Физика низких температур, 1997, т. 23, № 2, с. 236–239

Письма редактору

Измерение статической магнитной восприимчивости с помощью электронного парамагнитного резонанса

Ф. Г. Черкасов, И. В. Овчинников, А. Н. Туранов, С. Г. Львов, В. А. Гончаров

Казанский физико-технический институт РАН, Россия, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
E-mail: fred@dionis.kfti.kcn.ru

А. Я. Витол

Riga Technical University, LV-1656 Riga PDP, Latvija

Статья поступила в редакцию 28 октября 1996 г.

Продемонстрирована принципиальная возможность измерения общей объемной магнитной восприимчивости вещества с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для проведения подобных исследований достаточно воспользоваться стандартной техникой ЭПР и одним из известных эталонных соединений с очень малой шириной линии резонансного поглощения. Точность абсолютных измерений восприимчивости сравнима с точностью классических методов.

Продемонстровано принципову можливість вимірювання загальної об'ємної магнітної сприйнятливості речовини за допомогою електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Для проведення подібних досліджень достатньо скористатися стандартною технікою ЕПР і однією з відомих еталонних сполук з дуже малою шириною лінії резонансного поглинання. Точність абсолютних вимірювань сприйнятливості порівняна з точністю класичних методів.

PACS: 75.40.Cx, 76.30.Pk

Как известно, классические методы измерения статической магнитной восприимчивости давно и прочно вошли в повседневную исследовательскую практику физических лабораторий. В последние годы широкое применение в исследовании макроскопических магнитных свойств вещества нашли высокочувствительные (SQUID) магнитометры. Наряду с этим в литературе имеются сведения о нетрадиционном подходе к определению объемной магнитной восприимчивости. Он основан на анализе химических сдвигов протонов (^{1}H) в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и предназначен для изучения жидких сред (см., например, [1,2]). Мы предлагаем использовать для этой цели электронный парамагнитный резонанс.

Объемные восприимчивости парамагнитных веществ можно измерить с помощью обычного стационарного ЭПР-спектрометра. Регистрирующая часть такого спектрометра будет выполнять функции магнитометра, если в измерениях использовать так называемые эталоны узкой и интенсивной линии ЭПР* (схемы расположения эталона и исследуемого вещества в измерительной ампуле для образцов приведены ниже). В присутствии исследуемого вещества было обнаружено расщепление узкой линии эталона, которое, как и ожидалось, пропорционально объемной восприимчивости исследуемого вещества. В результате вся экспериментальная процедура определения восприимчивости сводилась к регистрации спектра эталона. При этом собственные сигналы ЭПР от исследуе-

* Линия поглощения, которая характеризуется пиковой шириной $\Delta H_{pp} < 0{,}1$ Гс и наблюдается в веществах с концентрацией 10^{20} спинов/см^3 и больше [3,4]. Здесь ΔH_{pp} — расстояние между ближайшими экспериментальными точками кривой поглощения.

мых веществ не являлись помехой в измерениях, поскольку в режиме наблюдения узкой линии эти сигналы практически не детектировались*. Таким образом, в настоящей работе предлагается резонансный метод, пригодный для абсолютных измерений объемной магнитной восприимчивости твердых, жидких и жидкокристаллических веществ.

Измерения спектров ЭПР проводились в трехсантиметровом диапазоне длин волн** на радиоспектрометре BER-418S при комнатных температурах и с соблюдением обычных требований для корректной регистрации очень узких сигналов ЭПР [3,4]. Образцы помещались в коаксиальные цилиндрические ампулы из стекла или кварца диаметром 5–6 мм. В качестве исследуемых объектов использовались слабомагнитные вещества с низкой и высокой объемной восприимчивостью. Эталонный образец представлял собой кристалл LiF с очень мелкими и очень чистыми частицами металлического лития [5,6]. Подобные частицы с типичными размерами 0,6–1 мкм были получены внутри сильно облученных нейтронами монокристаллов LiF (после теплового отжига и закалки в жидком азоте). Такие же частицы образовывались в LiF при твердофазном электролизе. После облучения (или электролиза) кристаллы размельчались и использовались для измерений в виде гранул с поперечными размерами 0,1–0,2 мм. В любой из таких гранул наблюдалась одиночная симметричная линия ЭПР на электронах проводимости с пиковой шириной ΔH_{pp} (300 К) ~ 40–70 мГс. Сигнал был достаточно интенсивным даже при низких уровнях СВЧ мощности в резонаторе ($P \sim 10^{-4}$ Вт) при глубине модуляции магнитного поля 10–30 мГс. Прецизионные измерения g-фактора показали, что он изотропен и отличается от значения для свободного электрона g_0 на величину $\delta g = g - g_0 = (-3 \pm 4)\cdot 10^{-6}$ (где $g_0 = 2{,}00229$) в интервале 9–400 К. Магнитная восприимчивость облученного эталонного образца, включающая диамагнитный вклад от матрицы LiF и парамагнитный вклад от центров окраски и металла, равна $\chi_n = -0{,}88 \cdot 10^{-6}$ при 20 °С [7]***. Объемная восприимчивость χ_c образца, полученного электролитическим методом, определяется диамагнитной восприимчивостью в LiF и близка к значению $-1{,}07 \cdot 10^{-6}$ (20 °С), вследствие чего такой эталон наиболее удобен для измерений восприимчивости в температурном диапазоне от 4,2 вплоть до 800 К. Резонансные свойства LiF с металлическим Li и перспективы его применения в магнитных исследованиях рассмотрены в работах [5,6].

Метод определения магнитной восприимчивости основан на измерении расщепления узкой линии ЭПР эталонного образца при перпендикулярной ориентации оси измерительной ампулы относительно внешнего постоянного поля H_0 (в резонаторе спектрометра). Геометрия ампулы и наблюдаемые спектры ЭПР схематично изображены на рис. 1. Спектр ЭПР эталона при любом способе его расположения в ампуле состоял из одной узкой линии. Если вещество с неизвестной восприимчивостью (порошок, монокристалл или жидкость) поместить во внутреннюю трубку, а в кольцевой полости ампулы неподвижно закрепить две гранулы эталона, как показано на рис. 1,*а,б*, то в спектре ЭПР вместо одной будут наблюдаться две узкие линии. При использовании «сплошного» кольцеобразного эталона сигнал ЭПР размазывался и имел вид перемодулированной линии (см. рис. 1,*в,г*). В обоих случаях «расщепление» сигнала происходит вследствие неоднородности магнитного поля, создаваемого исследуемым веществом, и линейно зависит от восприимчивости χ вещества:

$$\delta = H_0(\alpha + \beta\chi) , \tag{1}$$

где коэффициенты α и β различны для разных конфигураций эксперимента и определяются геометрическими параметрами ампулы и восприимчивостями эталона и материала ампулы [1,8] ($\beta \sim 4\pi$ в системе единиц СГСМ и порядка единицы в систем СИ). Для изученных нами веществ с восприимчивостями $(1-2)\cdot 10^{-5}$ среднее расщепление $\delta \sim \sim 0{,}5$ Гс для точечного эталона измеряется с ошибкой 0,01–0,02 Гс из-за неточности установки ампулы (в пределах ±2,5°). Следовательно, относительная погрешность определения восприимчивости из (1) будет равна 2–3%. Для веществ с высокой восприимчивостью эта погрешность будет

* Исключение составляют металл-аммиачные растворы и другие вещества с очень малой шириной линии ЭПР [4].

** То есть на частоте 9,4 ГГц в постоянном магнитном поле порядка 3,4 кГс. Естественная неоднородность магнитного поля в объеме ~ 1 см^3 не превышала 0,03 Гс/см.

*** Все значения восприимчивостей даны в системе СГСМ.

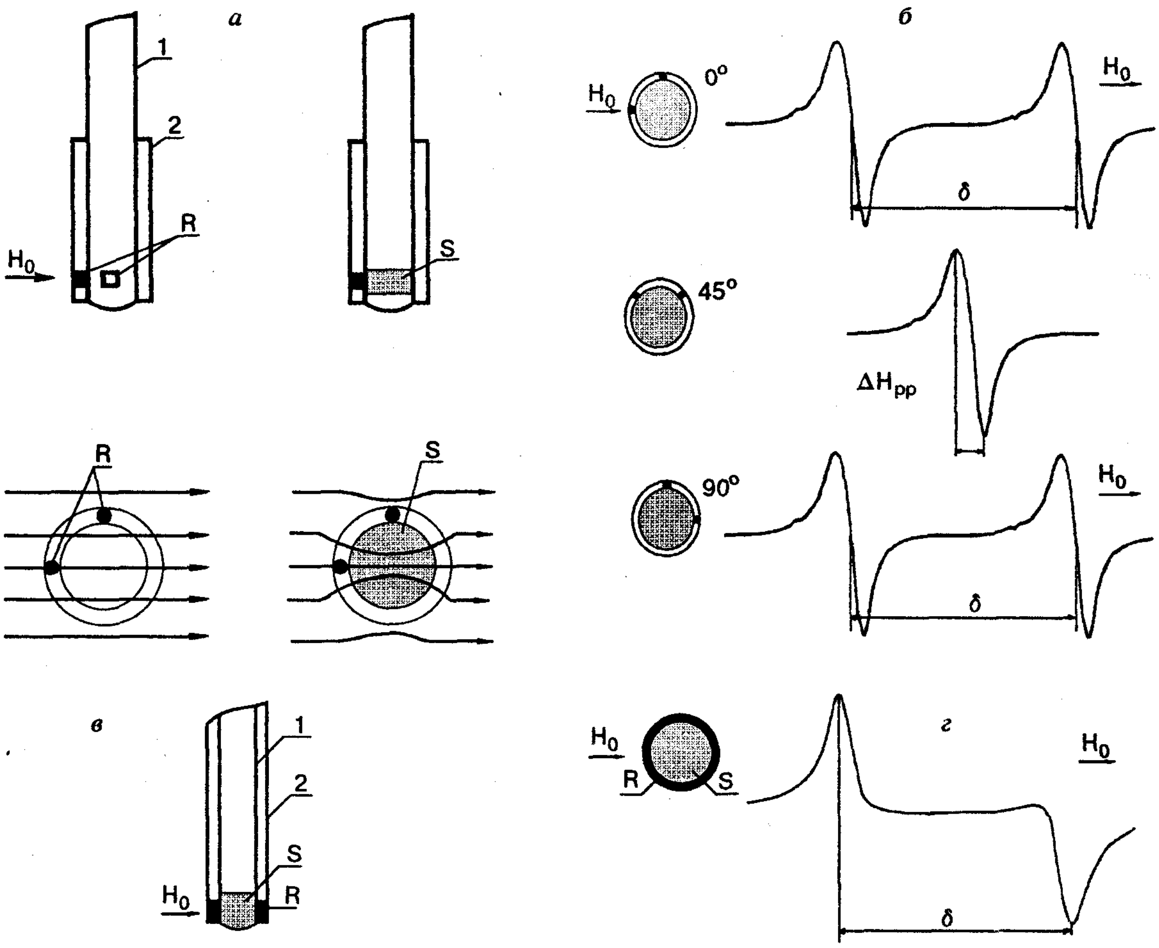

Рис. 1. Конструкции ампулы для образцов (*а*, *в*) и наблюдаемое максимальное расщепление сигнала ЭПР δ при углах поворота ампулы 0° и 90° относительно внешнего поля H_0 для точечного эталона (*б*) и при любом положении ампулы для кольцеобразного эталона (*г*); *1* — центральная трубка; *2* — внешняя трубка ампулы; *R* — эталонный образец; *S* — исследуемое вещество; в нижней части *а* (справа) схематично показано изменение плотности магнитного потока в присутствии парамагнитного вещества.

соответственно меньше. Отметим, что применение точечных эталонов дает возможность работать с очень малым количеством вещества (~ 10–20 мг), а ампула с кольцевидным эталоном (рис. 1,*в*) более удобна для температурных измерений χ.

Наиболее приемлемыми и надежными являются ЭПР измерения, позволяющие определить χ по калибровочным данным для веществ с известными магнитными восприимчивостями. В этом случае коэффициенты α и β можно рассматривать как калибровочные константы, для оценки которых достаточно данных по χ двух-трех стандартных веществ, причем можно использовать ампулу как с точечным, так и с кольцевидным эталоном (рис. 1,*а,в*). Как видно из рис. 2, для большого числа парамагнитных веществ наблюдается линейная зависимость $\delta(\chi)$. Магнитные восприимчивости этих веществ измерены методом Фарадея с точностью до 1%. Измерения δ были проведены с помощью ампулы с кольцевидным эталоном высотой 5–6 мм. Заметим, что порошкообразные вещества исследовались в виде прессованных таблеток, поскольку точность измерения χ в немалой степени определяется однородностью и воспроизводимостью заполнения ампулы образцом.

В заключение отметим, что возможности ЭПР магнитометра во многом определяются характеристиками и свойствами эталонного образца. В настоящее время очевидна постановка измерений ЭПР металлического лития в LiF на частотах до 550 ГГц, т.е. в магнитных полях напряженностью до 195 кГс, что позволит увеличить точность ЭПР измерений восприимчивости с помощью данного (Li–LiF) эталона. Вполне реально также его использование для изучения магнитных характеристик вещества в температурном интервале от 2 до 800 K. В связи с этим резонансный метод может найти применение, например, для изучения общей

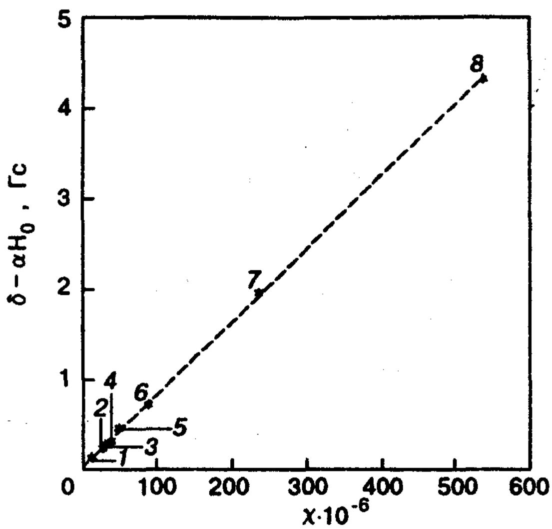

Рис. 2. Зависимость расщепления сигнала ЭПР δ от объемной восприимчивости χ для ряда парамагнитных веществ: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (*1*); $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (*2*); $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (*3*); $HgCo(CNS)_4$ (*4*); $FeCl_3 : C_2H_2OH$ (*5*); $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (*6*); $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (*7*); Gd_2O_3 (*8*).

восприимчивости металлов и сверхпроводников и для исследования анизотропии магнитной восприимчивости и ориентационной динамики парамагнитных жидких кристаллов [9].

Авторы признательны Г. Б. Тейтельбауму, Ю. В. Яблокову и Н. Н. Гарифьянову за ценные обсуждения и замечания. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-18255 и 96-03-32725).

1. Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, т. 1, Мир, Москва (1968); [K. M. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliff, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 1, Pergamon Press, Oxford (1965)].
2. С. Г. Вульфсон, *Молекулярная магнетохимия*, Наука, Москва (1991).
3. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970) [C.P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Wiley, New York (1967)].
4. C. P. Poole and H. A. Farach, *Handbook of Electron Spin Resonance*, Amer. Inst. of Phys., USA (1994).
5. F. G. Cherkasov, G. A. Denisenko, A. Ya. Vitols et. al., in: *Magnetic Resonance and Related Phenomena, Proc. of the 27th Congress AMPERE*, Salikhov K. (ed.), v. 1, Kazan (1994), p. 416.
6. F. G. Cherkasov, S. G. L'vov, G. A. Denisenko, et. al., in: *4th Int. Symp. on ESR Dosimetry and Applications*, D. Regulla (ed.), Munich (1995), p. 239.
7. A. Van Den Bosch, *Radiat. Effects* 19, 129 (1973).
8. J. R. Zimmerman and M. R. Foster, *J. Phys. Chem.* 61, 282 (1957).
9. И. В. Овчинников, И. Г. Бикчантаев, Ю. Г. Галяметдинов, *Радиоспектроскопия конденсированных сред*, Наука, Москва (1990).

Electron paramagnetic resonance measurements of static magnetic susceptibility

F. G. Cherkasov, I. V. Ovchinnikov, A. N. Turanov, S. G. L'vov, V. A. Goncharov, and A. Ya. Vitols

It is shown that the total volume magnetic susceptibility of paramagnetic material can be measured with the electron paramagnetic resonance (EPR). For this purpose the conventional EPR technique may be used as well as one of the known reference compound with a very narrow linewidth. The accuracy of absolute susceptibility measurements is comparable with that of classical methods.