которой находится один электрон, а внутренние оболочки либо полностью заполнены, либо отсутствуют.

между этими уровнями, согласно закону Больцмана, таким образом, что отношение заселенностей  $N_2$  и  $N_1$  уровней 2 и 1, соответственно, равно

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta W}{kT}} \quad (12)$$

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  $\nu$  такой, что

$$h\nu = \Delta W = g_S \beta H \quad (13)$$

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 (13). 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 прини-

мать  $2J + 1$  значений. Согласно (10) в магнитном поле энергетический уровень атома с данным  $J$  расщепится на  $2J + 1$  подуровень с энергиями, определяемыми (10).

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

$$h\nu = \Delta W_{M'M''} = g_J \beta H (M_J' - M_J'') = g_J \beta H \Delta M_J \quad (14)$$

Поскольку мы имеем дело с *магнитными дипольными переходами*, то для них должно выполняться правило отбора  $\Delta M_J = \pm 1$ , т.е. выражение (14) преобразуется к виду

$$h\nu = g_J \beta H \quad (15)$$

Частным случаем выражения (15) является формула (13) для чисто спинового магнетизма, когда  $g_J = g_S$ . Все рассуждения, касающиеся ЭПР для одноэлектронного атома, можно перенести на многоэлектронную систему.

## 2. 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.

**2.1. Ширина линии ЭПР.** Ширина спектральной линии ( $\delta E$ ) в общем случае возникает за счет конечного времени пребывания частицы в возбужденном состоянии и непосредственно связана с соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\delta E \cong \frac{\hbar}{\tau}, \quad (\text{а}) \quad \text{или} \quad \Delta\nu \cong \frac{1}{\tau}, \quad (\text{б}) \quad (16)$$

где  $\tau$  - среднее время жизни частицы в данном состоянии.

Здесь следует подчеркнуть, что "резонансное условие" ЭПР (15) экспериментально реализуется двумя путями:

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

2) либо фиксируется частота  $\nu$  и сканируется поле  $H$ . В этом случае ширина линии выражается через интервал значений поля  $\Delta H$ . В подавляющем большинстве спектрометров (в том числе и используемых в этой работе) осуществляется сканирование поля при фиксированной частоте, т.е. **ширина линии выражается через  $\Delta H$** . Ширина линии ЭПР определяется различными факторами, из которых наиболее важными являются взаимодействия па-

рамагнитных частиц между собой и тепловые колебаниям решетки.

## 2.2. 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  $\Delta H$  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

$$J_{инт} = \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \quad (17)$$

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

При реально используемых частотах и температурах  $N_1 \gg N_2$ , т.е. 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 (интегральной интенсивности сигнала ЭПР).

Таким образом,

$$N_0 = b J_{инт} = b \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH, \quad (18)$$

где  $b$  – коэффициент, зависящий от условий эксперимента.

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

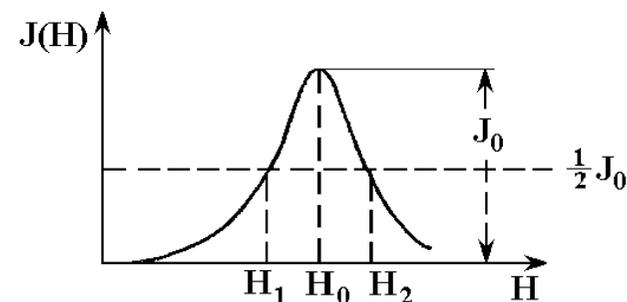


Рис.1. Линия поглощения ЭПР.

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 (18) рассчитывается численно.

## 2.3. 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 (7) 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 (13) и (15) путем подстановки измеренных значений  $\nu$  и  $H$ , а также констант  $\beta$  и  $h$  в эти выражения.

#### 2.4. 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.2* 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, в одноэлектронном атоме *дипольные электрические* переходы осуществляются при следующих изменениях квантовых чисел  $\Delta L = \pm 1$ ;  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

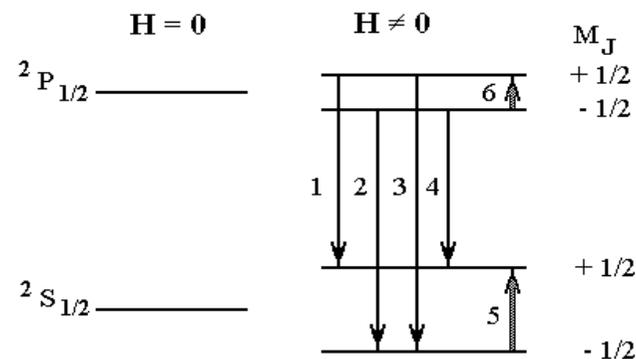


Рис.2. Иллюстрация различия между эффектом Зеемана и ЭПР на примере одноэлектронного атома.

Переходы **1–4** на *Рис.2* 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.

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*.

## 2.5. 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 недостро-

енными 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.

## 2.6. 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  $\mu_S$  будет обладать шестью возможными значениями энергии, в результате чего каждый электронный уровень

расщепится на шесть подуровней сверхтонкой структуры (Рис.3).

## § 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 ( $ZnS$ ) в качестве примеси.

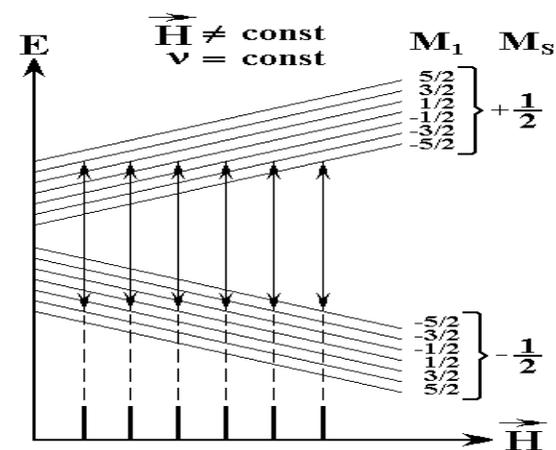


Рис.3. Сверхтонкое расщепление электронных подуровней с  $M_S = + 1/2$  и  $M_S = - 1/2$  иона  $Mn^{2+}$  в сфалерите и переходы между ними.

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 (15), 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.4.

#### **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, посту-

пающем 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**.

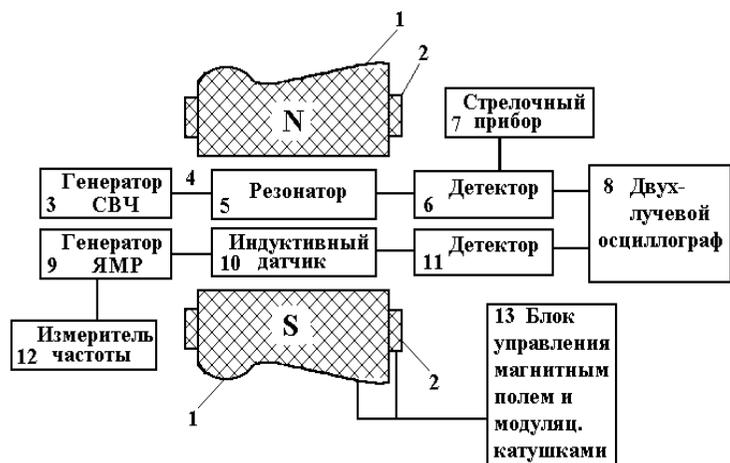


Рис.4. Блок - схема установки № 1 для наблюдения электронного парамагнитного резонанса.

## 2. Приборы, входящие в состав ЭПР - спектрометра.

а) Источником СВЧ-мощности служит генератор сигналов высокочастотный типа Г4-111Г (Рис. 5), настроенный на частоту порядка 10 ГГц. В процессе работы требуется подстройка генератора. Для этого нужно воспользоваться ручкой **1** "частота", а также ручкой **3** «уровень мощности».

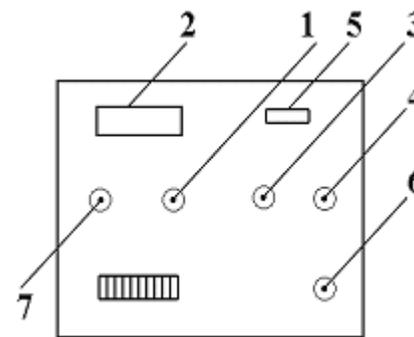


Рис.5.Передняя панель высокочастотного генератора сигналов: **1** – частота; **2** – шкала отсчета; **3** – уровень мощности; **4** – чувствительность; **5** – шкала чувствительности; **6** – амплитуда; **7** – сеть.

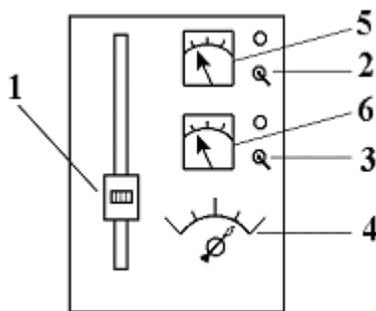


Рис.6. Блок управления током электромагнита и модулирующих катушек (50 гц) : **1** – реостат ; **2** – тумблер электромагнита ; **3** – тумблер «модуляция 50 гц» ; **4** – ручка автотрансформатора ; **5** – амперметр тока электромагнита ; **6** – амперметр тока модулирующих катушек .

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.6). 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 **(15)** определить напряженность магнитного поля, в котором происходит ЯМР.

В данной работе ЯМР (Рис.4) 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. Изменяя частоту ЯМР и зная  $g$ -фактор водородсодержащего вещества, находящегося в датчике, и ядерный магнетон, можно определить напряженность резонансного магнитного поля по формуле

$$H = 0,234864 f \quad (19)$$

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.4) 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 "↑" картина смещается по оси У в нужную сторону, если в этом есть необходимость.

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

Ручка с гравировкой "↔" позволяет перемещать наблюдаемую картинку по оси Х.

#### 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.4) и используя ручки 1 "частота" и 3 "уровень мощности" (см. Рис.5) генератора СВЧ 3 (рис.4) добиться максимального отклонения светового зайчика амперметра 7. Затем подсоединить секцию 6 к осциллографу 8.

3. Включить модулирующие катушки (тумблер 3, см. Рис.6). Затем повернуть ручку "амплитуда модуляции 50 Гц" на 10–15 делений.

4. Включить электромагнит (тумблер 2, Рис.6). 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. Кроме того, сигналы могут быть перевернуты по фазе.

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.4*). Внешний вид сигнала ЯМР также содержит две линии по той же причине, но имеет форму производной сигнала поглощения, изображенного на рис.1. Продолжая вращение ручки «частота», совместить по вертикали сигналы ЭПР и ЯМР.

8. Определить частоту генератора Ш 1-1 по частотомеру ЧЗ-22 (**12**, *рис.4*), для чего установить attenuator "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.5*).

### **ЗАДАНИЕ**

1. *Исследование свободного радикала дифенилпикрилгидразида (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.5*) резонансную частоту генератора СВЧ;

г) вычислить  $g$ -фактор ДФПГ, зная частоту генератора СВЧ и резонансное значение поля и пользуясь формулой (15).

### **УСТАНОВКА № 2.**

#### **1. Принцип работы спектрометра.**

Установка состоит из компактного стандартного ЭПР-спектрометра СЭПР-2 и приборов для регистрации сигналов: осциллографа и компьютера. Так же как и в установке № 1, спектрометр СЭПР-2 работает на фиксированной частоте ( $\approx 10$  ГГц).

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, представляющий собой диод Гана, создает колебания СВЧ постоянной частоты и мощности. Как уже отмечалось, спектрометр СЭПР-2 отличается от простейшего спектрометра установки № 1 использованием ВЧ-модуляции. Демодуляция осуществляется в синхрон-

ном детекторе, с выхода которого сигнал после усиления в **6** подается на вход вертикальной развертки осциллографа или на компьютер.

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 ("Р"), перегрузки источника тока ("Н"), перегрузки усилителя сигнала ("У").

## 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, находится 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 не включена развертка магнитного поля.

3. Тумблер "пуск"—"стоп" установить в позицию "пуск", т.е. включить генератор треугольного напряжения (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 " $\Delta$ Н" **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 " $\Delta$ Н" **12** и провести все операции контроля, перечисленные в п.п. 1–5 с тем, чтобы не было превышения тока.

6. Переключатель " $\Delta$ Н" **12** переключить в положение 0.05. В этом значении он должен находиться в процессе всей работы.

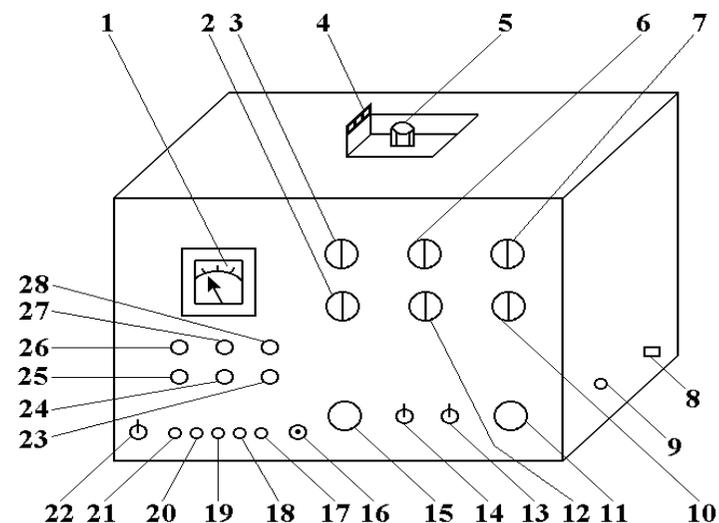


Рис.7. Панель управления прибора СЭПР-2:

**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 ( $\tau$ ); **7** – регулировка усиления усилителя сигнала ( $\gamma$ ); **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 ( $\Delta H$ ); **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 ("I"-кнопка); **19** – кнопка запуска генератора СВЧ ("Р» -кнопка); **20** – контроль треугольного напряжения развертки ("Х» -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 ("стоп"); **28** – индикатор включения медленной развертки ("рег.")

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

8. 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 до 100 мкА, то плавной регулировкой ручки подстройки частоты генератора СВЧ **8** добиться, чтобы стрелка прибора возвратилась в требуемый интервал (5-25 мкА). При этом необходимо, чтобы отклонение было как можно меньшим для данного конкретного образца.

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

Убедиться в наличии на экране осциллографа горизонтальной развертки и шумового сигнала. Ручкой точной установки напряженности магнитного поля  $H_0$  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.

10. После нахождения сигнала ЭПР на осциллографе перейти к работе на компьютере.

## ЗАДАНИЕ

На установке **2** проводятся следующие измерения:

1. Измерение концентрации парамагнитных центров в порошке ультрамарина с использованием в качестве эталона ДФПГ, совмещенного с ультрамарином в одной ампуле (образец №1) .

2. Определение фактора спектроскопического расщепления в ультрамарине и ДФПГ с использованием в качестве эталона отградуированные ранее значения  $g$  в сфалерите. Все три вещества помещены в одну ампулу (образец Б).

3. Исследование сверхтонкой структуры иона  $Mn^{2+}$  в сфалерите (образец «сфалерит»).

### 1. Регистрация спектров ЭПР

1. Для запуска программы на экране компьютера нажать на ярлык "EPR", расположенный в папке «Практикум» - «5-01» - «ЭПР».

На появившейся заставке поставить точку в окошке «базовая URAN» и нажать клавишу «Продолжение». В появившемся окне выбрать «init.txt», после чего на мониторе появится некоторый спектр, указывающий на то, что программа готова к работе. Нажать кнопку «Обновить».

2. Поместить в резонатор **образец №1**, который представляет собой смесь двух порошков: эталонного (узкого-ДФПГ) и измеряемого (более широкого-ультрамарина). На экране компьютера подвести курсор к кнопке «читать» и нажать её. В предложенной папке выбрать (открыть) любой файл, начинающийся с «obr1.\*». Этот файл выводит на экран калибровочный спектр Образца №1.

3. С помощью мышки выделить всю область экрана. Установить ток амперметра СЭПР-2 в самое минимальное положение, после чего запустить набор спектра Вашего образца клавишей «непрерывно». В правом верхнем углу экрана должно появиться дополнительное зеленое окно, в котором наблюдается накопление экспериментального спектра исследуемого Образца №1 и процесс его усреднения в результате многократного накопления сигнала. Запись спектра проходит правильно, если в зеленом окне появилась кривая, похожая на калибровочный спектр Образца №1, а в левом углу экрана программы красные цифры меняются 1, 2, ..., 19 или 49, ведя счет накоплениям точек (число таких накоплений задаётся предварительно в режиме «Параметры» и может быть равно 20, 50, 100 и т.д.).

4. Если этого не происходит, это означает, что набор спектра производится, но на экране не отображается, потому что в пункте «Параметры» заданы неправильные контрольные точки (эти точки могли остаться от предыдущих измерений) и их следует задать заново. Чтобы вывести на экран набранный спектр, надо нажать еще раз кла-

вишу «непрерывно». На экране компьютера должен появиться спектр исследуемого образца. Чтобы задать контрольные точки (точки запуска), надо выделить пик, по которому осуществляется запуск ( в данном случае пик ДФПГ), и используя клавишу «лупа», определить максимальное значение амплитуды пика ( гистерезисного порога).

Нажмите кнопку «Параметры», находящуюся в левом нижнем углу экрана. В появившемся окне следует обратить внимание на цифры, стоящие в следующих строках:

1. Верхнее значение гистерезисного порога
2. точка «А»
3. точка «В»

Набор спектра будет происходить правильно тогда, когда абсциссы точек А и В находятся на левом крыле запускающего пика и значения амплитуды пика в обеих точках превышают значение гистерезисного порога.

Задайте новые координаты точек А и В в соответствии с верхним значением гистерезисного порога.

5.Нажав кнопку «ОК», вернитесь в главный экран программы и вновь запустите набор спектра с помощью клавиши «непрерывно».

Изменение координат точек А и В следует делать до тех пор, пока не начнется набор спектра в правом верхнем окне.

Если режим накопления выбран правильно, то после того, как программа отсчитает заданное количество накоплений, на экране отобразится спектр исследуемого образца. Его необходимо записать в текстовом виде для последующей обработки в программе Excel.

6.Для записи полученного усредненного спектра нажать кнопку «Экспорт». В появившемся окне установить номера каналов от 0 до 2000, при этом диапазон развертки на оси X должен быть выражен в **дискретах**.

Щелкнуть курсором по клавише «Данные в текст». В появившемся окне дать файлу название типа **фамилия-обр1-дата** и сохранить в папке **Student**, для чего следует выйти из папки **EPR** на два уровня вверх.

7.Вставить в резонатор спектрометра образец «сфалерит», и получить на осциллографе его спектр, ко-

торый состоит из 6-ти линий сверхтонкой структуры (см. рис.3). Ток амперметра спектрометра необходимо установить в наиболее возможный минимум для данного образца.

Протяженность спектра сфалерита больше, чем для Образца №1, и для определения области его локализации надо «прочитать» и, соответственно, загрузить в программу любой текстовый файл, название которого начинается на «sf\*\*\*\*».

Нажать кнопку «Обновить».

Далее выполнять все операции по набору спектра образца «Сфалерит» и записи его в файл по аналогии с выше изложенным. Щелкнув курсором по клавише «Данные в текст», дать файлу название типа **фамилия-сфал-дата** и сохранить в папке **Student**.

7. Заменить образец «Сфалерит» образцом Б, который представляет собой смесь трех порошков: ДФПГ, ультрамарина и сфалерита. Получить на осциллографе спектр ЭПР, установив минимальный ток амперметра.

Далее на компьютере выполнить те же операции, что и для образца №1 и образца «Сфалерит». Для выбора

области усреднения спектра, которая несколько шире, чем для Образца № 1, использовать текстовый файл, название которого начинается с «В\*\*\*\*». Так же, как для Образца №1, сигнал ДФПГ должен располагаться со стороны более низких номеров каналов. По обе стороны от этих сигналов располагаются линии сфалерита (см. ниже). После набора экспериментального спектра образца Б его надо экспортировать по аналогии со спектром Образца №1 для записи в текстовом формате и последующей обработки. Дать имя файлу типа **Фамилия-обрБ-дата**.

8. После записи всех трех образцов в текстовом формате вызвать программу Excel. В папке Student выбирать последовательно каждый из трех записанных спектров.

9. Для каждого из трех образцов на мониторе появятся три столбца, один из которых (А)- номер канала (от 0 до 2000), второй (В)- амплитуда сигнала, соответствующая этому номеру канала, и в третьем (С)- появятся точки, которые необходимо стереть. Далее, выделив столбцы А и В, построить спектры на диаграммах, занимающих весь экран.

10. Для дальнейшей обработки спектра образца №1 нужно выделить область спектра, соответствующую

правильному взаимному расположению ДФПГ и ультрамарина, т.е. узкий сигнал ДФПГ должен быть расположен слева от широкого сигнала (со стороны низких номеров каналов). При этом производные обоих сигналов должны быть положительными. При этом необходимо отсечь все лишние каналы с тем, чтобы две линии (эталонная и измеряемая) занимали весь экран. Фон диаграммы сделать прозрачным.

11. Далее перейти к спектру образца Б, который должен содержать линии ДФПГ и ультрамарина, а также вторую и последнюю линии сфалерита. Такой спектр также должен занимать весь экран.

12. Спектр образца «сфалерит» должен содержать все 6 линий сфалерита. К его изображению на экране те же требования, необходимые для оптимальных условий обработки спектра.

13. Каждый из спектров следует надписать. Для этого в меню «диаграмма» использовать кнопку «заглавие», в котором нужно написать фамилию, дату и номер образца.

Все спектры следует распечатать.

В *Приложении* будет детально описана методика регистрации спектров и их обработка в программе Excel.

## ИЗМЕРЕНИЯ

### 1. Измерение концентрации парамагнитных частиц.

Измерение концентрации парамагнитных частиц осуществляется на образце №1, содержащем в качестве *эталона* свободный органический радикал – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с известным содержанием парамагнитных центров ( $N_{\text{этал}} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). *Измеряемым* образцом является ультрамарин. Следует подчеркнуть, что оба сигнала частично перекрываются в области низких номеров каналов. Кроме того, из-за быстрой развертки магнитного поля форма линии ДФПГ искажена.

Как следует из предыдущего (см., например, выражение (18)), концентрация парамагнитных центров  $N$  связана с площадью под кривой поглощения ЭПР. Легко видеть, что, если коэффициент  $b$  одинаков для измеряемого и эталонного вещества (что в данном случае достигается их совмещением в одном образце), то

$$\frac{N_{\text{изм}}}{N_{\text{этал}}} = \frac{\left( \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \right)_{\text{изм}}}{\left( \int_{-\infty}^{+\infty} J(H) dH \right)_{\text{этал}}} \quad (20)$$

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

Так как установка СЭПР-2 регистрирует первую производную сигнала поглощения, то площади под кривы-

ми поглощения эталонного и измеряемого образца получают двойным интегрированием сигналов в программе Excel.

### 2. Исследование спектра $Mn^{2+}$ в сфалерите.

Образец «сфалерит», представляет собой поликристаллический сфалерит ( $ZnS$ ) с примесью ионов  $Mn^{2+}$ , который дает спектр, состоящий из 6-ти линий сверхтонкой структуры (см. рис.3). В предположении, что «ноль» производной третьей линии СТС соответствует  $H = 3122$  Э, а четвертой  $-H = 3188,2$  Э, отградуировать ось абсцисс в единицах магнитного поля  $H$ , после чего определить расщепление между линиями СТС в Э.

### 3. Измерение факторов спектроскопического расщепления.

Образец Б, как отмечалось выше, представляет собой смесь трех порошков: ДФПГ, ультрамарина и сфалерита. Последний используется в качестве эталона для определения фактора спектроскопического расщепления первых двух веществ. В упражнении, выполненном на установке № 1, величина  $g$ -фактора определяется в соответствии с формулой (15) путем измерения  $H$  и  $\nu$ .

В данном упражнении предлагается другой метод определения " $g$ ", имеющий ту же физическую основу, но использующий градуировочный спектр. Такой метод широ-

ко распространен в практике ЭПР-спектроскопии. В качестве градуировочного служит спектр сфалерита с  $Mn^{2+}$ , для которого предварительно были определены эффективные значения  $g$  путем измерения  $\nu_0$  и значений  $H$  для каждой из линий СТС (их значения приведены на Рис.8).

Из выражения (15) следует, что  $H$  и  $g$  обратно пропорциональны, т.е. развертка спектра должна быть отградуирована в единицах  $1/g$ .

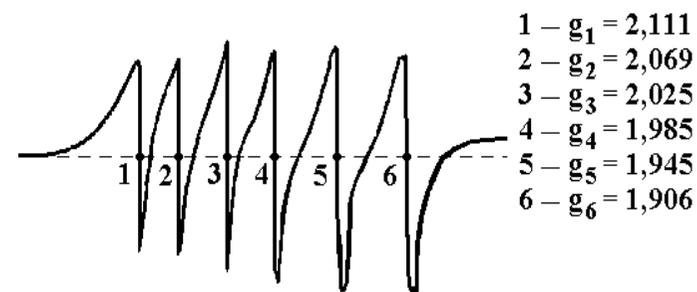


Рис.8. Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в сфалерите.

Сигналы измеряемых веществ находятся в области четвертой линии (рис.8), частично перекрываясь с третьей и пятой. Поэтому для градуировки развертки в единицах  $1/g$  целесообразно воспользоваться значениями  $g$ -фактора второй и шестой линий.

После этого определить  $1/g$  (и соответственно  $g$ -фактор) для ультрамарина по нулевому значению производной. По указанным выше причинам сигнал ДФПГ не пересекает нулевую линию. Поэтому  $1/g$  (и соответственно  $g$ -фактор) для этого сигнала следует оценить по середине линии

производной. Так как  $g$ -фактор ДФПГ был определен на установке № 1, сравнить значения " $g$ ", полученные двумя методами.

#### 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.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

##### Необходимые сведения при работе в программе Excel.

1. Как отмечалось выше, после ввода текстового файла в Excel в появившихся столбцах надо стереть столбец с точками и выделить первые два столбца. Затем, нажав кнопку «мастер диаграмм», получить список возможных операций. Нужно выбрать операцию «точечная», затем нажать на изображение гладких сплошных линий, а затем сразу на кнопку «готово». В результате на экране появится диаграмма, изображающая полученные спектры. Чтобы увеличить её до размера экрана, надо нажать на кнопку «диаграмма» и затем выбрать термин «размещение». Появится изображение всего спектра при развертке каналов от 0 до 2000.

Для того, чтобы вывести нужный диапазон номеров каналов, оптимальный с точки зрения развертки исследуемого спектра на весь экран, необходимо щелкнуть по оси абсцисс и на кнопке «формат» выбрать операцию «шкала», на которой определить минимальный и максимальный номера каналов. Это позволит отсечь все лишние каналы

так, чтобы нужные линии занимали весь экран. Затем стереть справа название «ряд 1», фон диаграммы сделать прозрачным, нажав на кнопку «формат» и выделив область диаграммы».

Так как записанные спектры в форме производной имеют только положительные амплитуды, необходимо найти «нулевую» линию.

Для этого сформируем новый столбец «С».

в ячейку С1 записываем «0» ,

в ячейке С2 пишем формулу «=В2- число, стоящее в ячейке В1», «enter»

в ячейке С3 пишем «=В3- число, стоящее в ячейке В1», «enter»

Далее выделяем курсором в столбце С ячейки со второй по последнюю, содержащую значащие цифры. Нажимаем «Ctrl-D». В результате должен сформироваться столбец С. Выделяем столбцы А, В и С и на отдельной закладке строим два графика, соответствующие столбцам В и С

Такую операцию необходимо провести для всех трех спектров.

## **ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.**

*1.Определение концентрации парамагнитных частиц в образце №1* осуществляется следующим образом:

1.После того, как график производных приведен к нулевой линии, спектр надо преобразовать в спектр поглощения. Для этого формируем новый столбец D.

- В ячейке D1 записываем число из ячейки С1,
- В ячейке D2 пишем формулу «=D1 +С2», «enter»
- В ячейке D3 пишем формулу «=D2 +С3», «enter»

Далее выделяем курсором в столбце D ячейки со второй по последнюю, содержащую значащие цифры. Нажимаем «Ctrl-D». В результате должен сформироваться столбец D . Выделяем столбцы А, В, С и D и на отдельной закладке строим график, соответствующие столбцам В, С и D.

В столбце D будут находиться значения, описывающие спектр поглощения (не производную). Построить спектр поглощения. Выберите значения каналов, соответствующие максимальному растяжению спектра на экране.

2.Скорее всего концы спектра не попадают на нулевую линию, т.е. спектр имеет наклон, который следует убрать, формируя столбец E следующим образом:

- В ячейке E1 записываем число, соответствующее координате У самой левой точки спектра поглощения,
- В последней ячейке столбца E записываем число, соответствующее координате У самой правой точки спектра поглощения,

- Выделяем столбец E от точки E1 до последней, содержащей координату У самой правой точки спектра поглощения,

- Дальше в меню «Правка» выбираем пункт «Заполнить», затем «Прогрессия». Расположение « по столбцам», тип «арифметическая», ставим галочку «Автоматическое определение шага», нажимаем «ОК».

3. Если просуммировать все ячейки столбца E (просто выделив их все), внизу появится цифра, выражающая результат двойного интегрирования всего спектра  $S_{\text{полн}}$ .

4. Как видно на диаграмме спектра поглощения, в его левой части ( со стороны нижних номеров каналов) происходит перекрытие эталонного и измеряемого сигнала. Кроме того, форма эталонного сигнала искажена из-за быстрой скорости развертки магнитного поля. Это снижает точность определения концентрации парамагнитных центров.

Поступим следующим образом. Как видно на графике, форма линии измеряемого сигнала со стороны высоких номеров канала не искажена. Поэтому находим № канала, соответствующий максимуму спектра поглощения, и затем в столбце E выделяем все значения от этой точки до конца. Внизу будет результат двойного интегрирования половины измеряемой линии. Умножив ее на 2, находим площадь  $S_{\text{изм}}$  под измеряемой линией.

5. Из величины, полученной для площади под всем спектром ( $S_{\text{полн}}$ ), вычтем величину  $S_{\text{изм}}$  и определим таким

образом приближенное значение площади  $S_{\text{этал}}$  под линией эталонного образца.

По аналогии с формулой (20) находим

$$N_{\text{изм}} = N_{\text{этал}} (S_{\text{изм}} / S_{\text{этал}}) \quad (21)$$

## 2. Изучение свертки структуры (СТС).

Спектр сфалерита преобразовать так, чтобы «ноль» производных пришелся на нулевую ось координат, как это делалось в предыдущем упражнении. Далее в предположении, что «ноль» производной третьей линии СТС соответствует  $H = 3122$  Э, а четвертой  $-H = 3188,2$  Э, выставить эти значения в столбце D против соответствующих номеров каналов и далее соединить их через арифметическую прогрессию (см. выше). Таким образом ось абсцисс будет отградуирована в единицах магнитного поля H, после чего определить расщепление между линиями СТС в Э.

## 3. Измерение g-фактора.

Так как развертка магнитного поля и развертка спектра по номерам каналов практически линейны, то последняя является линейной функцией поля H. Из выражения (15) следует, что H и g обратно пропорциональны, т.е. развертка спектра по номерам каналов является ли-

нейной относительно  $1/g$  и может быть проградуирована в этих единицах.

Как и в предыдущих случаях спектр образца Б должен быть преобразован так, чтобы «ноль» производных пришелся на нулевую ось абсцисс. После этого отградуировать ось абсцисс в единицах  $1/g$  аналогично тому, как это делалось в предыдущем случае при градуировке в единицах Н.