

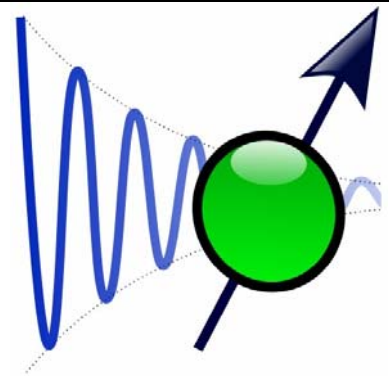
**INSTYTUT FIZYKI**

**WYDZIAŁ INŻYNIERII  
PROCESOWEJ,  
MATERIAŁOWEJ I  
FIZYKI STOSOWANEJ**

**POLITECHNIKA  
CZĘSTOCHOWSKA**



**LABORATORIUM Z PRZEDMIOTU  
METODY REZONANSOWE**



**ĆWICZENIE NR MR-2**

**EPR JONÓW  $\text{Ni}^{2+}$   
W FLUOROKRZEMIANIE NIKLU**

## I. Wstęp teoretyczny

Hamiltonian spinowy:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{B} \hat{\mathbf{g}} \vec{S} + \vec{S} \hat{\mathbf{D}} \vec{S} \quad (1)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{ss} \quad (2)$$

gdzie:  $\hat{\mathbf{g}}$  i  $\hat{\mathbf{D}}$  są tensorami.

$$\mathcal{H}_z = \beta B_x g_x S_x + \beta B_y g_y S_y + \beta B_z g_z S_z \quad (3)$$

W układzie osi głównych tensora  $\hat{\mathbf{D}}$ :

$$\mathcal{H}_{ss} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 \quad (4)$$

Wygodnie jest tak dobrać wartości  $D_x$ ,  $D_y$  i  $D_z$ , aby

$$D_x + D_y + D_z = 0. \quad (5)$$

Jeżeli ta suma jest różna od zera, to można ją przyrównać do zera poprzez uzupełnienie o wielkość:

$$\frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z)(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z)S(S+1), \quad (6)$$

która okazuje się być wielkością stałą i przesuwająca wszystkie poziomy w górę lub w dół o jednakową wartość i w efekcie nie wpływa na widmo rezonansu.

Ten fakt, że sumę trzech współczynników można przyjąć jako równą zero, oznacza, że w rzeczywistości istnieją tylko dwa niezależne współczynniki, które zwykle określa się według następującej procedury:

$$\mathcal{H}_{ss} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 = \frac{1}{2}(D_x + D_y)(S_x^2 + S_y^2) + \frac{1}{2}(D_x - D_y)(S_x^2 - S_y^2) + (D_z S_z^2)$$

$$\mathcal{H}_{ss} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \frac{1}{2} E (S_+^2 + S_-^2) \quad (7)$$

gdzie: 
$$D = \frac{3}{2} D_z, \quad E = \frac{1}{2} (D_x - D_y) \quad (8)$$

$$S_+ = S_x + i S_y \Rightarrow S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \quad (9)$$

$$S_- = S_x - i S_y \Rightarrow S_y = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-)$$

$$S_x^2 - S_y^2 = \frac{1}{4} [(S_+^2 + 2 S_+ S_- + S_-^2) + (S_+^2 - 2 S_+ S_- + S_-^2)] = \frac{1}{4} (2 S_+^2 + 2 S_-^2) = \frac{1}{2} (S_+^2 + S_-^2) \quad (10)$$

$S_+$  i  $S_-$  - operatory podwyższające i obniżające (raising and lowering operators).

$$S_+ \Psi_{S,M} = \sqrt{(S-M)[S+(M+1)]} \Psi_{S,M+1} \quad (11)$$

$$S_- \Psi_{S,M} = \sqrt{(S+M)[S-(M-1)]} \Psi_{S,M-1} \quad (12)$$

Inny zapis (11) i (12) to

$$S_+ |S, M\rangle = \sqrt{(S-M)[S+(M+1)]} |S, M+1\rangle \quad (11')$$

$$S_- |S, M\rangle = \sqrt{(S+M)[S-(M-1)]} |S, M-1\rangle \quad (12')$$

Inaczej mówiąc:

Podobnie: wartością własną operatora  $S_z$  jest  $M$ ,

wartością własną operatora  $S_z^2$  jest  $M^2$ ,

natomiast wartością własną operatora  $S^2$  jest  $S(S+1)$ .

Parametry  $D$  i  $E$  są odpowiednio parametrami krystalicznego pola o symetrii osiowej i rombowej.

Równanie (7) w tzw. modelu operatorów ekwiwalentnych zapisuje się też w postaci:

$$\mathcal{H}_{ss} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2, \quad (13)$$

gdzie:  $B_2^0 = \frac{1}{3} D$ ,  $B_2^2 = E$ , (14)

$$O_2^0 = 3 S_z^2 - S(S+1), \quad (15)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2} (S_+^2 + S_-^2) \quad (16)$$

Równanie (4) jest często bardziej dogodne, jeśli wszystkie współczynniki  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$  są równe; tzn., gdy poziomy energii obliczone zastępują dla przypadku pola magnetycznego skierowanego wzdłuż jednej osi, to formuły dla innej osi uzyskuje się poprzez cykliczne przestawianie wskaźników. Pożądana zamiana ma charakter przedstawiony poniżej (ruch od kolumny do kolumny)

$g_x$	$g_y$	$g_z$
$\frac{3}{2} D_x = \frac{1}{2} (3E - D)$	$\frac{1}{2} D_y = -\frac{1}{2} (3E + D)$	$\frac{3}{2} D_z = D$
$\frac{1}{2} (D_y - D_z) = -\frac{1}{2} (D + E)$	$\frac{1}{2} (D_z - D_x) = \frac{1}{2} (D - E)$	$\frac{1}{2} (D_x - D_y) = E$

W przypadku, gdy symetria ma charakter osiowej  $D_x = D_y$  i  $E = 0$ .

Wówczas człon  $\mathcal{H}_{ss}$  ma postać

$\mathcal{H}_{ss} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} = B_2^0 \{ 3 S_z^2 - S(S+1) \}$  (7'), a pełny hamiltonian spinowy dla symetrii osiowej

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z = & \beta B_x g_x S_x + \beta B_y g_y S_y + \beta B_z g_z S_z + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} \equiv \\ & \beta B_x g_x S_x + \beta B_y g_y S_y + \beta B_z g_z S_z + B_2^0 \{ 3 S_z^2 - S(S+1) \} \end{aligned} \quad (18)$$

gdzie:  $g_z \equiv g_{||}$ ,  $g_x = g_y = g_{\perp}$ .

W prostszej postaci hamiltonian spinowy (18) może być zapisany następująco:

$$\mathcal{H} = \beta B_z g_{||} S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} \quad (18')$$

Gdy pole magnetyczne stałe  $\vec{B}$  jest położone wzdłuż osi z, tzn.  $\vec{B} \parallel \vec{z}$ , to wartości własne  $\mathcal{H}$ , czyli wartości poziomów energetycznych dla jonu  $Ni^{2+}$  ( $S=1$ ) są opisane wyrażeniami:

$$W_n = g_{||} \beta B_{||} M + D \left\{ M^2 - \frac{1}{3} \cdot 1 \cdot 2 \right\} \quad (19)$$

$$W_0 = -\frac{2}{3} D \quad (19.1)$$

$$W_1 = \frac{1}{3} D + g_{||} \beta B_{||} \quad (19.2)$$

$$W_{-1} = \frac{1}{3} D - g_{||} \beta B_{||} \quad (19.3)$$

Wykres tych poziomów przedstawia Rys. 1a.

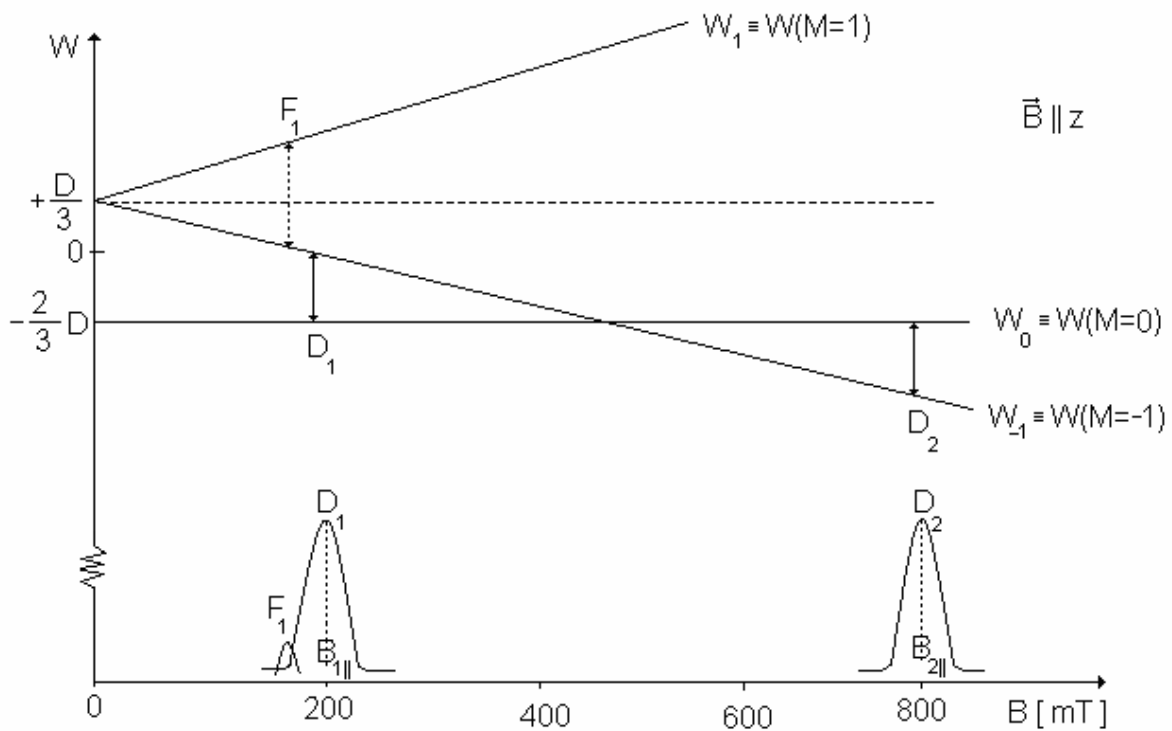
Jeżeli  $\vec{B} \perp z$ , to następuje zmieszanie poziomów  $M = -1, 0, 1$ , ale da się napisać wyrażenie na poziomy energetyczne

$$W_1 = -\frac{D}{6} - \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 B_{\perp}^2} \quad (20.1)$$

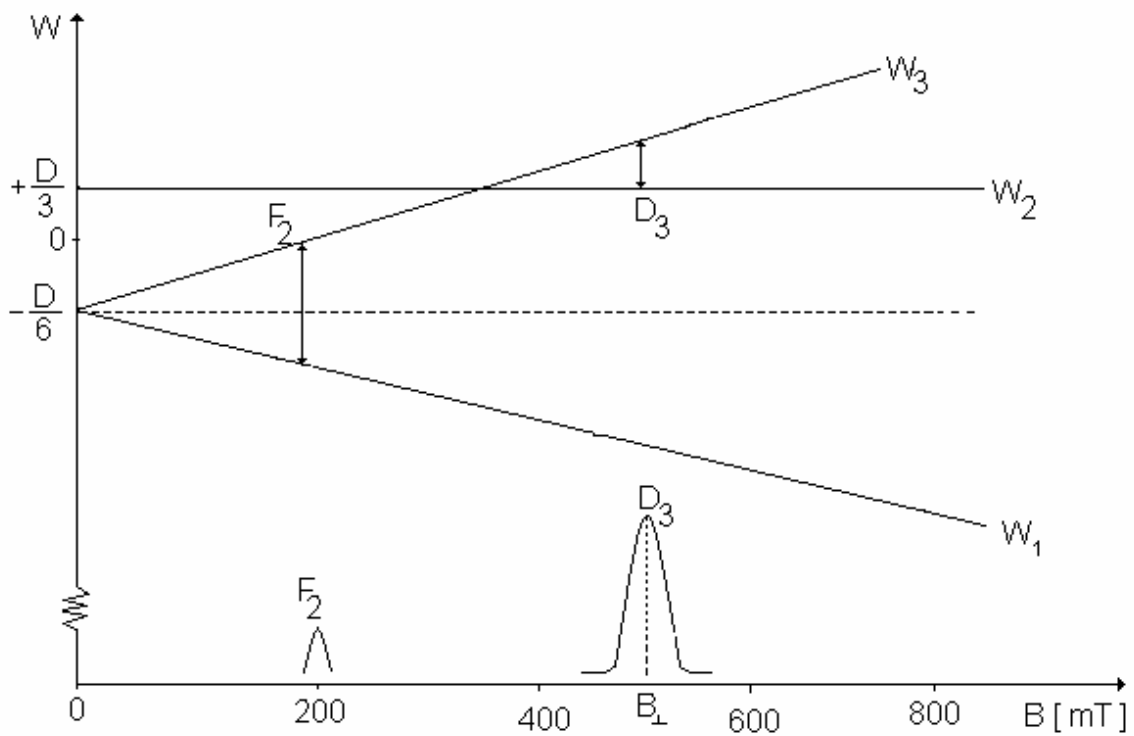
$$W_2 = \frac{D}{3} \quad (20.2)$$

$$W_3 = -\frac{D}{6} + \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 B_{\perp}^2} \quad (20.3)$$

Wykresy tych poziomów przedstawia Rys.1b.



Rys.1a. Wykres poziomów energetycznych dla jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w polu krystalicznym o symetrii osiowej dla stosunku  $\frac{D}{h\nu} = 1,65$  i możliwe przejścia rezonansowe. Przypadek  $\vec{B} \parallel z$  ( $\Theta = 0^\circ$ ).



Rys.1b. Przypadek  $\vec{B} \perp z$ . Oznaczenia analogiczne jak na Rys. 1a.  $\Theta = 90^\circ$

Wzór (18') można również zapisać w postaci:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \beta B g_{\parallel} S_z \cos\Theta + g_{\perp} \beta B S_x \sin\Theta + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} = \\ &= \beta B g_{\parallel} S_z \cos\Theta + \frac{1}{2} g_{\perp} \beta B (S_+ + S_-) \sin\Theta + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}\end{aligned}$$

gdzie:  $\Theta$  – kąt, jaki pole  $\vec{B}$  tworzy z osią z.

Ten zapis prowadzi do wyrażen na energię poziomów w funkcji kąta  $\Theta$  oraz zależności pól rezonansowych  $B_r = B_r(\Theta)$ .

Mówimy wtedy o anizotropii widma. Pomiar  $B_r$  w funkcji  $\Theta$  umożliwia sporządzenie wykresów  $B_r = B_r(\Theta)$ , czyli wykreślenie tzw. mapki anizotropii oraz obliczenie parametrów  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  oraz  $\Theta$  z wykorzystaniem wyrażen (19.1), (19.2), (19.3), (20.1), (20.2) i (20.3). Wyznaczanie parametrów widm EPR jonów  $Ni^{2+}$  jest celem tego ćwiczenia.

## II. Zagadnienia do opracowania

1. Hamiltonian spinowy w opisie widm EPR jonów grupy  $3d^n$ .
2. Teoria widm EPR jonu  $Ni^{2+}$ .

## III. Przebieg ćwiczenia

### III.1. Czynności wstępne

1. Przygotować spektrometr EPR do pomiarów zgodnie z jego instrukcją obsługi.

### III.2. Przeprowadzić rejestrację widma EPR próbki $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ . W tym celu:

1. Umieścić próbkę  $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$  we wnętrzu spektrometru.
2. Dostroić częstotliwość generatora mikrofal do częstotliwości wnętrza z próbką.
3. Dobrać poziom mocy mikrofal doprowadzonej do wnętrza z próbką.
4. W programie ustawić następujące parametry rejestracji widm:
  - pole stałe:  $B_0=340$  mT,
  - zakres przemieszczania pola:  $B_p=20$  mT,
  - czas przemieszczania:  $t_p=256$  s,
  - amplituda modulacji:  $B_m=0,125 \times 1000$   $\mu$ T,
  - faza fali modulującej:  $\varphi=70^\circ$ ,

- stała czasowa:  $\tau=30$  ms,

- wzmacnienie:  $A_m=1 \cdot 10^4$ .

5. Komendą „START” uruchomić program rejestracji.

6. Po zakończeniu rejestracji zapisać w danym katalogu widmo EPR oraz parametry rejestracji.

7. Wyjąć z wnęki próbkę, stosując się do instrukcji obsługi spektrometru.

#### IV. Opracowanie wyników pomiaru EPR jonów $Ni^{2+}$

Wykreślić położenia linii rezonansowych dozwolonych w funkcji wartości kąta  $\Theta$ .

Maksymalna „szerokość” widma odpowiada widmu orientacji  $\vec{B} \parallel z$  ( $\Theta = 0^\circ$ ). Orientacja prostopadła jest „przesunięta” na wykresie o  $90^\circ$ .

1. Wyznaczyć parametry  $D$  i  $g_{\parallel}$  oraz  $g_{\perp}$ .

1.1 Oszacować parametr  $|D|$  jako stałej widma doświadczalnego w jednostkach pola, czyli w mT.

Pole rezonansowe dla orientacji równoległej:

$D_1: B_{1\parallel}$  odpowiada przejściu z poziomu  $W_{-1}$  na  $W_0$ ,

$D_2: B_{2\parallel}$  - również.

Ale z uwagi na zakresy pola B:

- Dla pola  $B_{1\parallel}$  należy zapisać

$$h\nu = |W_{-1} - W_0| = |D| - g_{\parallel} \beta B_{1\parallel} \quad (21)$$

- Dla pola  $B_{2\parallel}$

$$h\nu = |W_0 - W_{-1}| = g_{\parallel} \beta B_{2\parallel} - |D| \quad (22)$$

W równaniach (21) i (22) wyznaczymy tylko bezwzględną wartość  $|D|$ .

$$Z (21) i (22) \Rightarrow |D| - g_{\parallel} \beta B_{1\parallel} = g_{\parallel} \beta B_{2\parallel} - |D|.$$

$$\text{Stąd} \quad |D| = g_{\parallel} \beta \frac{B_{1\parallel} + B_{2\parallel}}{2} \quad (23)$$

Zależność (18) zawiera wprawdzie wyrażenie  $|D|$  w jednostce energii, czyli wartość stałej osiowego pola krystalicznego, ale do jej obliczenia – prócz oceny sumy  $B_{2\parallel} - B_{1\parallel}$  należy znać wartość  $g_{\parallel}$  ( $\beta$ - magneton Bohra przyjmujemy z tablic).

Jednakże dla oszacowania wartości  $|D|$  - w skali pola B (w mT) – wystarczy przyjąć, że:

$$|D'| = \frac{B_{1\parallel} + B_{2\parallel}}{2} [\text{mT}] \quad (23')$$

2.2. Wyznaczenie wartości  $g_{\parallel}$ :

- Zmierzyć (odczytać) wartość częstotliwości fali źródła mikrofal stosowanego w spektroskopie EPR:  $\nu \approx 9,66 \text{ GHz}$ .

- Wstawić do jednego z równań (21) przyjmuje postać:

$$h\nu = g_{\parallel} \beta |D'| - g_{\parallel} \beta B_{1\parallel}. \quad (21')$$

Stąd

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta (|D'| - B_{1\parallel})} \quad (24)$$

2.3. Obliczenie wartości bezwzględnej stałej osiowego pola krystalicznego:

$$|D| = g_{\parallel} \beta |D'| \quad (25)$$

Wynik podać w J, eV i  $\text{cm}^{-1}$ .

2.4. Wyznaczenie wartości  $g_{\perp}$ :

- Z wykresu odczytać  $B_{\perp}$  (dla  $\Theta = 90^\circ$ ).

- Obserwowana linia rezonansowa odpowiada przejściom między poziomami oznaczonymi symbolami  $W_2$  i  $W_3$  (zależności (20.2) i (20.3))

$$h\nu = |W_3 - W_2| = W_3 - W_2 = -\frac{|D|}{2} + \sqrt{\left(\frac{|D|}{2}\right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 B_{\perp}^2} > 0 \quad (26)$$

- Rozwiązujemy równanie (26) względem  $g_{\perp}$  i otrzymujemy, że:

$$g_{\perp} = \frac{\sqrt{h\nu \left( h\nu + \frac{|D|}{2} \right)}}{\beta B_{\perp}} \quad (27)$$

## V. Literatura

1. J. Stankowski, A. Graja „*Wstęp do elektroniki kwantowej*” WKiŁ Warszawa 1972
2. J. Stankowski, W. Hilczer „*Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*”, PWN Warszawa 2005
3. L. A. Blumenfeld, W. W. Wojewodski, A. G. Siemionow „*Zastosowanie elektronowego rezonansu w chemii*” PWN Warszawa 1967, str. 108-135