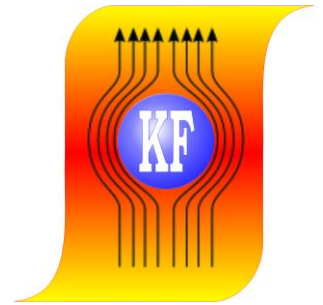


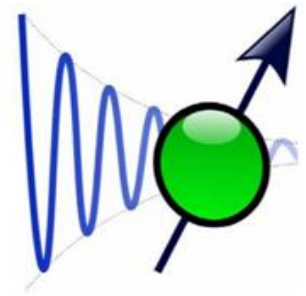
***KATEDRA FIZYKI***

***WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI  
I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW***

***POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA***



***LABORATORIUM Z PRZEDMIOTU  
METODY REZONANSOWE***



***ĆWICZENIE NR MR-3***

***ELEKTRONOWY REZONANS  
PARAMAGNETYCZNY JONÓW  $Mn^{2+}$  W  
MONOKRYSTAŁACH O SYMETRII OSIOWEJ***

## I. Wstęp teoretyczny

Mangan należy do pierwiastków przejściowych grupy żelaza. Jego liczba porządkowa wynosi 25, względny ciężar atomowy 54,94. W przyrodzie występuje on w postaci jednego trwałego izotopu  $^{55}\text{Mn}$ . Układ elektronów w powłoce atomu obojętnego jest następujący:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ , przy czym elektrony zewnętrzne  $3d^5 4s^2$  decydują praktycznie o jego właściwościach fizykochemicznych.

Z punktu widzenia paramagnetyzmu najbardziej interesujący jest dwudodatni jon tego pierwiastka t.j.  $\text{Mn}^{2+}$ . Jonowi temu przypisujemy brak elektronów  $4s^2$  przy równoczesnym założeniu, że zewnętrznymi elektronami jest piątka elektronów  $3d^5$ , w wyniku czego w oparciu o reguły Hunda można stwierdzić, że najniższym (podstawowym) poziomem energetycznym będzie poziom odpowiadający równoległemu ustawieniu indywidualnych spinów (nie występuje sparowanie elektronów), scharakteryzowany następującymi liczbami kwantowymi:

$$L=0 \text{ (orbitalny siglet) i } S=5/2 \quad (1)$$

gdzie  $L$ - wypadkowa (efektywna) liczba orbitalna)  $S$  – wypadkowy spin jonu.

Często poziom ten zapisuje się krótko  $^{2S+1}S_s \equiv {}^6S_{5/2}$  (2)

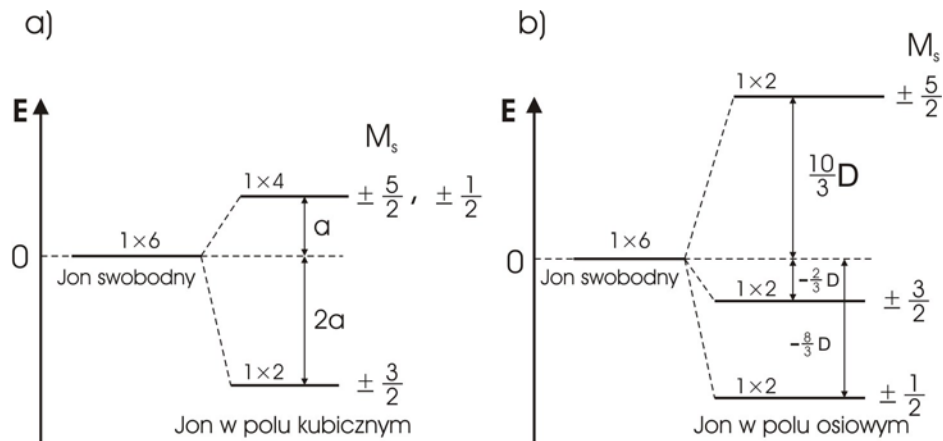
gdzie  $(2S+1)=6$  określa stopień degeneracji (zwyrodnienia)\* poziomu ze względu na wypadkową wartość spinu.

W następstwie tego, że jon ten zwykle znajduje się w kryształce i podlega różnego rodzaju oddziaływaniom (np. z elektronami innych atomów i jonów tworzących sieć), co ogólnie określamy jako działanie elektrycznego pola krystalicznego) degeneracja poziomu  ${}^6S_{5/2}$  pochodząca od spinu elektronowego może być częściowo zniesiona. Praktycznie biorąc

---

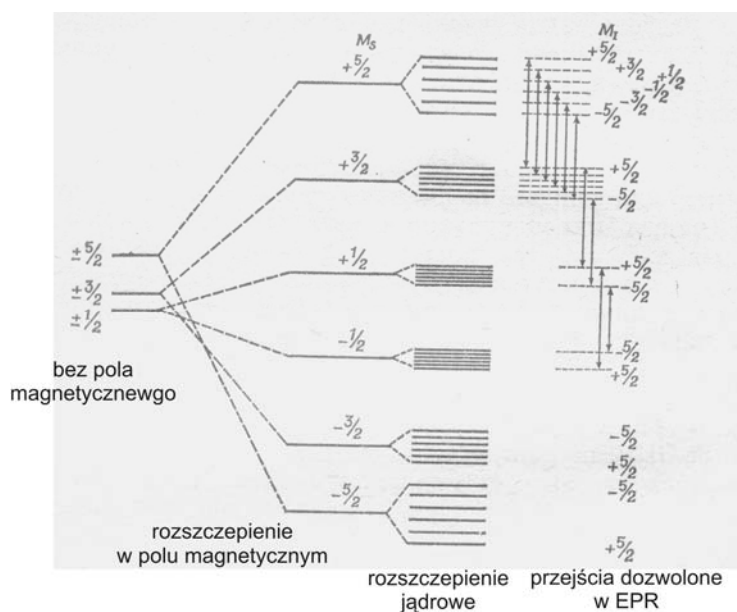
\* Poziom energetyczny uważamy za zdegenerowany (zwyrodniały), gdy tej samej wartości energii odpowiada więcej niż jeden stan (więcej niż jedna funkcja stanu  $\Psi$  z równania Schrödingera opisująca układ)

poziom ten może się rozszcześcić na pewną ilość podpoziomów. Np. w polu elektrycznym o symetrii sześcianu (polu kubicznym) poziom  ${}^6S_{5/2}$  rozszczepia się na podpoziom dwukrotnie zdegenerowany (dublet) i czterokrotnie zdegenerowany (kwartuplet) [Rys. 1a], a w polu o symetrii osiowej na trzy odległe w skali energii dublety [Rys. 1b].



Rys. 1. Rozszczepienie poziomu podstawowego  $Mn^{2+}$  w polu krystalicznym: a) kubicznym, b) osiowym.

Wielkości a i D charakteryzują moc (siłę) pola elektrycznego (krystalicznego) i są ściśle związane z pewnymi parametrami określonymi w oparciu o eksperymentalne widma EPR.



Rys. 2. Mechanizm powstawania widma EPR jonu  $Mn^{2+}$ .

Stałe pole magnetyczne B usuwa całkowicie zwyrodnienia związane ze spinem (efekt Zeemana). Uproszczony układ zeemanowskich poziomów energetycznych jonu  $Mn^{2+}$  oraz subtelną i nadsubtelną strukturę widma EPR przedstawiono na rysunku 2.

Ponieważ spin elektronowy oddziałuje z jądrem  $Mn^{2+}$ , które również posiada spin  $I=5/2$ , każdy podpoziom  $M_S$  jest zdegenerowany sześciokrotnie (ogólnie:  $2I+1$ ) ze względu na to oddziaływanie. Stąd ogólny stopień degeneracji poziomu  ${}^6S_{5/2}$  jonu  $Mn^{2+}$  wynosi:

$$N = (2S + 1)(2I + 1) = 36 \quad (3)$$

a w polu magnetycznym B występuje 36 rozdzielonych podpoziomów.

Uwzględniając reguły wyboru przejść w EPR

$$\begin{aligned} \Delta M_S &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

łatwo przewidzieć, że widmo EPR jonu  $Mn^{2+}$  winno obejmować

$$\underbrace{2S}_{\substack{\text{struktura} \\ \text{subtelna} \\ \text{(SS)}}} + \underbrace{(2I+1)}_{\substack{\text{struktura} \\ \text{nadsubtelna} \\ \text{(NSS)}}} = 5 \text{ grup po 6 linii}$$

### I.1. Widmo EPR jonów $Mn^{2+}$ w monokryształach o symetrii osiowej

Widmo EPR jonów  $Mn^{2+}$  w monokryształach o symetrii osiowej można opisać hamiltonianem spinowym w postaci:

$$\mathcal{H} = g\beta BS + D \left[ S_z^2 - \frac{35}{12} \right] + ASI + \frac{1}{6} a \left[ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{707}{16} \right] \quad (5)$$

Pole krystaliczne w sieci monokryształu o symetrii osiowej można przedstawić jako złożenie pól regularnego (kubicznego) i osiowego. Stąd wyrażenie na zeemanowskie wartości energii jonu  $Mn^{2+}$  w monokryształach poddanych działaniu stałego pola magnetycznego B uwzględnia ten fakt poprzez wprowadzenie odpowiednich członów. Ogólnie:

$$E_{M,m} = g\beta M_S B + AM_S m + f_0 + f_C + X \quad (6)$$

gdzie

$g\beta M_S B$  - energia zeemanowska;

$\beta$  - magneton Bohra

$AM_{S,m}$  - energia oddziaływania spinu elektronowego z jądrowym;  
 $f_0 + f_C$  - energia oddziaływania spinu z polem elektrycznym ( $f_0$  – z polem osiowym,  $f_C$  – z polem kubicznym);  
 $X$  – poprawki wyższych rzędów wynikających ze sprzężenia oddziaływań.

We wzorze (5) i (6)  $A$  jest stałą oddziaływania spinu elektronowego z jądrowym prowadzącego do powstania tzw. nadsubtelnej struktury widma. Już nawet fakt, że pole krystaliczne posiada określoną symetrię (człony  $f_0$  i  $f_C$ ) czyni oczywistym, że wartości podpoziomów energetycznych  $E_{M,m}$  będą zależne od kątów, jakie tworzy pole  $\vec{B}$  (a także pole  $\vec{B}_1$  zmiennego pola fali elektromagnetycznej oddziaływującej z próbką) z osiami krystalograficznymi (ściśle z osiami centrum paramagnetycznego, czyli jonu  $Mn^{2+}$ ). Z podobną sytuacją mamy do czynienia w przypadku wyrażenia na wartość pola  $B_{rez}$ , przy której spełniony jest warunek rezonansu:

$$h\nu = E_{M_s,m} - E_{M_{s-1},m} \quad (7)$$

przy praktycznym założeniu  $\nu = \text{const.} \approx 9,5 \text{ GHz}$ ; pasmo X.

Łatwo pokazać, że ogólnie zależność tę można określić (w przypadku  $\vec{B}_1 \perp \vec{B}$ ) przy wykorzystaniu dwóch kątów  $\theta$  i  $\varphi$ , gdzie  $\theta$  - kąt pomiędzy polem  $B$  a osią krystaliczną „c” (w „języku EPR” osią „z” centrum), ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ), a  $\varphi$  - kąt między osią  $a$  i polem  $\vec{B}_0$  (osią „x” a polem  $B$  w płaszczyźnie  $\perp$  do „z”) ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ). Jest to tzw. anizotropia widma.

Dla przypadków:  $\begin{cases} \varphi = 0^\circ \\ \theta = 0^\circ \end{cases}$  oraz  $\begin{cases} \varphi = 0^\circ \\ \theta = 90^\circ \end{cases}$

wyrażenia na wartości pól rezonansowych (położenia linii w skali pola przy stałej częstotliwości pola fali elektromagnetycznej) mają postać:

$$\begin{cases} \varphi = 0^\circ \\ \theta = 0^\circ \end{cases} \quad B_{\parallel} = B_{0\parallel} + (2M_s - 1)D - Am - \frac{A^2}{2B_0} \left[ \left( \frac{35}{4} - m^2 \right) + m(2M_s - 1) \right] \quad (8)$$

$$+ \frac{4}{3}a; \quad \text{dla przejścia } M_s = -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$$

$$-\frac{5}{3}a; \text{ dla przejścia } M_s = -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$$

$$0; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$$

$$+\frac{5}{3}a; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$$

$$-\frac{4}{3}a; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{5}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$$

$$\begin{cases} \varphi = 0^\circ \\ \theta = 90^\circ \end{cases} \quad B_{\perp} = B_{0\perp} + \frac{1}{2}(2M_s - 1)D - Am - \frac{A^2}{2B_0} \left[ \left( \frac{35}{4} - m^2 \right) + m(2M_s - 1) \right] \quad (9)$$

$$+\frac{D^2}{B_0} + \frac{1}{2}a; \text{ dla przejścia } M_s = -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$$

$$-\frac{5}{4} \frac{D^2}{B_0} - \frac{5}{8}a; \text{ dla przejścia } M_s = -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$$

$$-2 \frac{D^2}{B_0} + 0; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$$

$$+\frac{5}{4} \frac{D^2}{B_0} + \frac{5}{8}a; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$$

$$+\frac{D^2}{B_0} + \frac{1}{2}a; \text{ dla przejścia } M_s = +\frac{5}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$$

We wzorach (8) i (9)  $B_{0\parallel}$  oraz  $B_{0\perp}$  jest wartością pola przy której wystąpiłby rezonans, gdyby nie było rozszczepienia w polu krystalicznym oraz oddziaływania ze spinem jądra. Obserwowaliby się wówczas tylko jedną linię dla dowolnej orientacji co wynika z zależności:

$$h\nu = g\beta B_0 \quad (10)$$

Ponadto, we wzorach (8) i (9)  $g$  stanowi parametr rozszczepienia spektroskopowego,  $D$  – jest parametrem rozszczepienia w polu krystalicznym o symetrii osiowej,  $a$  – parametrem pola krystalicznego o symetrii kubicznej.

## I. Zagadnienia do opracowania

1. Istota zjawiska EPR.
2. Ogólna budowa spektrometru EPR.
3. Struktura subtelna i nadsubtelna widma EPR jonu paramagnetycznego o spinie elektronowym  $S > 1/2$  i jądrowym  $I > 1/2$ .

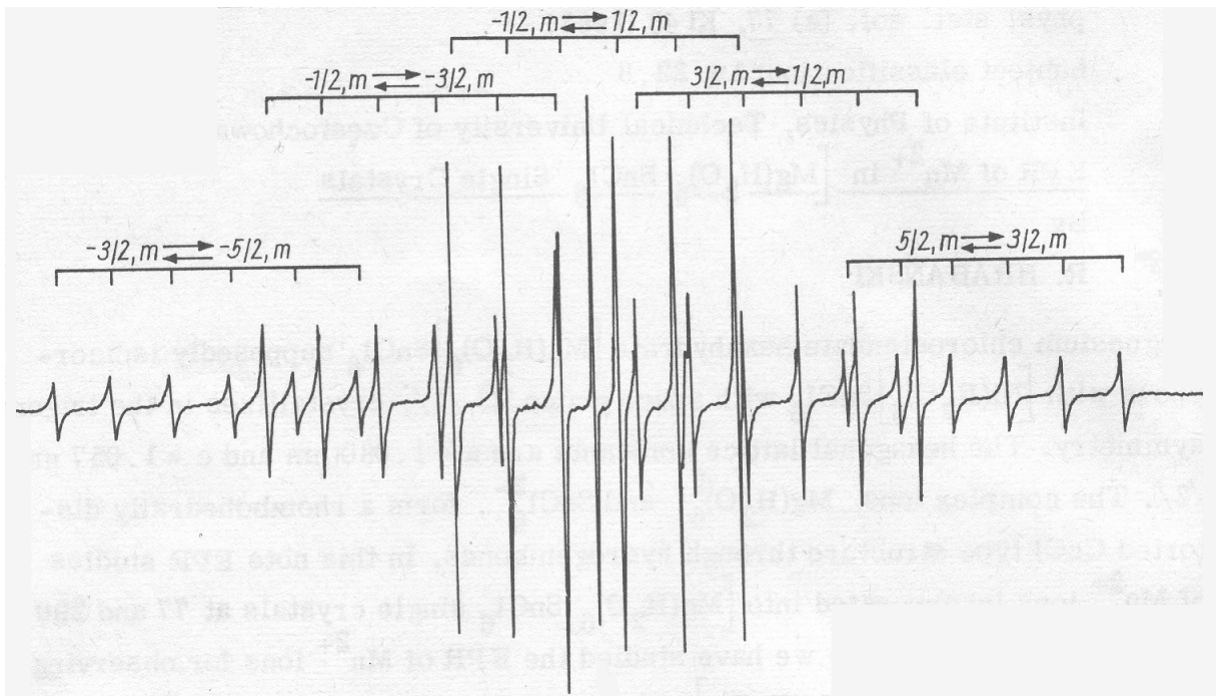
4. Relacje opisujące wartości energii oraz pól rezonansowych jonu  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2, I=5/2$ ) w sieci kryształu.

5. Hamiltonian spinowy jonu  $Mn^{2+}$  dla układu o symetrii osiowej.

Celem ćwiczenia jest zaznajomienie studentów z prostą metodą analizy widma EPR charakteryzującego się dobrze rozdzieloną strukturą subtelną i nadsubtelną.

## II. Eksperymentalny pomiar stałych $g, D, a$ i $A$

### II.1. Wyznaczanie stałej $A$ struktury nadsubtelnej



Rys. Widmo EPR jonów  $Mn^{2+}$  dla przejść dozwolonych  $|M_s, m\rangle \leftrightarrow |M_s - 1, m\rangle$ .

Stałą  $A$  struktury nadsubtelnej obliczamy mierząc położenia linii odpowiadających przejściom (położenie między trzecią a czwartą linią centralnego sekstetu):

$$1) M_s = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = +\frac{5}{2} (B_{5/2})$$

$$2) M_s = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = -\frac{5}{2} (B_{-5/2})$$

$$|A| = \left| \frac{B_{5/2} - B_{-5/2}}{5} \right| \quad [\text{mT}] \quad (11)$$

lub

$$|A| = \left| \frac{B_{5/2} - B_{-5/2}}{5} \right| (\text{mT}) \cdot 4,68 \text{g} [10^{-4} \text{cm}^{-1}] \quad (11a)$$

## II.2. Wyznaczanie stałych D i a

Stałe D i a obliczamy mierząc położenia środków grup linii (odpowiadających przejściom):

$$M_S = -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}; B_{1sr} = B_{0||} - 4D + \frac{4}{3}a_0 - \frac{17}{2} \frac{A^2}{B_0} \quad (12.1)$$

$$M_S = -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}; B_{2sr} = B_{0||} - 2D - \frac{5}{3}a_0 - \frac{17}{2} \frac{A^2}{B_0} \quad (12.2)$$

$$M_S = +\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}; B_{4sr} = B_{0||} + 2D + \frac{5}{3}a_0 - \frac{17}{2} \frac{A^2}{B_0} \quad (12.3)$$

$$M_S = +\frac{5}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}; B_{5sr} = B_{0||} + 4D - \frac{4}{3}a_0 - \frac{17}{2} \frac{A^2}{B_0} \quad (12.4)$$

Ze wzoru 12.2 i 12.3 otrzymujemy:

$$4D + \frac{10}{3}a = B_{4sr} - B_{2sr} \quad (13a)$$

Oraz ze wzoru 12.1 i 12.4 otrzymujemy:

$$8D - \frac{8}{3}a = B_{5sr} - B_{1sr} \quad (13b)$$

Układ równań 13a i 13b umożliwia proste obliczenie D i a w [mT]. Jeśli chcemy obliczyć wartości tych parametrów w  $\text{cm}^{-1}$  należy wykorzystać następujące zależności:

$$D [w 10^{-4} \text{cm}^{-1}] = D [w \text{mT}] \cdot 4,68 \text{g} \quad (13c)$$

$$a [w 10^{-4} \text{cm}^{-1}] = a [w \text{mT}] \cdot 4,68 \text{g} \quad (13d)$$

## II.3. Wyznaczanie stałej g

Wartości  $g_{||}$  i  $g_{\perp}$  można obliczyć w oparciu o wzór (10):

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (14)$$

gdzie:  $h = 6,626736 \cdot 10^{-34}$  Js,  $\beta = 9,274078 \cdot 10^{-24}$  J/T, a  $\nu$  jest zmierzoną częstotliwością promieniowania oddziałującego z próbką umieszczoną we wnętrzu rezonansowej.

Jak już wyżej wspomniano w przypadku widma EPR jonu  $\text{Mn}^{2+}$  z uwagi na jego bogatą strukturę mamy do czynienia nie z jedną linią, lecz 30-ma. Toteż wartość pola we wzorze



(10): musi być określona pośrednio. Łatwo to uczynić w oparciu o wzory (8) i (9) dla przypadku przejść (linii):

$$M_S = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = -\frac{1}{2}$$

$$M_S = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = \frac{1}{2}$$

Wtedy dla

a) orientacji równoległej ( $\varphi = 0^\circ$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) otrzymujemy równanie na  $B_{0\parallel}$  w postaci:

$$\frac{1}{2}(B_{1/2}^{\parallel} + B_{-1/2}^{\parallel}) = B_{0\parallel} - \frac{17}{4} \frac{A^2}{B_{0\parallel}} \quad (15)$$

b) zaś dla orientacji prostopadłej ( $\varphi = 0^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ )

$$\frac{1}{2}(B_{1/2}^{\perp} + B_{-1/2}^{\perp}) = B_{0\perp} - \frac{17}{4} \frac{A^2}{B_{0\perp}} - 2 \frac{D^2}{B_{0\perp}} \quad (16)$$

Wartość pól  $B_{1/2}$  i  $B_{-1/2}$  odczytujemy z widm pomiarowych otrzymanych dla odpowiednich orientacji równoległej i prostopadłej pola magnetycznego względem osi symetrii kryształu. Wartości  $g_{\parallel}$  i  $g_{\perp}$  obliczamy ze wzoru (14) wykorzystując wyznaczone wartości  $B_{0\parallel}$  i  $B_{0\perp}$  przy pomocy zależności (15) i (16).

### III.Przebieg ćwiczenia

#### III.1. Czynności wstępne

1. Zamocować goniometr na rezonatorze.
2. Sprawdzić – z użyciem mikroskopu optycznego typ MWD-1 – orientację „startową” próbki kryształu zamocowanej na stoliku uchwyty goniometrycznego. Orientacja jest prawidłowa jeśli krótka przekątna romboedrycznej próbki kryształu jest ustawiona wzdłuż osi trzymaka.
3. Włączyć spektrometr

#### III.2. Rejestracja widm EPR jonu $Mn^{2+}$ w sieci kryształu:

1. Umieścić uchwyt goniometryczny z próbką w osadzie goniometru. Maksymalne wciśnięcie trzymaka oznacza umieszczenie próbki w centrum wnęki rezonansowej. Ustalić orientację noniusza uchwyty względem skali goniometru tak, aby zera tych skali się pokrywały.
2. Dostroić częstość generatora mikrofal do częstości wnęki z próbką.
3. Dobrać poziom mocy mikrofal doprowadzonej do wnęki z próbką.
4. Rejestracja wstępna widma:

4.1. W programie nastaw parametrów rejestracji ustalić następujące wartości:

- pole stałe:

komendą „START” uruchomić program rejestracji.

4.2. Po zakończeniu rejestracji wstępnej sprawdzić przydatność przyjętych nastaw w programie i dokonać ewentualnej korekcji nastaw.

Rejestracja zasadnicza:

5.1. Dokonać rejestracji widm EPR dla przedziału od  $-10^\circ$  do  $100^\circ$  orientacji kryształu (uchwytu) z zachowaniem „kroku” zmian orientacji co  $10^\circ$ .

#### **IV. Opracowanie pomiarów**

1. Na podstawie wartości pól rezonansowych wyznaczyć parametry  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ , D, a w oparciu o podane wyżej zależności.

#### **V. Literatura**

1. J. Stankowski, W. Hilczer „*Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*”, PWN Warszawa 2005 ;

2. L. A. Blumenfeld, W. W. Wojewodski, A. G. Siemionow „*Zastosowanie elektronowego rezonansu w chemii*” PWN Warszawa 1967, str. 108-135;

3. P. Poole, Jr. „*Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques.*” Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons. New York-London-Sydney 1967 (w jęz. ros.: C. Pul; Technika EPR spektroskopii. Mir. Moskwa 1970);

4. J. Stankowski, A. Graja „*Wstęp do elektroniki kwantowej*” WKiŁ Warszawa 1972.