Спектроскопия Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) и Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР)

Павел Г. Баранов



академик Завойский Евгений Константинович



Основоположник методов магнитного резонанса в исследовании вещества

В 1944 году в Казанском университете Завойский открыл явление ЭПР

Частота 10 МГц

Образцы

MnSO₄ x H₂0
 CuSO₄ x 5H₂0

 были взяты из геологического музея КГУ.



Спектры любезно предоставлены Казанским Университетом

Установка Завойского для наблюдения ЭПР в диапазоне 10 МГц (1944 г.)



Репродукция установки любезно предоставлена Казанским Университетом

Установка Завойского для наблюдения ЭПР в диапазоне 10 МГц (1944 г.)

Спектрометр ЭПР диапазона 9.5 ГГц (X) фирмы Bruker (1990 г.)



Спектрометр диапазона 95 ГГц (W) фирмы Bruker (2000 г.)



С разрешения Лейденского Университета

Стандартные диапазоны микроволновых частот в ЭПР спектроскопии и магнитные поля для электронного спина с g=2.0

Band	Frequency	λ	B ₀ (g=2)		
L	1 GHz	30 cm	36 mT		
С	3 GHz	10 cm	0.1 T		
Х	10 GHz	3 cm	0.35 T		
K	24 GHz	1.25 cm	0.86 T		
Q	35 GHz	8.5 mm	1.25 T		
V	70 GHz	4.3 mm	2.5 T		
W	94 GHz	3 mm	3.4 T		

В отличие от оптической спектроскопии размер образца, как правило, меньше длины волны. Имеется возможность изменять энергетическое расщепление между уровнями для создания условий ЭПР путем сканирования магнитного поля при постоянной микроволновой частоте. Магистральное направление развития современных технологий - миниатюризация элементной базы микрои оптоэлектроники, спинтроники

Господствующий технологический сценарий уменьшение числа электронов, необходимых для работы транзистора, вплоть до одного электрона

Любой прибор с наноразмерными характеристиками неизбежно будет проявлять элементы квантового поведения

Назревает необходимость научиться использовать квантовые эффекты в качественно новых технологиях, поскольку квантовая наука несомненно изменит технологии 21 века

Спин является чисто квантовомеханическим объектом и спиновые явления начинают играть решающую роль при разработке различных приборов и устройств на основе наноразмерных структур

Методы магнитного резонанса - основные методы изучения спиновых явлений в конденсированных системах, биологических объектах, материалах перспективных для нанотехнологий Спин является чисто квантовомеханическим объектом и спиновые явления начинают играть решающую роль при разработке различных приборов и устройств на основе наноразмерных структур

Магнитные резонансы - основные методы изучения спиновых явлений в конденсированных системах, биологических объектах, материалах перспективных для нанотехнологий

Методы магнитного резонанса:

Электронный Парамагнитный Резонанс (ЭПР) [Электронное Спиновое Эхо (ЭСЭ), Двойной Электронно-Ядерный Резонанс (ДЭЯР), Оптически Детектируемый Магнитный Резонанс (ОДМР)]

Ядерный Магнитный Резонанс (ЯМР)

Спектроскопия - раздел физики, изучающий взаимодействие электромагнитного (ЭМ) излучения с веществом. Компоненты ЭМ излучения взаимодействуют с электрическими (электрическая составляющая ЭМ излучения) и магнитными (магнитная составляющая ЭМ излучения) моментами в веществе, вызывая переходы между различными энергетическими уровнями. Основная задача спектроскопии заключается в определении структуры и выяснении физической природы этих уровней путем спектрального анализа отклика вещества на воздействие на него электромагнитным излучением. Современная атомная физика и ее квантомеханическое описание, включая спиновые явления, возникли на основе открытий в области спектроскопии.

Спектроскопия магнитного резонанса или радиоспектроскопия рассматривает взаимодействие магнитной составляющей ЭМ излучения с магнитными моментами, имеющимися в веществе. Взаимодействие с ядерными магнитными моментами является предметом спектроскопии Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР), тогда как взаимодействие с магнитными моментами электрона является предметом спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР).

- Диапазон частот от нуля до сотен гигагерц; от бесконечно длинных до миллиметровых ЭМ волн.
- E=hv, h постоянная Планка, v частота
 ЭМ колебаний.
- v = c/λ, где λ длина волны излучения и c
 скорость света, любая из перечисленных величин может использоваться в качестве характеристики ЭМ излучения.

• Электронный парамагнитный резонанс наблюдается в системах, имеющих неспаренные электроны, несущие магнитные моменты. Расщепление уровней вызывается внешним магнитным полем; в системах со спином большим 1/2 уровни могут быть расщеплены вследствие взаимодействий внутри системы и в нулевом магнитном поле.

ЭПР

Системы с неспаренными электронами

- ЭПР один из основных методов исследования структуры дефектов и возбуждений на электронном уровне:
- Химическая идентификация,
- Зарядовое состояние (валентность),
- Микроструктура,
- Пространственное распределение волновой функции дефекта,
- Взаимодействия между дефектами, релаксационные спиновые явления и т.д.

ЭПР

Системы с неспаренными электронами

- Переходные и редкоземельные элементы, которые обладают незаполненными d и f оболочками; атомы и ионы периодической системы, имеющие неспаренные s и p электроны.
- Доноры и акцепторы в полупроводниковых материалах и в наноструктурах на основе этих материалов.
- Радиационные дефекты в веществе, свободные радикалы, центры окраски.
- Металло-протеины, содержащие переходные элементы Fe, Mn, Cu, Ni, Co и т.д.
- Спиновые метки в биологии.
- Возбужденные состояния непарамагнитных в основном состоянии дефектов и возбуждений (экситоны, эектронно-дырочные пары).
- Результаты фотосинтеза с образованием первичного окислителя и первичного восстановителя в первичном фотохимическом акте.
- Системы для солнечной энергетики (фотовольтаики), в которых неспаренные электроны возникают под действием света.
- Биологические объекты, в которых свободные радикалы участвуют в обмене веществ, окислительно-восстановительные процессы, протекающие через одноэлектронные состояния.
- Молекулярный кислород, имеющий парамагнитное основное состояние и др.

Рекомендуемая литература

- Альтшулер С.А., Козырев Б.М., Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва 1972 г.-672 с.
- Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, «Мир», Москва 1972 г. Т1 – 651 с.
- Вертц Дж., Болтон Дж., Теория и практические приложения метода ЭПР, Мир, Москва 1975 г.-548 с.
- Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, «Мир», Москва 1972 г. Т2 – 349 с.
- Р. Уайт, Квантовая теория магнетизма, «Мир», Москва, 1985 303 с.
- Керрингтон А., Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», Москва, 1970 – 447 с.
- Пул Ч., Техника ЭПР-спектроскопии, «Мир», Москва, 1970 557 с.

Системы с неспаренными электронами

Элементы с незаполненными внутренними электронными оболочками

Переходные элементы

TE ²⁺	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
4d	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d		Hf	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg

Редкоземельные элементы

RE ³⁺	f ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁸	f ⁹	f ¹⁰	f ¹¹	f ¹²	f ¹³	f ¹⁴
4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
5f	Th	Ра	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

С целью освоения современной научной терминологии в области магнитного резонанса вводятся дополнительные материалы на английском языке, взятые из различных литературных источников, ссылки на которые приводятся в нижней части слайдов. При этом следует учитывать, что некоторые обозначения в лекциях и дополнительных материалах могут не совпадать.

Important sources of unpaired electrons in solids are:

1. Radicals

Molecules (or molecular fragments) with broken bonds. The chemical bonds are not completely saturated and some "dangling" bonds carry magnetic moments.



CH₄, methan



*CH₃, methyl radical

Radiation damage: In solids, such dangling bonds result e.g. from radiation damage associated with UV, X-ray radiation, γ -ray, neutron, electron, proton bombardment.

Defects:

in semiconductors broken bonds (dangling bonds) are partially saturated by e.g. hydrogen.

The remaining dangling bonds are paramagnetic.

Such dangling bonds are known e.g. in silicon and in SiO₂.



4. Conduction electrons, conduction holes in metals and semiconductors

Especially in unconventional "organic metals", organic semiconductors and inorganic semiconductors.

3-dimensional	2-dimensional	1-dimensional
"Normal" metal	Hetero structures,	Quantum wires
	quantum wells	Polymer chains
Questions:	susceptibility, phase transition	s, dynamics, dimensio

nality line width: motional/exchange narrowing localisation/delocalisation, coupling to nuclei

EPR is a very sensitive spectroscopic technique. In favourable cases, one can detect 10⁸ to 10¹⁰ spins. Optically detected MR can detect 10⁷ spins. In very special systems, single spin detection is possible (time averaging).

 10^{10} spins $\simeq \frac{10^{10}}{6 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}} = 1.6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}$ High field spectrometers can

detect 10⁸ spins \approx 10⁻¹⁶ mol.

WS 2002/2003 Denninger

These elements can be either in:

Metal-ligand complexes

or

lons incorporated in solid materials: e.g. Cr³⁺ in Al₂O₃: ruby

EPR can basically determine:

Density of the ions, number of ions in the sample.

Position of insertion, symmetry of the lattice position.

Couplings, line widths dynamics, lattice vibrations

3. Excited electronic states

e.g. triplet states in solids: energy transport phenomena, life time of excited states, optically created probes.

Магнитный диполь

Магнитный момент диполя. Магнитное поле, создаваемое магнитным диполем. Гиромагнитное отношение. g-фактор орбитального и спинового магнитных моментов.

 Элементарным источником магнитного поля является магнитный диполь. Магнитный диполь может быть представлен как виток с элементарным током



Магнитный диполь

Магнитный момент диполя. Магнитное поле, создаваемое магнитным диполем. Гиромагнитное отношение. g-фактор орбитального и спинового магнитных моментов.

 Элементарным источником магнитного поля является магнитный диполь. Магнитный диполь может быть представлен как виток с элементарным током



Магнитный момент всегда связан с моментом импульса *G* - не бывает магнитного момента без момента импульса.

 $G = r \times p$, здесь r - радиус-вектор, p - импульс.

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{G}}$$
 - гиромагнитное отношение (
 $\mu = \frac{1}{c} IS$, $I = (\frac{q}{2\pi R}) V$, q - заряд, $\frac{q}{2\pi R}$ - плотность заряда в витке с током, R - радиус витка, V - скорость
движения зарядов, $S = \pi R^2$, в результате
 $\mu = \frac{qvR}{2c}$.
Момент импульса в витке с током
 $G = m_q VR$, где m_q - масса заряда,

$$\gamma = \frac{\mu}{G} = \left(\frac{qvR}{2c}\right) / (m_q vR) = \frac{q}{2m_q c}.$$

q = Ne $m_q = m_e N$, N - число электронов

 $\gamma = \frac{e}{2m_e c}$ - гиромагнитное отношение зависит только от мировых постоянных, - <u>это соотношение верно и для движения электрона по орбите</u> внутри атома!

Движение электрона по орбите описывается законами квантовой механики: орбитальный момент электрона имеет вид

 $G_L = \hbar L$, где L - оператор орбитального момента, $\hbar = \frac{n}{2\pi}$

Орбитальный магнитный момент $\mu_L = \gamma G_L = \gamma \hbar L = \frac{e\hbar}{2m_c c} L.$

 $\frac{|e|\hbar}{2m_ec} = \mu_B$ - магнетон Бора,

 $\mu_L = -\mu_B L$, знак минус появляется из-за отрицательного знака заряда электрона, орбитальный магнитный момент электрона μ_L и орбитальный момент L имеют противоположные направления!

В радиоспектроскопии вместо гиромагнитного отношения вводится безразмерная величина, называемая *g* - фактором,

 $\mu_L = -g_L \mu_B L$, где $g_L = 1$

Электрон наряду с орбитальным моментом имеет собственный угловой момент, называемый спиновым моментом (спином), который записывается в виде оператора \hat{S} , спин несет собственный магнитный момент μ_{S} , равный

$$\mu_{S}$$
=- $g_{S}\mu_{B}\hat{S}$

где *g* фактор уже не равен единице: g_S =2.0023.. или примерно 2.0.

Ядерный магнитный момент

Ядерный магнитный момент водорода (протона) $\mu_p = g_p \mu_N \hat{I}$, где I является оператором ядерного углового момента протона, g_p - ядерный g фактор протона,

$$\mu_{\rm N} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm n}c}$$
 - ядерный магнетон

В общем, ядерный магнитный момент имеет вид

$$\mu_{I} = g_{I} \mu_{N} \hat{I}$$
, где g_{I} - ядерный g фактор

Терм и подтерм. Спин-орбитальное взаимодействие. Правила Хунда. Правило интервалов Ландэ. g-фактор Ландэ.

Электронные оболочки характеризуются значениями полного орбитального *L* и полного спинового *S* моментов, для нахождения которых используются <u>правило сложения моментов</u> и <u>принцип</u> <u>Паули</u>. Для нахождения нижнего энергетического уровня используют <u>правила Хунда</u>.

Для двух неспаренных электронов с орбитальными моментами l_1 и l_2 и электронными спинами s_1

И <mark>S</mark>2

$L = l_1 + l_2, \ l_1 + l_2 - 1, \ \dots \ |l_1 - l_2|;$ $S = s_1 + s_2, \ s_1 + s_2 - 1, \ \dots \ |s_1 - s_2|$

В соответствие со спектроскопическим алфавитом значениям L=0,1,2,3,4,5,6,7... соответствуют заглавные буквы *S*,*P*,*D*,*F*,*G*,*H*,*I*,*K*... и для обозначения состояния свободного атома (иона) вводится понятие "терм", записывающийся в виде ${}^{2S+1}L$, где вместо *L* пишется соответствующая буква, а 2*S*+1, так называемая "мультиплетность", служит для обозначения суммарного спина.

<u>Принцип Паули</u>: не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами.

Электрон характеризуется квантовыми числами:

- главным квантовым числом *n*,
- орбитальным (азимутальным) квантовым числом *l*,
- проекцией орбитального момента на выделенное направление (магнитным квантовым числом)

 m_l .

Кроме того имеется

- спин электрона s
- проекция спинового момента *m*_s

Терм и подтерм. Спин-орбитальное взаимодействие. Правила Хунда. Правило интервалов Ландэ. g-фактор Ландэ.

Правило Хунда: минимальной энергией, обладает терм с максимальным спиновым моментом, при равных спиновых моментах меньшей энергией обладает терм с большим орбитальным моментом.

Между орбитальным моментом и спиновым моментом имеется спин-орбитальное взаимодействие

 $\hat{H}_{co} = \lambda L^{\cdot} S$

где \hat{H}_{so} является оператором энергии спин-орбитального взаимодействия, λ -константа спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие является чисто релятивистским эффектом.

Терм и подтерм. Спин-орбитальное взаимодействие. Правила Хунда. Правило интервалов Ландэ. g-фактор Ландэ.

Вследствие спин-орбитального взаимодействия терм расщепляется на подтермы, различающиеся полным моментом свободногоатома *J*

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

Подтерм выражается в виде $\frac{2S+1}{L_J}$.

В соответствие со *вторым правилом Хунда* наименьшей энергией обладает подтерм с минимальным *J*, если электронная оболочка заполнена менее, чем наполовину и максимальным *J*, если электронная оболочка заполнена более, чем наполовину.

Терм и подтерм. Спин-орбитальное взаимодействие. Правила Хунда. Правило интервалов Ландэ. g-фактор Ландэ.

Волновые функции для орбитального, спинового и полного угловых моментов запишем в обозначениях Дирака: $|L,M_L\rangle$, $|S,M_S\rangle$, $|J,M_J\rangle$

Для угловых моментов известны операторные уравнения на собственные значения:

 $\begin{array}{l} \boldsymbol{L}^{2}|L,M_{L}\rangle = L(L+1)|L,M_{L}\rangle, \\ \boldsymbol{\hat{S}}^{2}|S,M_{S}\rangle = S(S+1)|S,M_{S}\rangle, \\ \boldsymbol{\hat{J}}^{2}|J,M_{J}\rangle = J(J+1)|J,M_{J}\rangle, \end{array}$

 $egin{aligned} &L_z|L,M_L
angle=M_L|L,M_L
angle,\ &\hat{S}_z|S,M_S
angle=M_S|S,M_S
angle,\ &\hat{J}_z|J,M_J
angle=M_J|J,M_J
angle \end{aligned}$

Здесь L(L+1), S(S+1) и J(J+1) являются собственными значениями операторов L^2 , \hat{S}^2 и \hat{J}^2 , а M_L , M_S и M_J - собственными значениями операторов L_z , \hat{S}_z и \hat{J}_z , соответственно.

Терм и подтерм. Спин-орбитальное взаимодействие. Правила Хунда. Правило интервалов Ландэ. g-фактор Ландэ.

Расщеплению соседних подуровней, соответствующих различным подтермам с *J* и (*J*-1) следует *правилу интервалов Ланд*э :



Это соотношение получают путем возведения левой и правой частей соотношения *J*=*L*+*S* в квадрат, в результате энергия спин-орбитального взаимодействия выражается формулой

 $E_{so} = (1/2)\lambda[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]$

Полному угловому моменту свободного атома (иона) J соответствует магнитный момент

 $\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \boldsymbol{\mu}_B \boldsymbol{J}, \ \boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$

g_J или фактор Ландэ является g – фактором полной оболочки свободного атома для определенного подтерма

 $g_{J}=1+[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/[2 J(J+1)]$

Эффект Зеемана для спинового магнитного момента (уровни энергии для спинового магнитного момента в магнитном поле).

В нулевом магнитном поле энергия частицы, имеющей магнитный момент, не зависит от ориентации момента в пространстве и все уровни энергии (2*J*+1 уровней для частицы с угловым моментом *J*) имеют одинаковую энергию, то есть вырождены. При появлении внешнего магнитного поля **B** магнитные моменты начинают взаимодействовать с этим полем в соответствие с классическим выражением для энергии магнитного момента в магнитном поле в виде скалярного произведения двух векторов $E=-\mu$ **B**. При квантовомеханическом рассмотрении энергии *E* сопоставляется оператор энергии (или гамильтониан)

 $\hat{H}_{\text{3eem}} = -\mu B$, μ - оператор магнитного момента

Рассмотрим простейший случай двухуровневой системы, который реализуется для спинового момента S=1/2 с магнитным моментом $\mu_{S}=-g_{S}\mu_{B}\hat{S}$,

$$\hat{H}_{3eem} = g_{S} \mu_{B} \hat{S} \cdot B$$

для *B*||*z*: *B_z*=*B*, *B_x*=*B_y*=0

$$\hat{H}_{3eeM} = g_S \mu_B \hat{S}_z B$$

Эффект Зеемана для спинового магнитного момента

Наша цель найти энергетические уровни, обусловленные оператором энергии \hat{H}_{3eem} , для этого необходимо решить задачу нахождения собственных значений и собственных функций. На эти функции в выражении для \hat{H}_{3eem} будет действовать только оператор \hat{S}_{z}

 $\hat{S}_{z}|S,M_{S}\rangle = M_{S}|S,M_{S}\rangle$

Для спина S=1/2, M_S может принимать только два значения M_S =1/2 и M_S =-1/2. Поэтому удобно различать волновые функции только по M_S , то есть записывать их в виде $|M_S\rangle = |+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$. Часто используют обозначения (которыми мы и воспользуемся) $|+1/2\rangle = |\alpha\rangle$ и $|-1/2\rangle = |\beta\rangle$, в результате $\hat{H}_{3eeM}|\alpha\rangle = 1/2g_S\mu_B B|\alpha\rangle$ и $\hat{H}_{3eeM}|\beta\rangle = -1/2g_S\mu_B B|\beta\rangle$, где 1/2 и -1/2 являются собственными значениями уравнений $\hat{S}_z|\alpha\rangle = 1/2|\alpha\rangle$ и $\hat{S}_z|\beta\rangle = -1/2|\beta\rangle$, тогда энергии $E_{\alpha} = 1/2g_S\mu_B B$ и $E_{\beta} = -1/2g_S\mu_B B$ являются собственными значенияна \hat{H}_{3eeM} .

Эффект Зеемана для спинового магнитного момента

Схема уровней энергии для электронного спина *S*=1/2 в магнитном поле



Эффект Зеемана для спинового магнитного

Формула Планка с использзованием круговой частоты $\omega = v/2\pi$ имеет вид $\Delta E = \hbar \omega$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, тогда $\hbar \omega = g_S \mu_B B$

Частота (о) соответствует частоте электронного парамагнитного резонанса.

Заменяя $g_S \mu_B$ на $\gamma \hbar$, где γ является гиромагнитным отношением, получаем

ω=γ*B*

частота ()) называется <u>Ларморовской частота</u>, эта частота соответствует прецессии магнитного момента вокруг направления магнитного поля при классическом описании системы.
Эффект Зеемана для ядерного магнитного момента

Оператор ядерного магнитного момента (рассмотрим протон) имеет вид $\mu_I = g_I \mu_N \hat{I}$, I = 1/2.

Оператор зеемановской энергии ядерного магнитного момента во внешнем магнитном поле

 $\hat{H}_{\text{зеем}}(\mathbf{p}) = -g_I \mu_N \hat{I} B \rightarrow \hat{H}_{\text{зеем}}(\mathbf{p}) = -g_I \mu_N \hat{I}_z B$ для $B \parallel z B_z = B, B_x = B_y = 0$

По аналогии с электронным спином $|m_I\rangle = |+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle \rightarrow$ $|+1/2\rangle = |\alpha_n\rangle$ и $|-1/2\rangle = |\beta_n\rangle$ (индекс "*n*" введен для обозначения ядра) в результате получаем энергии

$$E_{\alpha n}$$
=-1/2 $g_I \mu_N B$ и $E_{\beta n}$ =1/2 $g_I \mu_N B$ $\rightarrow \Delta E = g_I \mu_N B$ $\rightarrow \hbar \omega = g_I \mu_N B$

Качественно реализуется схема энергетических уровней, представленная на рисунке для электронного спина.

Эффект Зеемана для ядерного магнитного момента

Схема уровней энергии для ядерного спина *I*=1/2 в магнитном поле



В связи с тем, что ядерный магнитный момент примерно на три порядка меньше магнитного момента электрона, при одинаковых внешних магнитных полях частота ЯМР примерно на три порядка меньше, чем частота ЭПР (ГГц в ЭПР и МГц в ЯМР).

Эффект Зеемана для полного магнитного момента свободного атома (иона)

Рассмотрим более сложную систему с одним неспаренным p электроном, например 2p. Терм ${}^{2}P$ в результате спин-орбитального взаимодействия распадается на два подтерма ${}^{2}P_{1/2}$ и ${}^{2}P_{3/2}$, с расщеплением и g факторами, рассчитанными по формулам для интервалов Ланде и факторов Ланде g_{J}



Расщепление уровней энергии в магнитном поле будет иметь вид $\hbar \omega = g_J \mu_B B$.

Эффект Зеемана для полного магнитного момента свободного атома (иона)

Для нахождения энергетических уровней в магнитном поле рассчитываются матричные элементы $\langle M_J | \hat{H}_{3eem} | M_J \rangle$ и составляется матрица, которая для нахождения энергетических уровней (*J*=3/2) приравнивается к нулю

$\langle M_J \hat{H}_{3 m eem} M_J' angle$	$ 3/2\rangle$	1/2>	$ -1/2\rangle$	-3/2>
(3/2)	$3/2g_J\mu_{\rm B}B$ -E	0	0	0
(1/2)	0	$1/2g_J\mu_{\rm B}B$ -E	0	0
⟨-1/2	0	0	$-1/2g_J\mu_{\rm B}B-E$	0
<-3/2	0	0	0	$-3/2g_J\mu_{\rm B}B-E$

Имеются только диагональные матричные элементы, поскольку выбранные волновые функции являются собственными функциями гамильтониана \hat{H}_{3eem} , который записывается в виде $\hat{H}_{3eem} = g_J \mu_B \hat{J}_z B$. В общем, энергия уровня может быть записана в форме $E_{MJ} = M_J g_J \mu_B B$.

Examples for systems with different spin quantum numbers S:

- S =1/2: Cingle, unpaired electrons e
 - Radicals (*CH₃, *NH₂)
 - \bigcirc lons (C₆H₆+ , C₆H₆⁻ , C₆₀⁻
 - 🙂 Atoms with 1e⁻: H, Na, K, Cs
 - Conduction electrons in metals, semiconductors
- S =1: C Excited states of paired electrons e.g. triplet states in molecules (metastable)
- $S = 1/2, \dots 5/2$: lons of the d-transition metals (Hund's rule)
 - e.g. Fe^{3+} 5-d e-: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ S = 5/2 Mn²⁺: 5-d e-: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ S = 5/2
- S = $1/2, \dots 7/2$: lons of the rare earth elements

Взаимодействие магнитных диполей между собой

Взаимодействие магнитных моментов можно представить как взаимодействие магнитного момента одного магнитного диполя с магнитным полем, создаваемым другим магнитным диполем в месте нахождения первого диполя. Тот же результат дает обратная схема, если поменять диполи местами. Магнитное поле, создаваемое магнитным диполем, для определенности μ_1 , выражается формулой (опущен

коэффициент системы СИ),
$$\vec{B}_1 = \frac{1}{r^3} \left[\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^2} - \vec{\mu}_1 \right]$$

энергия второго магнитного диполя μ_2 , помещенного в магнитное поле первого диполя, записывается в виде $E = -\mu_2 B_1$, в результате получаем энергию взаимодействия двух магнитных диполей между собой в виде

$$E = \frac{1}{r^{3}} \left[\vec{\mu}_{1} \cdot \vec{\mu}_{2} - \frac{3(\vec{\mu}_{1} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_{2} \cdot \vec{r})}{r^{2}} \right]$$

Населенности энергетических уровней для магнитного момента в магнитном поле в условиях теплового равновесия

Намагниченность парамагнетика. Магнитная восприимчивость. Закон Кюри

Рассматрим двухуровневую систему, с уровнями а и b, которая получается при помещении частицы с угловым моментом 1/2 в магнитное поле, для определенности будем рассматривать спин S=1/2 в магнитном поле.



В соответствие с *распределением Больцмана* в условиях теплового равновесия отношение населенностей верхнего и нижнего уровней $N_b/N_a = \exp(-\Delta E/kT)$.

В приближении $\Delta E <<\!\!kT: N_a/N_b = \exp(\Delta E/kT) \approx 1 + \Delta E/kT = 1 + (g_s \mu_B B)/kT$

Населенности энергетических уровней для магнитного момента в магнитном поле в условиях теплового равновесия

Намагниченность парамагнетика. Магнитная восприимчивость. Закон Кюри

Введем новые обозначения $N=N_a+N_b$ и $n=N_a-N_b$, тогда $N_a=(N+n)/2$ и $N_b==(N-n)/2$. ввиду n << N, разность населенностей двух уровней $n=(Ng_s\mu_BB)/2kT$ В системе создается намагниченность M в виде $M=\mu_z n$, для электронного спина $\mu_z=1/2g_S\mu_B$

Намагниченность в условиях теплового равновесия (для высокотемпературного приближения $g_{s}\mu_{B}B << kT$)

 $M = [(Ng_s^2 \mu_B^2)/4kT]B = \chi B$

 $\chi = [(Ng_s^2 \mu_B^2)/4kT]$ - статическая магнитная восприимчивость

Закон Кюри- в высокотемпературном приближении магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна температуре

Населенности энергетических уровней для магнитного момента в магнитном поле в условиях теплового равновесия

Ядерная намагниченность

Выражение для ядерной магнитной восприимчивости для *I*=1/2 (например протона) меет вид

 $\chi_{\rm p} = [(Ng_p^2 \mu_N^2)/4kT]$ и $M = \chi_{\rm p} B$

В общем случае для произвольного углового момента *I* выражение для магнитной восприимчивости записывается в виде

 $\chi_I = [(Ng_I^2 \mu_N^2)I(I+1)/3kT]$ и $M = \chi_I B$

Вероятности переходов между уровнями. Правила отбора. Спиновая релаксация. Изменение населенностей спиновых уровней под действием резонансного микроволнового поля и спиновой релаксации. Поглощение (излучение) электромагнитной энергии в ЭПР (ЯМР).

Для наблюдения ЭПР (ЯМР) необходимо выполнение следующих основных условий.

1. Матричные элементы переходов между уровнями под действием возмущения (электромагнитного излучения) должны быть отличны от нуля.

2. Должны выполняться условия резонанса.

3. Разность населенностей энергетических уровней должна быть отличной от нуля.

Вероятности переходов между уровнями.

Рассмотрим систему из двух уровней в магнитном поле, которым соответствуют волновые функции $|a\rangle$ и $|b\rangle$



Переходы между стационарными энергетическими уровнями описываются с помощью нестационарной теории возмущений. Гамильтониан системы $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'(t)$, где $\hat{H}_0>>\hat{H}'(t)$. Зависящее от времени возмущение можно представить $\hat{H}'(t)=\hat{H}'\cdot f(t)$, где $f(t)=2\cos(\omega t)$, поскольку именно такая форма возмущения будет нами рассматриваться. Вероятность переходов между уровнями $|a\rangle u|b\rangle$ имеет вид $P_{ab}=2\pi/\hbar^2|\langle a|\hat{H}'|b\rangle|^2\delta(\omega_0-\omega)$, $|\langle a|\hat{H}'|b\rangle|$ - матричный элемент перехода между уровнями; $\delta(\omega_0-\omega)$ - δ -функция Дирака, размерность $[P_{ab}]=1/cek$.

Вероятности переходов между уровнями. Правила отбора.

 P_{ab} содержит первые два условия, необходимые для наблюдения ЭПР (ЯМР). δ -функция является идеализацией, на практике амплитуда и ширина линий конечны и записываются в виде функции распределения $g(\omega)$, например, лоренцевой или гауссовой формы, либо их комбинацией.

Вероятности переходов снизу вверх и сверху вниз одинаковы, то есть $P_{ab}=P_{ba}=P$. Переходы между уровнями, вызванные взаимодействием магнитного момента электрона (ядра) с электромагнитным полем, называются стимулированными (в оптике соответствующие вероятности носят название коэффициентов Эйнштейна).

Условия ЭПР

Вероятности переходов между уровнями. Правила отбора.

На спиновый магнитный момент электрона (ядра) действует переменное магнитное поле $B_1 = B_{1A} 2\cos(\omega t)$, B_{1A} -вектор амплитуды волны. Суммарное магнитное поле, действующее на спиновый магнитный момент: $B_0 + B_1$.

Оператор энергии спинового магнитного момента электрона в этом поле имеет вид $\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$,

 $\hat{H}_0 = -\mu_S B_0 = g_S \mu_B \hat{S} B_0 \rightarrow pacuenляет уровни$

 $\hat{H}'(t) = -\mu_S B_1 = g_S \mu_B \hat{S} B_1 = g_S \mu_B \hat{S} B_{1A} 2\cos(\omega t) \rightarrow uзменяет ориентацию \mu_S$ Оператор \hat{H}_0 вызывает расщепление энергетических уровней спинового магнитного момента в постоянном внешнем магнитном поле, оператор $\hat{H}'(t)$, приводит к переходам между этими уровнями, соответствующим переориентации магнитного момента. Как правило выполняется условие $|B_0| >> |B_1|$.

Условия ЭПР

Вероятности переходов между уровнями. Правила отбора.

Переходы между уровнями вызываются только компонентой переменного магнитного поля, направленной перпендикулярно постоянному магнитному полю (при условии $|B_0| >> |B_1|$)

• для $B_1 || B_0 : (B_{1z} = B_1, B_{1x} = B_{1y} = 0)$ выражение для матричного элемента $|\langle a | \hat{H}' | b \rangle$ приобретет вид $g_S \mu_B B_1 \langle \beta | \hat{S}_z | \alpha \rangle = 1/2 g_S \mu_B B_1 \langle \beta | \alpha \rangle = 0$

вероятность переходов равна нулю, если переменное магнитное поле направлено вдоль направления постоянного магнитного поля.

- для $B_1 \perp B_0 (B_{1x} = B_1, B_{1z} = B_{1y} = 0)$ выражение для матричного элемента $|\langle a | \hat{H}' | b \rangle$ приобретет вид $g_S \mu_B B_1 \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle = g_S \mu_B B_1 \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle = 1/2 g_S \mu_B B_1$
- вероятности перехода между уровнями $P = [2\pi/\hbar^2](1/2g_S\mu_B B_1)^2 \delta(\omega_0 - \omega) = [\pi/(2\hbar^2)](g_S^2\mu_B^2 B_1^2)\delta(\omega_0 - \omega)$

или $P=(\pi/2)\gamma^2 B_1^2 g(\omega_0-\omega)$ учитывая $(g_S^2 \mu_B^2)/\hbar^2 = \gamma^2$ правила отбора $\Delta M_S = \pm 1$

Direct calculation of the matrix element $\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle$ for the case S =1/2

The operators S^2 and S_z have the simultaneous eigenstates |+1/2> and |-1/2>.

We define the operators S₊ and S₋ by:

$$\hat{S}_{+} = \hat{S}_{\mathrm{x}} + i\hat{S}_{\mathrm{y}} \qquad \hat{S}_{-} = \hat{S}_{\mathrm{x}} - i\hat{S}_{\mathrm{y}}$$

$$\hat{S}_{+} \left| -1/2 \right\rangle = \left| +1/2 \right\rangle \qquad \qquad \hat{S}_{+} \left| +1/2 \right\rangle = 0$$

$$\hat{S}_{-} \left| -1/2 \right\rangle = 0 \qquad \qquad \hat{S}_{-} \left| +1/2 \right\rangle = \left| -1/2 \right\rangle$$

 $\underline{B}_{1}(t) = \begin{pmatrix} B_{1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \cos(2\pi f \cdot t) \quad \text{or} \quad \underline{B}_{1}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ B_{1} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \cos(2\pi f \cdot t)$



We see directly, that only components with S_x and S_y are responsible for transitions between the states |+1/2> and |-1/2>.

Alternating magnetic fields along the x or y direction induce the transitions, if the main field B_0 is along the z-direction.

Since the magnetization in magnetic resonance rotates around the magnetic field B_0 , it is appropriate to use rotating fields $B_1(t)$.

$$\begin{array}{c} \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{y}}{\overbrace{}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf{z}}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf{z}}} \\ \begin{array}{c} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf{z}}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf{z}}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf{z}}} \\ \stackrel{\mathbf{z}}{\underset{\mathbf$$

WS 2002/2003 Denninger

If a spin system is characterized by a life time τ , the normalized frequency distribution function is:

$$g(f) = \frac{2 \cdot \tau}{1 + \left(\frac{(f - f_0)}{\Delta f}\right)^2} \quad \text{with} \quad \Delta f = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} \quad \text{This is a Lorentzian line shape.}$$
In resonance, at f=f_0, the spectral density
g(0) = 2\tau.
The matrix element for magnetic dipole
transitions with $\underline{B}_1(t) = \underline{B}_1 \cos(2\pi f \cdot t)$ is:
 $\langle +1/2 | g\mu_B \cdot B_1 \cdot \hat{S}_x | -1/2 \rangle = \frac{1}{2} g\mu_B \cdot B_1$
An alternating field amplitude $B_1 = 10^{-4} T$
= 1 Gauß leads to a matrix element of:
9 2741:10-28.1 for g=2

A typical lifetime τ for an electron spin system is τ = 56.8 ns. (This is for a line width of 1 Gauß).

WS 2002/2003 Denninger

Условия ЯМР

Вероятности переходов между уровнями. Правила отбора.

Изложенное рассмотрение может быть применено для ЯМР для систем с I=1/2 (например, протонов) $g_S^2 \mu_B^2 \rightarrow g_I^2 \mu_N^2$ и $\hat{S} \rightarrow \hat{I}$

резонансная частота для ЯМР $\omega_0 = g_I \mu_N B/\hbar$ $\hat{H}_0 = -\mu_I B_0 = -g_I \mu_N \hat{I} B_0$ $\hat{H}'(t) = -\mu_I B_1 = -g_I \mu_N \hat{I} B_1 = -g_I \mu_N \hat{I} B_{1A} 2\cos(\omega t),$ $P = 2\pi/\hbar^2 |\langle \alpha_n | g_I \mu_N \hat{I} B_{1A} | \beta_n \rangle|^2 \delta(\omega_0 - \omega)$

матричные элементы переходов отличны от нуля только в случае $B_1 \perp B_0$, $P = \pi/(2\hbar^2)(g_I^2 \mu_N^2 B_1^2) \delta(\omega_0 - \omega)$

для реальных систем $P = [\pi/(2\hbar^2)](g_I^2 \mu_N^2 B_1^2)g(\omega_0 - \omega) = [\pi/2]\gamma_I^2 B_1^2 g(\omega_0 - \omega)$

<u>правила отбора <mark>Δ*т*</u>=±1</mark></u>

Спиновая релаксация. Изменение населенностей спиновых уровней под действием резонансного микроволнового поля и спиновой релаксации. Поглощение (излучение) электромагнитной энергии в ЭПР (ЯМР).



Изменение населенности нижнего уровня а $dN_a/dt = -N_a P_{ab} + N_b P_{ba} = -(N_a - N_b) P$ или dn/dt = -2PnРешение уравнения $n = n_0 \exp(-2Pt)$ n_0 - разность населенностей момент времени t=0под действием возмущения разность населенностей между уровнями nэкспоненциально стремится к нулю *скорость поглощения ЭМ* энергии $dE/dt = N_a P_{ab} \Delta E - N_b P_{ba} \Delta E = P(N_a - N_b) \Delta E = Pn \Delta E$ или $dE/dt = P\Delta E n_0 \exp(-2Pt)$ *W* вместо *P* в предыдущем слайде!

Solution of
$$\frac{dn}{dt} = -2 \cdot W \cdot n$$
 $n(t) = n(0) \cdot \exp(-2 \cdot W \cdot t)$

The solution is an exponential decay of the occupation difference n(t) with a time constant $\tau = 1/(2W)$.

Since each photon has the energy $h \cdot f = -\infty$, the energy absorption (power dissipation) by the spin system is:

$$P_{\text{abs}} = \frac{dE}{dt} = h \cdot f \cdot W \cdot n(t)$$

$$P_{abs} = h \cdot f \cdot W \cdot n(0) \cdot \exp(-2 \cdot W \cdot t)$$



The absorbed power decays in time with a time constant $\tau = 1/(2W)$.

no permanent power absorption.

If n(0) = 0 **matrix** n(t) = 0 for all times: no built-up of the magnetisation possible!

Спиновая релаксация. Изменение населенностей спиновых уровней под действием резонансного микроволнового поля и спиновой релаксации. Поглощение (излучение) электромагнитной энергии в ЭПР (ЯМР).



Сплошные линии - стимулированные переходы с вероятностью $P=P_{ab}=P_{ba}$ пунктирные линии - переходы, обусловленные спинрешеточной релаксацией с вероятностями $W_{ab}\neq W_{ba}$ $dN_a/dt=-N_aW_{ab}+N_bW_{ba}$

В условиях теплового равновесия $dN_a/dt=0 \rightarrow W_{ab}/W_{ba}=exp(-\Delta E/kT) \rightarrow W_{ab} < W_{ba}$ $n_0=N(W_{ba}-W_{ab})/(W_{ba}+W_{ab})$

Спиновая релаксация. Изменение населенностей спиновых уровней под действием резонансного микроволнового поля и спиновой релаксации. Поглощение (излучение) электромагнитной энергии в ЭПР (ЯМР).

 $dn/dt = N(W_{ba}-W_{ab}) - n(W_{ba}+W_{ab}) \rightarrow dn/dt = [N(W_{ba}-W_{ab})/(W_{ba}+W_{ab})](W_{ba}+W_{ab}) - n(W_{ba}+W_{ab}) \rightarrow dn/dt = -(n-n_0)/T_1$

введено обозначение ($W_{ba}+W_{ab}$)=1/ T_1 ,

 T_1 - времени спин-решеточной релаксации

Скомбинируем воздействие микроволнового излучения и релаксации $dn/dt = -2Pn - (n - n_0)/T_1$

В условиях равновесия системы

 $dn/dt=0 \rightarrow n=n_0/(1+2PT_1)$

релаксационные процессы поддерживают разность населенностей на определенном уровне, нет *процесса насыщения* (выравнивания населенностей уровней), *возможна регистрация* ЭПР (ЯМР) $dE/dt=Pn\Delta E=n_0\Delta EP/(1+2PT_1) \rightarrow$

 $dE/dt = n_0 \Delta E(\pi/2) \gamma^2 B_1^2 g(\omega_0 - \omega) / [1 + \pi \gamma^2 B_1^2 g(\omega_0 - \omega) T_1]$

Обратить внимание на очевидные изменения в обозначениях в дополнительном материале! There are very generally applicable principles of thermodynamics:

In thermal equilibrium at temperature T, the occupation ratio of two states must be:

$$\frac{N_{-}^{0}}{N_{+}^{0}} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT}) = \exp(-\frac{g_{e}\mu_{B}\cdot B_{0}}{kT})$$

 $N^0_+ N^0_-$ are the occupation numbers in thermal equilibrium.

From this ratio in thermal equilibrium we conclude, that there must be further processes leading to transitions between |+> and |-> states than the coupling to the B₁-field.

All these coupling processes are referred to as a coupling between the spin system and the "lattice".

The coupling to the lattice stands for all degree of freedom for the energy dissipation, like translations, rotations, vibrations, (phonons),



All degrees of freedom of the lattice are assumed to be in thermal equilibrium at temperature T. The "heat capacity" of the lattice is assumed to be infinitely large compared to the spins system's capacity.

WS 2002/2003 Denninger

Обратить внимание на очевидные изменения в обозначениях в дополнительном материале!

W
$$_{\uparrow}$$
 induces transitions |+> \rightarrow |-> W_{\downarrow} induces transitions |-> \rightarrow |+>

$$\frac{dN_{+}}{dt} = W_{\downarrow} \cdot N_{-} - W_{\uparrow} \cdot N_{+}$$
$$\frac{dN_{-}}{dt} = W_{\uparrow} \cdot N_{+} - W_{\downarrow} \cdot N_{-}$$

 $N_{-}^{0} \cdot \mathbf{W}_{\perp} = N_{+}^{0} \cdot \mathbf{W}_{\uparrow}$

This are the rate equations without transitions by the external alternating field $\mathsf{B}_1(t)$

In the steady state:
$$\frac{dN_+}{dt} = 0$$
 $\frac{dN_-}{dt} = 0$

This is the solution in thermal equilibrium and in the steady state.

$$\frac{N_{-}^{0}}{N_{+}^{0}} = \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$$

$$W_{\uparrow} \neq ~W_{\downarrow}$$

 $W_{\uparrow},\,W_{\downarrow}$ depend on ΔE and T

$$\frac{dn}{dt} = N \cdot (W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n \cdot (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \qquad n^{0} = N \cdot \frac{(W_{\downarrow} - W_{\uparrow})}{(W_{\uparrow} + W_{\downarrow})} \qquad \begin{array}{l} \text{Steady state} \\ \text{solution in thermal} \\ \text{equilibrium.} \end{array}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n^{0} - n}{T_{1}} \qquad T_{1} = \frac{1}{W_{\uparrow} + W_{\downarrow}} \qquad \begin{array}{l} \text{Longitudinal relaxation time } T_{1} \end{array}$$

WS 2002/2003 Denninger

Обратить внимание на очевидные изменения в обозначениях в дополнительном материале!



Обратить внимание на очевидные изменения в обозначениях в <u>дополнительном материале!</u> The energy absorption (dissipated power) is proportional to n:



Typical values for ESR: N = 10^{10} spins, 10^{-3} polarisation, f = 10 GHz, T₁ = 100 ns

$$\frac{dE}{dt}\Big|_{\text{max}} = 3.3 \cdot 10^{-10} \,\text{W} = 330 \,\text{pW}$$
This power has to be detected in the presence of \approx mW of irradiation. This is a dynamic range of \approx 10⁻⁷.

The ESR detection technique is optimised for the detection of minute energy differences in the pW range.

WS 2002/2003 Denninger

Уравнения Блоха

Классическое описание движения магнитного момента в магнитном поле. Понятие продольной и поперечной спиновой релаксации.

М - суммарный магнитный момент ансамбля магнитных моментов В отсутствие внешнего магнитного поля нет физического различия между проекциями магнитного поля M_x , M_y и M_z . Во внешнем магнитном поле, принятом за ось *z*, магнитные моменты ориентируются $dn/dt=-(n-n_0)/T_1$ $M_z=\mu_z n \rightarrow dM_z/dt=-(M_z-M_0)/T_1$, $M_0=\chi_0 B_0$

В общем случае при наличии постоянного B_0 и переменного $B_1 = B_1(i\cos\omega t - j\sin\omega t)$ уравнения Блоха, записанные в векторном виде $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0) + \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_1) - \frac{\vec{i}M_x + \vec{j}M_y}{T_2} - \frac{\vec{k}(M_z - M_0)}{T_1}$

 T_2 - время поперечной релаксации, отличается от времени спинрешеточной релаксации T_1 , которое называют временем продольной релаксации.

Обычно T_1 и T_2 не равны друг другу, поскольку обусловлены разными процессами.

Magnetisation, Bloch equations

Обратить внимание на очевидные изменения в обозначениях в дополнительном материале!

Magnetic resonance experiments are usually made with a large number of spins (at least 10⁸, more typically 10¹⁰ spins for electrons and 10¹⁸ or more nuclear spins).

Magnetic resonance experiments thus measure the behaviour of an ensemble of identical spins, and the directly measurable quantities are **ensemble averages** in the sense of quantum mechanics.

One of the important ensemble averages in magnetic resonance (and in magnetism) is the **magnetisation M**.

Magnetisation $M = \frac{\text{magnetic moment}}{\text{Volume}}$

For individual, uncoupled spins, density n, this magnetisation can be calculated easily.

The assumption of individual spins is valid to a very good approximation for nuclear spins, even at very high densities n. For electronic spins, this assumption is only valid for low density, since electrons couple strongly by exchange if they are to close together.

$$\underline{\mu}_{I} = g_{I} \mu_{K} \underline{I} = \hbar \gamma \underline{I}$$
The quantity γ is called the mageto-gyric or the gyromagnetic ratio.

Rotating coordinate system: Solution of Bloch equations



WS 2002/2003 Denninger

$$\frac{d\underline{M}}{dt} = \gamma \cdot \underline{M} \times \underline{B}_0$$

Since

$$\frac{dM_{x}}{dt} = \gamma \cdot M_{y} \cdot B_{0}$$
$$\frac{dM_{y}}{dt} = -\gamma \cdot M_{x} \cdot B_{0}$$
$$\frac{dM_{z}}{dt} = 0$$

Bloch equations

$$\underline{\mathbf{M}} \propto \underline{\mu} \qquad \text{With } \mathbf{B}_0 \text{ in the z-direction:} \quad \underline{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

These are the equations of motion for the magnetisation \underline{M} without dissipation.

Felix Bloch introduced in a phenomenological way two relaxation rates $1/T_1$ and $1/T_2$. T_1 is called longitudinal relaxation time and T_2 transverse relaxation time.

The introduction of these relaxation terms assures, that the magnetisation M returns to the thermal equilibrium case in exponential decays.

$$\frac{dM_{x}}{dt} = \gamma \cdot M_{y} \cdot B_{0} - \frac{M_{x}}{T_{2}} + Transverse
\frac{dM_{y}}{dt} = -\gamma \cdot M_{x} \cdot B_{0} - \frac{M_{y}}{T_{2}} + Transverse
relaxation T_{2} + T_$$

WS 2002/2003 Denninger

By defining the quantities ω_0 , $\Delta \omega$ and ω_1 , the Bloch equations can be cast into a particularly convenient form:

- $\omega_{_0} = -\gamma \cdot B_{_0}$ Larmor frequency
- $\omega_1 = -\gamma \cdot B_1$ Rabi frequency
- $\Delta \omega = \omega \omega_{0}$

Frequency difference between Larmor frequency and frame of reference.

$$\frac{d\tilde{M}_{x}}{dt} = -\frac{\tilde{M}_{x}}{T_{2}} + \Delta\omega\cdot\tilde{M}_{y}$$
$$\frac{d\tilde{M}_{y}}{dt} = -\Delta\omega\cdot\tilde{M}_{x} - \frac{\tilde{M}_{y}}{T_{2}} - \omega_{1}\cdot\tilde{M}_{z}$$
$$\frac{d\tilde{M}_{z}}{dt} = \omega_{1}\cdot\tilde{M}_{y} - \frac{\tilde{M}_{z} - M_{0}}{T_{1}}$$

Bloch equations in the rotating frame of reference.

Particularly revealing are the steady state solutions of the Bloch equations:

$$\frac{d\tilde{M}_{x}}{dt} \equiv 0 \qquad \frac{d\tilde{M}_{y}}{dt} \equiv 0 \qquad \frac{d\tilde{M}_{z}}{dt} \equiv 0$$

These solutions are obtained, when one "waits long enough". "Long enough" is a time scale several times the relaxation times T_1 , T_2 .

$$\begin{split} \tilde{M}_{x} &= \frac{\Delta \omega \cdot (\gamma B_{1}) \cdot T_{2}^{2}}{1 + (\Delta \omega T_{2})^{2} + (\gamma B_{1})^{2} \cdot T_{1} \cdot T_{2}} \cdot M_{0} \\ \tilde{M}_{y} &= \frac{(\gamma B_{1}) \cdot T_{2}}{1 + (\Delta \omega T_{2})^{2} + (\gamma B_{1})^{2} \cdot T_{1} \cdot T_{2}} \cdot M_{0} \\ \tilde{M}_{z} &= \frac{1 + (\Delta \omega T_{2})^{2}}{1 + (\Delta \omega T_{2})^{2} + (\gamma B_{1})^{2} \cdot T_{1} \cdot T_{2}} \cdot M_{0} \end{split}$$

Steady state solutions of the Bloch equations in the rotating frame of reference.

These solutions directly give the frequency response of the magnetisation.

In cw spectroscopy, the detected signal is proportional to the components Mx and My of the magnetisation.

cw: continuous wave

Note: if a spin system is characterized by relaxation times T_1 and T_2 (and thus is described by the Bloch equations), the measured signal can be calculated quantitatively.

Уравнения Блоха

Классическое описание движения магнитного момента в магнитном поле. Понятие продольной и поперечной спиновой релаксации.

Решение уравнений Блоха дает выражение для поглощения энергии электромагнитного поля в виде $\frac{dE}{dE} = \frac{AE}{2} \frac{2}{2} \frac{$

 $\frac{dE/dt=n_0\Delta E(\pi/2)\gamma^2 B_1^2 g(\omega_0-\omega)/[1+\pi\gamma^2 B_1^2 g(\omega_0-\omega)T_1]}{g(\omega_0-\omega)=(T_2/\pi)[1/(1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2]}$ - Лоренцева форма линии



Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби). Правила отбора. Сопряженное и разобщенное представления. Энергетические уровни для атома дейтерия, атомов и ионов, имеющих в основном состоянии один неспаренный s-электрон (²S_{1/2} состояние).

Атом водорода представляет собой простейшую систему, в которой электронный спин S=1/2 и ядерный спин I=1/2. Фундаментальное значение атома водорода следует из возможности его точного аналитического расчета путем решения уравнение Шредингера в виде набора волновых функций и собственных значений операторов энергии и углового момента.

В основном состоянии единственный электрон находится на 1*s*-орбите и волновая функция имеет вид

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right),$$

где a_0 - Боровский радиус, $a_0 = 0.529$ Å = $0.529^{-10^{-8}}$ см. Основное состояние атома водорода записывается в виде ${}^{2}S_{1/2}$, (подтерм ${}^{2S+1}L_J$) так как орбитальный момент L=0 и спиновый момент S=1/2 (следовательно J=1/2).

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби).

Внешнее магнитное поле будет воздействовать на магнитные моменты электрона и ядра. 1*s*-неспаренный электрон имеет спиновый магнитный момент с *g* фактором, практически совпадающим с $g_s=2.0023$, то есть $\mu_s=-g_s\mu_B\hat{S}$, ядерный магнитный момент протона записывается в виде $\mu_I=g_I\mu_N\hat{I}$. Гамильтониан $\hat{H}_{3eem}=g_S\mu_B\hat{S}^*B-g_I\mu_N\hat{I}^*B$,

здесь первое и второе слагаемые описывают соответственно зеемановские энергии электрона и ядра во внешнем магнитном поле.

Не теряя общности задачи, примем $B_z=B$, $B_x=B_y=0$, тогда

$\hat{H}_{\text{3eem}} = g_S \mu_B \hat{S}_z B - g_I \mu_N \hat{I}_z B$

Следующий этап - выбор волновых функции для системы из двух спинов, которые бы являлись собственными функциями гамильтониана \hat{H}_{3eeM} . Электронный и ядерный спин имеют по две проекции на внешнее магнитное поле, обозначенными как $|+1/2\rangle = |\alpha_e\rangle$ и $|-1/2\rangle = |\beta_e\rangle$ для электронного спина и как $|+1/2\rangle = |\alpha_n\rangle$ и $|-1/2\rangle = |\beta_n\rangle$ для ядерного спина. Имеются четыре возможные комбинации волновых функций электрона и ядра: $|\alpha_e, \alpha_n\rangle$; $|\alpha_e, \beta_n\rangle$; $|\beta_e, \alpha_n\rangle$ и $|\beta_e, \beta_n\rangle$.

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби).

Составляем матрицу 4х4 из матричных элементов типа $\langle M_S, m_I | \hat{H}_{\text{зеем}} | M_S', m_I' \rangle$:

$\langle M_S, m_I \rangle M_S', m_I' \rangle$	$ \alpha_{\rm e}, \alpha_{\rm n}\rangle$	$ \alpha_{\rm e},\beta_{\rm n}\rangle$	$ \beta_{\rm e},\alpha_{\rm n}\rangle$	$ \beta_{e},\beta_{n}\rangle$
$\langle \alpha_{\rm e}, \alpha_{\rm n} $	$1/2g_S\mu_{\rm B}B$ - $1/2g_I\mu_{\rm N}B$	0	0	0
$\langle \alpha_{\rm e}, \beta_{\rm n} $	0	$1/2g_S\mu_BB+1/2g_I\mu_N$	0	0
		B		
$\langle \beta_{\rm e}, \alpha_{\rm n} $	0	0	$-1/2g_{S}\mu_{\mathrm{B}}B-1/2g_{I}\mu_{\mathrm{N}}B$	0
$\langle \beta_{\rm e}, \beta_{\rm n} $	0	0	0	$-/2g_S\mu_BB+1/2g_I\mu_NB$

Матрица диагональная, поскольку выбранные волновые функции являются собственными функциями оператора зеемановской энергии \hat{H}_{3eeM} . Диагональные матричные элементы и являются уровнями энергии (собственные значения энергии) для состояний, описываемых соответствующими волновыми функциями. Однако приведенные вычисления не описывают правильно энергетические уровни атома водорода в магнитном поле, поскольку не учитывают взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра, которое в действительности имеет место. Рассмотрим это взаимодействие, которое носит название "*сверхтонкое взаимодействиe*" (СТВ).

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби).

В соответствие с известной формулой магнитного диполь-дипольного взаимодействия имеем

$$\hat{H}_{CTC} = \frac{1}{r^3} \left[\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I - \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^2} \right] = -g_S \mu_B g_I \mu_N \frac{1}{r^3} \left[\hat{S} \cdot \hat{I} - \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right]$$

1s -волновая функциея характеризуется сферически симметричным распределением. Для нахождения энергии СТВ необходимо усреднить положение электрона по сфере и в результате энергия СТВ для 1s-состояния (и вообще для любого *ns*-состояния) обратится в ноль. Таким образом СТВ не должно наблюдаться для атома водорода в основном состоянии. *Но оно наблюдается*! Для 1s-электрона имеется отличная от нуля плотность волновой функции внутри

ядра $|\Psi_{1s}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$. Ферми рассматривал магнитное поле внутри ядра, создаваемое

однородным распределением магнитного момента электрона внутри ядра (классический аналог - магнитное поле создаваемое внутри однородно

намагниченной сферы), которое может быть записано в виде $\vec{B}_{\mu s} = \frac{8\pi}{2} \hat{\vec{\mu}}_{s} |\Psi_{1}\rangle$

P.Baranov 03.06.2011 Ioffe Institute
Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби).

Представим, что магнитный момент ядра помещен в это магнитное поле $B_{\mu S}$,

$$\hat{H}_{CTB} = -\hat{\vec{\mu}}_I \vec{B}_{\mu s} = -\frac{8\pi}{3} \hat{\vec{\mu}}_s \cdot \hat{\vec{\mu}}_I |\Psi_{1s}(0)|^2 = \frac{8\pi}{3} g_s \mu_B g_I \mu_N |\Psi_{1s}(0)|^2 \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{I}} = A \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{I}},$$

здесь А является константой изотропного сверхтонкого взаимодействия

 $A = \frac{8\pi}{3} g_{s} \mu_{B} g_{I} \mu_{N} |\Psi_{1s}(0)|^{2}$. Для основного состояния атома водорода с неспаренным

1*s* электроном константа СТВ
$$A = \frac{8\pi}{3} g_s \mu_B g_I \mu_N \frac{1}{\pi a_0^3} = 1420 MHz$$
. Это расщепление

соответствует длине волны 21 см, на которой фантасты пытаются установить связь с внеземными цивилизациями.

В общем, для неспаренного электрона, находящегося на *ns* оболочке в свободном атоме или ионе константа СТВ имеет вид: $A = \frac{8\pi}{2} g_s \mu_B g_I \mu_N |\Psi_{ns}(0)|^2$

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби). Правила отбора.

Гамильтониан для атома водорода в магнитном поле с учетом сверхтонкого взаимодействия

 $\hat{H}=g_{S}\mu_{\mathrm{B}}\hat{S}^{\cdot}B-g_{I}\mu_{\mathrm{N}}\hat{I}^{\cdot}B+\mathrm{A}\hat{S}^{\cdot}\hat{I}$,

здесь первое и второе слагаемые описывают соответственно зеемановские энергии электрона и ядра во внешнем магнитном поле, третье слагаемое описывает изотропное сверхтонкое взаимодействие (взаимодействие Ферми). Для условий $B||z: B_z=B, B_x=B_y=0,$ $\hat{H}=g_S\mu_B\hat{S}_z\cdot B-g_I\mu_N\hat{I}_z\cdot B+A(\hat{S}_z\hat{I}_z+\hat{S}_x\hat{I}_x+\hat{S}_y\hat{I}_y)$

Составляем матрицу 4х4 из матричных элементов типа $\langle M_S, m_I | \hat{H} | M_S', m_I' \rangle$:

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби). Правила отбора.

$\langle M_{S}, m_{I} \hat{H} M_{S}', m_{I}' \rangle$	$ \alpha_{e},\alpha_{n}\rangle$	$ \alpha_{e},\beta_{n}\rangle$	$ \beta_{e},\alpha_{n}\rangle$	$ \beta_{e},\beta_{n}\rangle$
$\langle \alpha_{\rm e}, \alpha_{\rm n} $	$1/2g_S\mu_{\rm B}B$ -	0	0	0
	$1/2g_{I}\mu_{N}B + A/4-E$			
$\langle \alpha_{\rm e}, \beta_{\rm n} $	0	$1/2g_S\mu_BB+1/2g_I\mu_NB$	A/2	0
		- <i>A</i> /4- <i>E</i>		
$\langle \beta_{e}, \alpha_{n} $	0	A/2	$-1/2g_{S}\mu_{\rm B}B$ -	0
			$1/2g_{I}\mu_{N}B$ - $A/4$ - E	
$\langle \beta_{e}, \beta_{n} $	0	0	0	$-1/2g_S\mu_BB+1/2g_I\mu_NB$
·· · ·				+A/4-E

Матрица не является диагональной, поскольку используемые волновые функции не являются собственными функциями полного гамильтониана с учетом СТВ. Матрица приравнивается к нулю и решается секулярное уравнение. Уровни энергии, соответствующие четырем возможным волновым функциям

 $E_{|\alpha e,\alpha n\rangle} = +1/2g_S\mu_B B - 1/2g_I\mu_N B + A/4;$ $E_{|\beta e,\beta n\rangle} = -\frac{1}{2g_{S}\mu_{B}B} + \frac{1}{2g_{I}\mu_{N}B} + \frac{A}{4};$ $E_{(|\alpha e,\beta n\rangle)} = +\frac{1}{2}[(g_{S}\mu_{B} + g_{I}\mu_{N})^{2}B^{2} + A^{2}]^{1/2} - \frac{A}{4}$ $E_{(|\beta e,\alpha n\rangle)} = -\frac{1}{2}[(g_{S}\mu_{B} + g_{I}\mu_{N})^{2}B^{2} + A^{2}]^{1/2} - \frac{A}{4}$



Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби). Правила отбора.

Спектры ЭПР для атома водорода в случае сильных магнитных полей (частота 9.05 ГГц)



Константа СТВ для атома водорода А=1.42 ГГц

Сверхтонкое взаимодействие в основном состоянии атома водорода. Гамильтониан и энергетические уровни для атома водорода в магнитном поле (формула Брейта-Раби). Правила отбора.

Спектры ЭПР для атома водорода в случае сильных магнитных полей (частота 9.05 ГГц)



Спектры ЭПР для атома водорода в случае слабых магнитных полей (частота 1.25 ГГц)



Константа СТВ для атома водорода А=1.42 ГГц

Правила отбора.

Рассмотрим взаимодействие электромагнитной волны с атомом водорода в магнитном поле. Оператор зеемановской энергии в постоянном магнитном поле с учетом СТВ вызывает расщепление энергетических уровней в соответствие с формулой Брейта-Раби, оператор $\hat{H}'(t)$, должен приводить к переходам между этими уровнями, соответствующим переориентации магнитных моментов электрона и ядра. В приближении высоких магнитных полей, когда зеемановская энергия много больше сверхтонкого взаимодействия, можно использовать волновые функции, соответствующих уровням энергии: $|\alpha_e, \alpha_n\rangle$; $|\alpha_e, \beta_n\rangle$; $|\beta_e, \alpha_n\rangle$ и $|\beta_e,\beta_n\rangle$. Рассмотрим матричные элементы переходов между уровнями в виде $\langle M_S, m_I | \hat{H}'(t) | M_S', m_I' \rangle = g_S \mu_B \langle M_S, m_I | \hat{S} \cdot B_1 | M_S', m_I' \rangle$. Так как резонансные условия выполняются только для электронного парамагнитного резонанса, и, следовательно, переменное магнитное поле взаимодействует только с магнитным моментом электрона $g_S \mu_B \langle M_S | \hat{S} B_1 | M_S' \rangle \langle m_I | m_I' \rangle$. В следствие ортогональности ядерных волновых функций, выполняются соотношения $\langle m_I | m_I' \rangle = 0$ при $m_I \neq m_I'$ и $(m_I | m_I) = 1$ при $m_I = m_I'$. Таким образом, имеет смысл рассматривать только переходы с правилом отбора $\Delta m_I = 0$ и расчет сводится к вычислению $g_S \mu_B \langle M_S | \hat{S} B_1 | M_S' \rangle$ при одинаковых значениях $|m_I\rangle$.

Атом водорода в магнитном поле Правила отбора.

Если переменное магнитное поле направлено вдоль направления постоянного магнитного поля, матричные элементы равны нулю, то есть вероятность переходов равна нулю (в приближении сильных магнитных полей).

Для случая $B_1 \perp B_0$ ($B_{1x}=B_1, B_{1z}=B_{1y}=0$) рассмотрение матричного элемента $\langle \beta_e, \alpha_n | \hat{S}_x B_1 | \alpha_e, \alpha_n \rangle$ сводится к расчету матричного элемента $\langle \beta_e | \hat{S}_x | \alpha_e \rangle$, как ранее были сделаны расчеты для двухуровневой системы.. С использование известных операторов повышения и понижения \hat{S}_+ и \hat{S}_- получаем равенство $\langle \beta_e | \hat{S}_x | \alpha_e \rangle = 1/2 \langle \beta_e | \beta_e \rangle = 1/2$, то есть матричный элемент перехода между уровнями отличен от нуля и, следовательно, при выполнении резонансных условий для ЭПР вероятность переходов отлична от нуля. При этом в результате перехода проекция углового момента электрона может меняться только на единицу, тогда как проекция углового момента ядра не изменяется. Правила отбора для ЭПР

 $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0.$

Если выполняются резонансные условия для ЯМР, правила отбора $\Delta M_S = 0, \Delta m_I = \pm 1.$

Возможны более общие точные решения для систем с S=1/2 и любым ядерным угловым моментом (I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, 4, 9/2, 5), которые также носят название формулы Брейта-Раби.

Правила отбора. Сопряженное и разобщенное представления

В приближении малых магнитных полей, то есть, полей сравнимых по величине с СТВ, правила отбора в ЭПР $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ не выполняются. Ранее были рассмотрены волновые функции для угловых моментов в виде $|S,M_S,I,m_I\rangle$. Такое представление волновых функций в виде угловых моментов и их проекций для каждой частицы (электрон и ядро) носит название *разобщенное представление*. СТВ в виде $\hat{H}_{CTB} = A\hat{S}^{*}\hat{I}$ связывает угловые моменты электрона и ядра в соответствие с правилом сложения моментов F=S+I, тогда полный угловой момент F может приобретать значения F=S+I, S+I-1, ... |S-I|. Волновые функции для полного углового момента F могут быть записаны в виде $|F,M_F,S,I\rangle$, это представление называют сопряженным представлением. В малых магнитных полях, когда СТВ больше зеемановского взаимодействия, удобно работать в представлении $|F,M_F,S,I\rangle$.

Гамильтонианы для изотропного СТВ и спин-орбитального взаимодействия $\hat{H}_{CO} = \lambda L \cdot \hat{S}$ имеют похожие формы. По аналогии с правилом интервалов Ландэ для спин-орбитального взаимодействия, в нулевом магнитном поле расстояние между сверхтонкими уровнями *F* и (*F*-1) выражается формулой $E_F - E_{F-1} = AF$.

Атом водорода в основном состоянии в нулевом магнитном поле имеет два уровня, с F=1 и F=0, расстояние между этими уровнями равно константе СТВ А. В магнитном поле произойдет расщепление этих уровней, причем число уровней определяется формулой (2F+1), таким образом, будут наблюдаться три уровня для F=1 и один уровень для F=0, всего четыре уровня.

Hyperfine interaction

The notion hyperfine interaction (hfi) comes from atomic physics, where it is used for the interaction of the electronic magnetic moment with the nuclear magnetic moment.

In magnetic resonance this interaction is encountered frequently and is responsible for a number of important aspects of ESR and NMR spectra:

- In high resolution ESR spectroscopy of e.g. radicals in solution the hyperfine interaction leads to resolved hyperfine splitting of the ESR.
- If the hyperfine interaction is larger than other unresolved contributions to the ESR line width, the hyperfine splitting is resolved in the ESR of localised centres in the solid state.
- •

Unresolved hyperfine interactions with many coupled nuclei are often a major contribution to the ESR line widths in solid state ESR.

If the electronic spin is exchanged rapidly due to the exchange interaction or the motion of conduction electrons, the NMR is shifted by the averaged hyperfine interaction of the electrons. This is the **Knight shift** of the NMR. The hyperfine interaction can be visualized as the motion of the electron in the magnetic dipole field of the nucleus. The nuclear magnetic moment leads to a magnetic field $\underline{B}_n(\underline{r})$, which is called the nuclear field. The electronic magnetic moment interacts with this nuclear field $\underline{B}_n(\underline{r})$.



The interaction energy is: A = $-\underline{\mu}_{e} \cdot \underline{B}_{n}(\underline{r})$

There are two contributions:

1. The wave function $\psi(\underline{r})$ of the electron does not vanish at the nuclear position (s-states in atomic terminology). $\psi(0) \neq 0$.

$$A_{\rm s} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{8\pi}{3} \cdot (g_{\rm n} \mu_{\rm K}) \cdot (g_{\rm e} \mu_{\rm B}) \cdot |\psi(0)|^2$$

This is the Fermi-contact interaction.

2. The wave function of the electron has an angular dependence and vanishes at the nuclear position: $\psi(0) \rightarrow 0$ (e.g. a p-function).

$$A_{\rm p} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{2}{5} \cdot (g_{\rm n} \mu_{\rm K}) \cdot (g_{\rm e} \mu_{\rm B}) \cdot \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left\langle 3\cos^2\theta - 1 \right\rangle$$

Averaging over the electronic wave function

What a the states in the limit of $B_0 \rightarrow \infty$ and $B_0 = 0$?

The limit of very large B_0 is: the base states |1>, |2>, |3>, |4> are the eigenstates.

States |2> and |3> have the S and I spin anti-parallel, thus they are lower in energy through the hyperfine interaction.





Hyperfine interaction with a number of equivalent nuclei.





Переходные и редкоземельные элементы в конденсированных средах, классификация кристаллических полей

Для свободного атома или иона полный гамильтониан \hat{H}_{cB} включает несколько основных взаимодействий и самым сильным из них является кулоновское взаимодействие электронов с ядром и между собой $\hat{H}_{кул}$. Такие взаимодействия формируют термы ${}^{2S+1}L$, порядок энергий 10^5 см⁻¹. Спин-орбитальное взаимодействие \hat{H}_{CO} , которое формирует подтермы ${}^{2S+1}L_J$, порядок энергий 10^2 - 10^3 см⁻¹. Более слабыми является зеемановское взаимодействие для электрона \hat{H}_{3eeM-3} и сверхтонкое взаимодействие \hat{H}_{CTB} , на несколько порядков меньшие ядерное зеемановское \hat{H}_{3eeM-3} и ядерное квадрупольное взаимодействия \hat{H}_{KB} $\hat{H}_{cB} = \hat{H}_{KyT} + \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{3eeM-3} + \hat{H}_{CTB} + \hat{H}_{3eeM-3} + \hat{H}_{KB}$

При вхождении атома или иона в конденсированную среду, например в кристалл, окружающая среда воздействует на его электронную и ядерную оболочки. Обычно это взаимодействие называют взаимодействием с кристаллическим полем $\hat{H}_{\rm kp}$ даже в случаях, если среда не является кристаллом. Соотношение между $\hat{H}_{\rm kp}$ и $\hat{H}_{\rm CO}$ используют для классификации кристаллических полей.

Случай промежуточного поля. Термы основных состояний (нижних энергетических состояний) переходных элементов с неспаренными d-электронами



Переходные и редкоземельные элементы в конденсированных средах, классификация кристаллических полей

Различают три случая, которые носят названия:

(1) Случай сильного поля, когда взаимодействие с кристаллическим полем много больше спин-орбитального взаимодействия и близко к кулоновским взаимодействиям. Такое взаимодействие может даже повлиять на формирование термов.

 $\hat{H}_{\rm kp} >> \hat{H}_{\rm CO}$ (2) Случай среднего поля (промежуточного поля), когда взаимодействие с кристаллическим полем больше спин-орбитального взаимодействия, но намного меньше внутриатомных кулоновских взаимодействий. В этом случае термы образуются, но подтермы не могут быть образованы, то есть *J* не является "хорошим" квантовым числом. Такая схема обычно реализуется для переходных элементов с внешними *d*-оболочками.

 $\hat{H}_{\rm kp} > \hat{H}_{\rm CO}$ (3) *Случай слабого кристаллического поля*, взаимодействие с кристаллическим полем меньше спин-орбитального взаимодействия, то есть подтермы могут образовываться и *J* является "хорошим" квантовым числом.

 $\hat{H}_{\kappa p} \leq \hat{H}_{CO}$

Crystal field and spin-orbit interaction

In the solid state, there are two important contributions dominating the spin properties of the individual atoms/ions:

1. Crystal field

The crystal field describes the influence of the surrounding atoms/ions on the electronic energy.

This method assumes that the atomic/ionic quantum mechanical problem has been solved first. One then calculates the electrostatic interactions of the surrounding sites by perturbation theory.

The method was put on a quantitative basis by Bethe (1929) and Van Vleck (1932). It is particularly useful for paramagnetic ions in inorganic crystals.

2. Spin orbit interaction

Orbital motion and the magnetic spin moment are coupled via the magnetic interaction of the spin magnetic moment with the magnetic field of the orbital motion. In atoms this interaction has the form: $\hat{H}_{SO} = \lambda \cdot \hat{L} \cdot \hat{S}$

The Hamilton operator of an electron with orbital momentum L and spin momentum S in a magnetic field B₀ is:



Very important for the solution of this Hamiltonian are the relevant energy scales:

Kinetic energy:	1eV – 10 eV	8000 cm ⁻¹ – 80000 cm ⁻¹			
Potential energy V ₀ (r):	1 eV – 10 eV	8000 cm ⁻¹ – 80000 cm ⁻¹			
Crystal field V ₁ (r):	12.5 meV – 1.25 eV	100 cm ⁻¹ – 10000 cm ⁻¹			
Spin orbit interaction:	1.25 meV – 250 meV	10 cm ⁻¹ - 2000 cm ⁻¹			
Zeeman interaction:	< 1.25 meV	< 10 cm ⁻¹			
		Wave numbers			
E = 1eV = h·241 THz = hc·8000 cm ⁻¹ $E = h \cdot f = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = h \cdot c \cdot \overline{v}$					

Случай промежуточного поля.

При помещении иона с незаполненной *d* - оболочкой в кристаллическое поле (для определенности будем рассматривать терм ${}^{4}F$ для иона \hat{Cr}^{3+} с $3d^{3}$ электронной оболочкой) происходит изменение положения уровней и их расщепление. В случае среднего кристаллического поля выполняется соотношение $\hat{H}_{\text{кр}} > \hat{H}_{\text{CO}}$. Терм свободного иона многократно вырожден как по орбитальному моменту (2L+1=7) и по спиновому моменту (2S+1=4), то есть имеется 7х4=28 кратное вырождение. В кубическом поле происходит расщепление терма ${}^{4}F$ на три орбитальных уровня, два орбитальных триплета и один орбитальный синглет, показанные на рисунке, при этом спиновое состояние по-прежнему остается четырехкратно вырожденным. Представляет интерес для ЭПР основное состояние, которое в данной системе является невырожденным орбитальным синглетом. В общем, волновая функция $|L,M_L,S,M_S\rangle$, переходит в некую волновую функцию типа $|\Gamma,\gamma,S,M_S\rangle$, (решение гамильтониана $\hat{H}_{\text{кул}} + \hat{H}_{\text{кр}}$) где первые две буквы служат для обозначения уровней согласно неприводимым представлениям кубической группы. Волновые функции для орбитального движения и для спина не смешиваются, можно для основного состояния их записать в виде произведения волновой функции для орбитального движения в кубическом кристаллическом в виде $|0\rangle$, и спиновой волновой функции, то есть в виде $|0\rangle|S,M_S\rangle$ или поскольку спин S не меняется в виде $|0\rangle|M_S\rangle$.

Случай промежуточного поля. Термы основных состояний переходных элементов с неспаренными d-электронами. Замораживание орбитального момента. Спиновый гамильтониан.



Случай промежуточного поля. Замораживание орбитального момента. Спиновый гамильтониан.

Нижнее состояние является орбитальным синглетом. Согласно теории возмущения для невырожденного случая энергия основного состояния имеет вид

$$E_{0} = E_{0}^{(0)} + \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle + \sum_{n}' \frac{\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle}{E_{0}^{(0)} - E_{n}^{(0)}},$$

Второе $E_0^{(1)}$ и третье $E_0^{(2)}$ слагаемые дают поправки энергии в первом и втором порядке теории возмущений ($E_0^{(0)}$ не вносит вклад в расщепление уровней).

 $\hat{H} = \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{3eeM-3}; \quad \hat{H}_{CO} = \lambda L \cdot \hat{S}, \quad \hat{H}_{3eeM-3} = g_L \mu_B L \cdot B + g_S \mu_B \hat{S} \cdot B = \mu_B (L + 2\hat{S}) \cdot B \quad (g_L = 1 \text{ M } g_S = 2) \rightarrow \hat{H} = \mu_B (L + 2\hat{S}) \cdot B + \lambda L \cdot \hat{S}$

После одстановки \hat{H} интегрирование выполняется только по орбитальным переменным, чтобы "спрятать" орбитальный момент в параметры, оставляя части, зависящие от спина, в операторном виде.

В результате мы получим, так называемый, *«спиновый гамильтониан»*, который будет зависеть только от операторов спиновых моментов (электрона, а в дальнейшем и ядра» и магнитного поля.

Случай промежуточного поля. Замораживание орбитального момента. Спиновый гамильтониан.

Поправка энергии в первом порядке теории возмущений: $\hat{H}_{0}^{(1)} = \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle = \langle 0 | \mu_{B}(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | 0 \rangle = \langle 0 | \mu_{B} \hat{L} \cdot \vec{B} | 0 \rangle + \langle 0 | 2 \mu_{B} \hat{S} \cdot \vec{B} | 0 \rangle + \langle 0 | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | 0 \rangle$

= $\mu_B \vec{B} \cdot \langle 0 | \hat{L} | 0 \rangle + 2\mu_B \hat{S} \cdot \vec{B} \langle 0 | 0 \rangle + \lambda \hat{S} \langle 0 | \hat{L} | 0 \rangle$. Можно доказать, что для невырожденного уровня интеграл $\langle 0 | \hat{L} | 0 \rangle$ обращается в ноль (*"замораживание орбитального момента*"), также в силу ортогональности волновых функций $\langle 0 | 0 \rangle = 1$.

$$\hat{H}_0^{(1)} = \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle = g_S \mu_B \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}$$

Поправка энергии во втором порядке теории возмущений:

$$\begin{split} \hat{H}_{0}^{(2)} &= -\sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} = -\sum_{n} \frac{\langle 0 | \mu_{B}(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | n \rangle \langle n | \mu_{B}(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} = -\sum_{n} \frac{\langle 0 | \mu_{B}(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | n \rangle \langle n | \mu_{B}(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} = -(\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L} | n \rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} (\mu_{B}\vec{B} + \lambda \hat{S}) \sum_{n} \frac{\langle 0 | \hat{L$$

Случай промежуточного поля. Замораживание орбитального момента. Спиновый гамильтониан.

$$\ddot{\Lambda} = -\sum_{n} \frac{\langle 0|\hat{L}|n\rangle\langle n|\hat{L}|0\rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}} - \text{тензор второго ранга, } \Lambda_{ij} = -\sum_{n} \frac{\langle 0|\hat{L}_{i}|n\rangle\langle n|\hat{L}_{j}|0\rangle}{E_{n}^{(0)} - E_{0}^{(0)}}, \ i \text{ и } j$$

пробегают значения x,y,z.

 $\hat{H}_{0}^{(2)} = \mu_{B}^{2}\vec{B}\cdot\vec{\Lambda}\cdot\vec{B} + 2\lambda\mu_{B}\hat{\vec{S}}\cdot\vec{\Lambda}\cdot\vec{B} + \lambda^{2}\hat{S}\cdot\vec{\Lambda}\cdot\hat{\vec{S}}$ (первое слагаемое не зависит от спина, поэтому рассматриваться не будет). Объединив две поправки к энергиям, получаем

 $\hat{H}_{0}^{(1)} + \hat{H}_{0}^{(2)} = g_{S} \mu_{B} \hat{S} \cdot \vec{B} + 2\lambda \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{B} + \lambda^{2} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{\vec{S}} = \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \hat{\vec{S}} \cdot \vec{D} \cdot \hat{\vec{S}},$ где $g_{S} \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B} + 2\lambda \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{B} = \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot (g_{S} \vec{1} + 2\lambda \vec{\Lambda}) \cdot \vec{B} = \mu_{B} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B},$ ($\vec{1}$ является единичным тензором); $\vec{D} = \lambda^{2} \vec{\Lambda}.$ В результате получаем новый гамильтониан, носящий название *спиновый*

гамильтониан:

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\vec{S}} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \hat{\vec{S}} \cdot \vec{D} \cdot \hat{\vec{S}}$$

Спиновый гамильтониан. Анизотропный g-фактор.

В этом спиновом гамильтониане нет орбитального углового момента, он «спрятан» в следующие параметры: анизотропный g фактор в виде тензора g, являющийся аналогом g фактора для свободных атомов и ионов, и выражение с тензором D, описывающее так называемое расщепление тонкой структуры.

Первое слагаемое в спиновом гамильтонианеотражает зеемановскую

энергию $\hat{H}_{Zeem} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{\vec{S}}$, которое для произвольно выбранных осей равно

$$\hat{H}_{Zeem} = \mu_B \begin{vmatrix} g_x, g_y, g_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix} \hat{S}_y$$

Выражение $\vec{B}\vec{g}$ можно рассматривать как вектор некого эффективного магнитного поля, в котором находится электронный спин. В системе главных осей

$$\hat{H}_{Zeem} = \mu_B \Big| B_x, B_y, B_z \Big| \begin{vmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{vmatrix} \hat{S}_z \Big| = \mu_B (g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z).$$

Спиновый гамильтониан. Анизотропный g-фактор.

В случае аксиальной симметрии системы $g_z=g_{\parallel}$ и $g_x=g_y=g_{\perp}$

 $\hat{H}_{Zeem} = \mu_B[g_{I/}B_z\hat{S}_z + g_\perp(B_x\hat{S}_x + B_y\hat{S}_y)].$

Эффективное значение g фактора вдоль любого направления магнитного поля выражается формулой

$$g_{eff}^{2} = g_{x}^{2} \cos^{2}(\angle \vec{B}, x) + g_{y}^{2} \cos^{2}(\angle \vec{B}, y) + g_{z}^{2} \cos^{2}(\angle \vec{B}, z),$$

которая для аксиальной симметрии переходит в выражение $g_{eff}^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$, где θ - угол между направлением магнитного поля и аксиальной осью.

Спиновый гамильтониан. Тонкая структура.

Второе слагаемое в спиновом гамильтониане отражает расщепление тонкой структуры $\hat{H}_{TC} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{D} \cdot \hat{\vec{S}}$, для произвольно выбранных осей может быть записано в матричном виде

$$\hat{H}_{TC} = \begin{vmatrix} \hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} & \hat{S}_{x} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} & \hat{S}_{y} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} & \hat{S}_{z} \end{vmatrix}.$$

В системе главных осей (оси *x*, *y* и *z* совмещаются с осями симметрии рассматриваемой системы)

$$\hat{H}_{TC} = \begin{vmatrix} \hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{S}_{x} \\ \hat{S}_{y} \\ \hat{S}_{z} \end{vmatrix} = D_{xx} \hat{S}_{x}^{2} + D_{yy} \hat{S}_{y}^{2} + D_{zz} \hat{S}_{z}^{2}$$

 \ddot{D} - тензор 2-ого ранга след которого инвариантен относительно преобразований, то есть $D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = const$.

For anisotropic interactions described by second rank tensors, one very often needs the direction cosines of a vector with respect to the principal axes x,y,z of the tensor.

An example is the g-tensor and the magnetic field B₀:



x,y,z are the directions of the gtensor's principal axes.

B₀ is the (arbitrary) direction of an external (or internal) magnetic field.

The direction cosines c_x , c_y , c_z are the projections of the vector B0 onto the x,y,z axes.

The direction cosines c_x, c_y, c_z of the magnetic field B_0 with the directions x,y,z are:

$$B_{x} = B_{0} \cdot c_{x} = B_{0} \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)$$
$$B_{y} = B_{0} \cdot c_{y} = B_{0} \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi)$$
$$B_{z} = B_{0} \cdot c_{z} = B_{0} \cdot \cos(\theta)$$

Спиновый гамильтониан. Тонкая структура.

Для описания тонкой структуры достаточно двух параметров

$$\hat{H}_{TC} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{D} \cdot \hat{\vec{S}} = D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2),$$

где $D=D_{zz}-(D_{xx}+D_{yy})/2$ и $E=(D_{xx}-D_{yy})/2$.

Выражение, описывающее тонкую структуру, было получено при рассмотрении примеси возбужденных состояний за счет спин-орбитального взаимодействия. Есть еще один вид взаимодействия, который приводит к выражению аналогичной формы, это взаимодействие магнитных моментов электронов между собой или, как его часто называют, диполь-дипольное взаимодействие.

Взаимодействие магнитных моментов двух электронов, со спинами S_1 и S_2 равных 1/2 каждый, имеет вид

$$\hat{H}_{DD} = g_s^2 \mu_B^2 \frac{1}{r^3} \left[\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right] = g_s^2 \mu_B^2 |\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z}| \begin{vmatrix} \frac{(r^2 - 3x^2)}{r^5} & \frac{-3xy}{r^5} & \frac{-3xz}{r^5} \\ \frac{-3xy}{r^5} & \frac{(r^2 - 3y^2)}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} \\ \frac{-3xz}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} & \frac{(r^2 - 3z^2)}{r^5} \end{vmatrix} |\hat{S}_{2z}|$$

Спиновый гамильтониан. Тонкая структура. Используем понятие полного спина $\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2$, S=1 и S=0. Рассмотрим случай S=1(триплетное состояние), после ряда преобразований получаем

$$\hat{H}_{DD} = \frac{1}{2} g_s^2 \mu_B^2 |\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z| \begin{vmatrix} (r^2 - 3x^2) & -3xy & -3xz \\ r^5 & r^5 & r^5 \\ -3xy & (r^2 - 3y^2) & -3yz \\ r^5 & r^5 & r^5 \\ -3xz & -3yz \\ r^5 & r^5 & (r^2 - 3z^2) \\ r^5 & r^5 & r^5 \\ r^$$

Это выражение имеет вид $\hat{H}_{DD} = \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S}$. Для получения окончательного выражение необходимо компоненты тензора \vec{D} усреднить по волновой функции электронов, например, $D_{xx} = \frac{1}{2} g_s^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle$ и т.д. Тензор \vec{D} является

симметричным тензором второго ранга с нулевым следом.

Спиновый гамильтониан. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие.

Анизотропный g фактор отражает наличие анизотропного электронного магнитного момента. Сверхтонкое (СТ) взаимодействие, которое является взаимодействием магнитного момента электрона и магнитного момента ядра (СТ взаимодействие для свободных атомов или ионов записывается в форме

 $\hat{H}_{CTB} = A \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{I}}$, где *J* является полным угловым моментом электронной оболочки), также будет анизотропным вследствие анизотропии электронного магнитного момента. СТ взаимодействие

$$\hat{H}_{CTB} = \frac{1}{r^3} \left[\hat{\vec{\mu}}_s \cdot \hat{\vec{\mu}}_I - \frac{3(\hat{\vec{\mu}}_s \cdot \vec{r})(\hat{\vec{\mu}}_I \cdot \vec{r})}{r^2} \right] = -g_s \mu_B g_I \mu_N \frac{1}{r^3} \left[\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{I}} - \frac{3(\hat{\vec{S}} \cdot \vec{r})(\hat{\vec{I}} \cdot \vec{r})}{r^2} \right]$$

Матричная форма

$$\hat{H}_{CTB} = -g_{s}\mu_{B}g_{I}\mu_{N} \left| \hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z} \right| \begin{vmatrix} \frac{(r^{2} - 3x^{2})}{r^{5}} & \frac{-3xy}{r^{5}} & \frac{-3xz}{r^{5}} \\ \frac{-3xy}{r^{5}} & \frac{(r^{2} - 3y^{2})}{r^{5}} & \frac{-3yz}{r^{5}} \\ \frac{-3xz}{r^{5}} & \frac{-3yz}{r^{5}} & \frac{(r^{2} - 3z^{2})}{r^{5}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{I}_{x} \\ \hat{I}_{y} \\ \hat{I}_{z} \end{vmatrix}$$

Спиновый гамильтониан. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие.

В результате получаем выражение для спинового гамильтониана, описывающего анизотропное сверхтонкое взаимодействие в виде $\hat{H}_{CTB} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{T} \cdot \hat{\vec{I}}$, где компоненты тензора \vec{T} усредняются по волновым функциям электронов, например, $T_{xx} = -g_s \mu_B g_I \mu_N \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle$ и т.д. Тензор \vec{T} является симметричным тензором

второго ранга с нулевым следом. Этот тензор можно привести к диагональному виду при совмещении координатных осей с главными осями симметрии рассматриваемой системы

$$\hat{H}_{CTB} = \begin{vmatrix} \hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & T_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{I}_{x} \\ \hat{I}_{y} \\ \hat{I}_{z} \end{vmatrix} = \hat{S}_{x} T_{xx} \hat{I}_{x} + \hat{S}_{y} T_{yy} \hat{I}_{y} + \hat{S}_{z} T_{zz} \hat{I}_{z}.$$

Для s-электронов наблюдается изотропное CTB, гамильтониан этого взаимодействия $\hat{H}_{CTB} = A_{iso}\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{I}}$, где $A_{iso} = \frac{8\pi}{3}g_{s}\mu_{B}g_{I}\mu_{N}|\Psi_{ns}(0)|^{2}$.

Спиновый гамильтониан. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие.

Объединим изотропное СТВ и анизотропное СТВ в одну общую формулу, представив константу изотропного СТВ в виде тензора второго ранга A_{iso} $\vec{1}$, где $\vec{1}$ является единичным тензором

 $\vec{A} = A_{iso} \vec{1} + \vec{T}$, окончательная формула для СТВ в конденсированной среде записывается в виде

$$\hat{H}_{CTB} = \hat{\vec{S}} \cdot (A_{iso}\vec{1} + \vec{T}) \cdot \hat{\vec{I}} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{A} \cdot \hat{\vec{I}} \Rightarrow \hat{H}_{CTB} = \begin{vmatrix} \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{vmatrix} \hat{\vec{I}}_y$$

в главных осях

$$\hat{H}_{CTB} = \begin{vmatrix} \hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_{x} & 0 & 0 \\ 0 & A_{y} & 0 \\ 0 & 0 & A_{z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{I}_{x} \\ \hat{I}_{y} \\ \hat{I}_{z} \end{vmatrix} = A_{x} \hat{S}_{x} \hat{I}_{x} + A_{y} \hat{S}_{y} \hat{I}_{y} + A_{z} \hat{S}_{z} \hat{I}_{z}$$

для аксиальной симметрии $\hat{H}_{CTB} = A_{//}\hat{S}_{z}\hat{I}_{z} + A_{\perp}(\hat{S}_{y}\hat{I}_{y} + \hat{S}_{z}\hat{I}_{z}); A_{e\!f\!f}^{2} = A_{//}^{2}\cos^{2}\theta + A_{\perp}^{2}\sin^{2}\theta$

Спиновый гамильтониан содержит операторы электронного спина *S*, ядерного спина *I* и магнитное поле *B*, которые взаимодействуют и приводят к определенной схеме энергетических уровней

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{EZ} + \mathcal{H}_{FS} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{NZ} + \mathcal{H}_{Q},$$

 $\mathcal{H}_{EZ} = \mu_{B} \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ - Зеемановское взаимодействие для электрона

 $\mathcal{H}_{FS} = S \cdot D \cdot S$ - Взаимодействие тонкой структуры

 $\mathcal{H}_{HF} = I \cdot A \cdot S$ - Сверхтонкое взаимодействие

 $\mathcal{H}_{NZ} = g_N \mu_N I \cdot B$ - Зеемановское взаимодействие для ядра

 $\mathcal{H}_{Q} = I \cdot Q \cdot I$ - Ядерное квадрупольное взаимодействие

g, *D*, *A* и *Q* – симметричные тензоры

Случай слабого поля (редкоземельная схема).

 $\hat{H}_{\rm kp} < \hat{H}_{\rm CO}$ реализуется для редкоземельных элементов с достраивающимися внутренними *f*-оболочками и образуются подтермы с определенным *J*.



Случай слабого поля (редкоземельная схема).

Гамильтониан $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{кул}} + \hat{H}_{\text{CO}}$ будет рассматриваться как нулевое приближение. В качестве возмущения сначала примем взаимодействие с кристаллическим полем $\hat{H}_{\text{кр}}$, а затем также зеемановское взаимодействие и сверхтонкое взаимодействие. Простейшей системой с минимальным числом уровней является ионо Ce³⁺, нижний подтерм ${}^4F_{5/2}$, J=5/2. В кристаллическом поле шестикратно-вырожденное состояние расщепляется на ряд уровней. В соответствие с теоремой Крамерса предельное расщепление может быть на три пары уровней (три крамерсовых дублета). Обычно в экспериментах по ЭПР представляет интерес нижний энергетический уровень.

На первом этапе расчета строят матрицу $\langle M_J | \hat{H}_{\kappa p} | M_J' \rangle$ и затем ее диагонализуют и находят волновые функции. В качестве волновых функций нулевого приближения используют $|J,M_J\rangle$. Поскольку волновые функции будут отличаться только M_J , будем записывать их в виде $|M_J\rangle$, где M_J будет принимать значения 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2.
ЭПР в конденсированных средах

$\langle M_J \hat{H}_{ m \kappa p} M_J' angle$	5/2>	3/2>	1/2>	-1/2>	-3/2>	-5/2>
(5/2)	$\langle 5/2 \hat{H}_{\rm kp} 5/2\rangle$	$\langle 5/2 \hat{H}_{\mathrm{KP}} 3/2 angle$	$\langle 5/2 \hat{H}_{ ext{kp}} 1/2 angle$	$\langle 5/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -1/2 \rangle	$\langle 5/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2\rangle$	$\langle 5/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -5/2 \rangle
(3/2)	$\langle 3/2 \hat{H}_{\rm \kappa p} 5/2\rangle$	$\langle 3/2 \hat{H}_{ m \kappa p} 3/2 angle$	$\langle 3/2 \hat{H}_{ m \kappa p} 1/2 angle$	$\langle 3/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -1/2 \rangle	$\langle 3/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2\rangle$	$\langle 3/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -5/2 \rangle
(1/2)	$\langle 1/2 \hat{H}_{\kappa p} 5/2 \rangle$	$\langle 1/2 \hat{H}_{\mathrm{KP}} 3/2\rangle$	$\langle 1/2 \hat{H}_{ ext{kp}} 1/2 angle$	$\langle 1/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -1/2 \rangle	$\langle 1/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2\rangle$	$\langle 1/2 \hat{H}_{\rm kp} $ -5/2 \rangle
⟨-1/2	$\langle -1/2 \hat{H}_{\rm kp} 5/2 \rangle$	$\langle -1/2 \hat{H}_{\rm kp} 3/2 \rangle$	$\langle -1/2 \hat{H}_{\mathrm{kp}} 1/2 \rangle$	$\langle -1/2 \hat{H}_{\rm kp} -1/2 \rangle$	$\langle -1/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2\rangle$	$\langle -1/2 \hat{H}_{\rm kp} -5/2 \rangle$
(-3/2)	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} 5/2 \rangle$	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} 3/2 \rangle$	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} 1/2 \rangle$	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} -1/2 \rangle$	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2 \rangle$	$\langle -3/2 \hat{H}_{\rm kp} -5/2 \rangle$
(-5/2)	$\langle -5/2 \hat{H}_{\rm kp} 5/2 \rangle$	$\langle -5/2 \hat{H}_{\rm kp} 3/2 \rangle$	$\langle -5/2 \hat{H}_{\mathrm{kp}} 1/2 \rangle$	$\langle -5/2 \hat{H}_{\mathrm{kp}} -1/2\rangle$	$\langle -5/2 \hat{H}_{\rm kp} -3/2\rangle$	$\langle -5/2 \hat{H}_{\rm kp} -5/2 \rangle$

Случай слабого поля (редкоземельная схема).

Для кристаллического поля низкой симметрии, например D₂, получаются три дублета с волновыми функциями

 $\begin{aligned} |\alpha_{i}\rangle = a_{i}|5/2\rangle + b_{i}|1/2\rangle + c_{i}|-3/2\rangle, \\ |\beta_{i}\rangle = a_{i}|-5/2\rangle + b_{i}|-1/2\rangle + c_{i}|3/2\rangle. \end{aligned}$

Нижний дублет записывается в виде

 $|\alpha_1\rangle = a_1 |5/2\rangle + b_1 |1/2\rangle + c_1 |-3/2\rangle,$ $|\beta_1\rangle = a_1 |-5/2\rangle + b_1 |-1/2\rangle + c_1 |3/2\rangle.$

ЭПР в конденсированных средах

Случай слабого поля (редкоземельная схема).

Далее рассмотрим воздействие на нижний Крамерсовый дублет магнитного поля. Гамильтониан зеемановского взаимодействия записывается в виде $\hat{H}_{3eem} = g_J \mu_B \hat{J}_z B$, где $g_J - \phi$ актор Ландэ.

N /			<u> </u>			
IV	атрица	энері	`ИИ ДЛ	я нижнег	о дуолета	имеет вид
	1	1	, ,		· · •	/ 1

$\langle \hat{H}_{ ext{3eem}} angle$	$ \alpha_1 \rangle$	$ \beta_1\rangle$
$\langle \alpha_1 $	$g_J \mu_{\rm B} B(5/2 a_1^2 + 1/2 b_1^2 - 3/2 c_1^2)$	0
$\langle \beta_1 $	0	$-g_J \mu_{\rm B} B(5/2 a_1^2 + 1/2 b_1^2 - 3/2 c_1^2)$

Таким образом, будет наблюдаться обычная линейная зависимость расщепления от магнитного поля

 $\Delta E = g_{\rm eff} \mu_{\rm B} B$

с неким эффективным *g*-фактором

 $g_{\text{eff}} = g_J (5 a_1^2 + b_1^2 - 3c_1^2).$

Одним из приоритетных направлений развития ЭПР является повышение микроволновых частот для увеличения спектрального разрешения и чувствительности метода. Также уникальные возможности повышения чувствительности открывают методы оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР), позволившие в настоящее время зарегистрировать магнитный резонанс на одиночной молекуле и одиночном дефекте, то есть достигнуть абсолютной чувствительности.

Чувствительность ЭПР

 $N_{\text{MMH}} \sim 1/(\omega^{3/2}) - 1/(\omega^{9/2})$

9.5 Ггц (3 см) $N_{_{\rm MИH}} \sim 10^{11}$ спинов/G

95 Ггц (3 мм) $N_{_{\rm MИH}} \sim 3 {
m x} 10^9$ спинов/G

Чувствительность ОДМР:

вплоть до одиночного спина !







Константа Сверхтонкого Взаимодействия $A \sim I \Psi(0) I^2$

P.Baranov 03.06.2011 Ioffe Institute



Методы родственные ЭПР: двойные резонансы ОДМР и ДЭЯР



hv





P.Baranov 03.06.2011 Ioffe Institute





P.Baranov 03.06.2011 Ioffe Institute

Электронное спиновое эхо (ЭСЭ) или импульсный ЭПР (спиновая акробатика)



Коэффициент затухания резонатора $2\delta = \omega/Q$ $h(t) \sim \exp(-2\delta t)$ – реакция резонатора на единичный импульс











