

УДК 537.611.43

DOI: 10.18384/2310-7251-2019-4-43-50

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ СПЕКТРОВ ЭПР СО СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРОЙ

Жачкин В. А.

Московский государственный областной университет

141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24, Российская Федерация

Аннотация. Описан способ компьютерного моделирования спектров ЭПР с анизотропными g -фактором и сверхтонкой структурой (СТС). В программе расчёта учтена зависимость ширины индивидуальных резонансных линий поглощения от магнитного квантового числа m_l и от угловой ориентации осей симметрии парамагнитного комплекса в магнитном поле. Эффективность метода продемонстрирована на примере модельных спектров ЭПР ионов V^{4+} и Cu^{2+} в оксидных стёклах.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), компьютерное моделирование, анизотропия g -фактора, сверхтонкая структура (СТС)

COMPUTER MODELING OF ANISOTROPIC ESR SPECTRA WITH A HYPERFINE STRUCTURE

Zhachkin V. A.

Moscow Region State University

ul. Very Voloshinoi 24, 141014 Mytishchi, Moscow Region, Russian Federation

Abstract. The method for computer simulation of ESR spectra with an anisotropic g -factor and hyperfine structure (HFS) is described. The calculation program takes into account the dependence of the width of individual resonance absorption lines on the magnetic quantum number m_l and on the angular orientation of the axes of the paramagnetic complex symmetry in the magnetic field. The efficiency of the method is demonstrated by the example of modeling ESR spectra of V^{4+} and Cu^{2+} ions in oxide glasses.

Keywords: electron spin resonance (ESR), computer modeling, g -factor anisotropy, hyperfine structure (HFS)

Введение

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов группы железа в качестве индикаторов широко применяется при исследованиях структуры оксидных стёкол. Однако, отсутствие дальнего порядка в стёклах, произвольная ориентация осей симметрии электрических полей, создаваемых ближайшим окружением парамагнитных ионов, а также разброс напряжённо-

стей самих этих полей сильно усложняют форму экспериментальных спектров. Особенно сложной форма спектров ЭПР оказывается в случае анизотропии константы сверхтонкой структуры (СТС) A и g -тензора. Определение параметров спин-гамильтониана из таких спектров без их моделирования на ПК представляет трудную проблему, зачастую оказывается некорректным, а иногда и просто невозможным.

В случае хорошего совпадения модельного спектра с экспериментальным полученные параметры ЭПР, их распределение и степень их взаимной корреляции могут дать дополнительную информацию о строении и локальном окружении парамагнитного центра и, в конечном счёте, о структуре стекла.

Ниже приведено описание методики моделирования спектров ЭПР в стёклах для ионов V^{4+} и Cu^{2+} , отличающейся от известных учётом зависимости ширины резонансных линий от магнитного квантового числа m_l и от угловой ориентации осей симметрии магнитного комплекса в магнитном поле.

Выбор именно ионов V^{4+} и Cu^{2+} в качестве ЭПР-индикаторов структуры стекла обусловлен тем, что они обладают ядрами с ядерными спинами, отличными от нуля и приводящими к сверхтонкому расщеплению их линий ЭПР. При этом ионы V^{4+} и Cu^{2+} в оксидных стёклах находятся в электрических полях аксиальной симметрии, что вызывает анизотропию их g -фактора и констант СТС, зависящую от состава стекла и условий его синтеза.

Моделирование спектров ЭПР ионов Cu^{2+} и V^{4+}

Типичные для стёкол спектры ионов Cu^{2+} и V^{4+} приведены на рис. 1 и рис. 2, соответственно. Можно видеть, что спектры имеют сложную форму, и их параметры мы определяли с помощью сопоставления с расчётными спектрами.

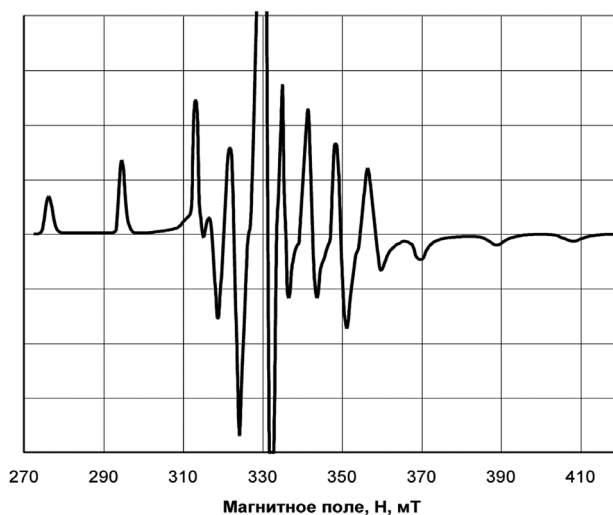


Рис. 1. Типичный спектр ЭПР V^{4+} в бинарном натрий-силикатном стекле.

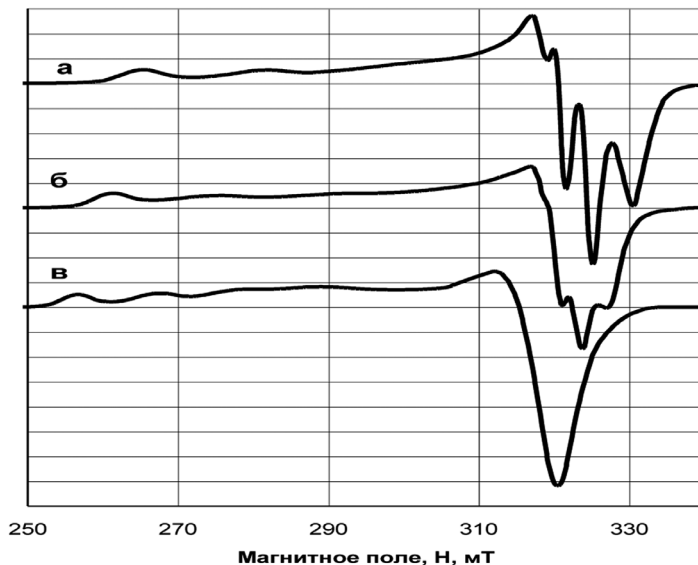


Рис. 2. Типичные спектры ЭПР Cu^{2+} в оксидных стёклах составов: $40\text{Cs}_2\text{O} - 50\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $35\text{Na}_2\text{O} - 60\text{SiO}_2 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и $45\text{Cs}_2\text{O} - 55\text{P}_2\text{O}_5$ (в).

Расчёты спектров ЭПР Cu^{2+} и V^{4+} проводились в предположении, что они описываются спин-гамильтонианом [1; 2]:

$$\mathcal{H} = \beta H_z g_{\parallel} S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y), \quad (1)$$

где $S = 1/2$ для обоих ионов, а $I = 3/2$ для $^{63,65}\text{Cu}$ и $I = 7/2$ для ^{51}V .

Энергия, поглощаемая спином, ориентированным под углом θ к направлению внешнего магнитного поля, может быть записана как [1; 2]:

$$h\nu = g\beta H + Km_l + \left(\frac{A_{\perp}^2}{4g\beta H} \right) \cdot \left(\frac{A_{\parallel}^2 + K^2}{K^2} \right) \cdot [I(I+1) - m_l^2] + \left[\frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{2g\beta H \cdot K^2} \right] \cdot \left(\frac{g_{\parallel} \cdot g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot m_l^2, \quad (2)$$

где $g^2 = g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta$,

а

$$K^2 g^2 = A_{\parallel}^2 \cdot g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \cdot g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Из условия, что $h\nu = g_0\beta H_0$, где g_0 и H_0 – g -фактор и резонансное поле эталонного образца ДФПГ, соответственно, и что в двух последних слагаемых второго порядка малости $g\beta H$ может быть заменено на $(g_0\beta H_0 - Km_l)$, получаем для резонансного поля $H(m_l, \theta)$ расчётную формулу:

$$H(m_l, \theta) = \frac{g_0 H_0}{g} - \frac{K m_l}{g\beta} - \left(\frac{A_{\perp}^2}{4g\beta(g_0\beta H_0 - K m_l)} \right) \cdot \left(\frac{A_{\parallel}^2 + K^2}{K^2} \right) \cdot [I(I+1) - m_l^2] -$$

$$- \left[\frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{2g\beta(g_0\beta H_0 - K m_l) \cdot K^2} \right] \cdot \left(\frac{g_{\parallel} \cdot g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot m_l^2. \quad (4)$$

Модельный спектр в форме первой производной сигнала поглощения рассчитываем по формуле:

$$S'(H) = \sum_{m_l=-I}^{m_l=+I} \int_0^{\frac{\pi}{2}} W(\theta) \cdot \frac{dF\{[H - H(m_l, \theta)], \Delta H\}}{dH} \cdot \sin \theta \cdot d\theta, \quad (5)$$

где $W(\theta) = g_{\perp}^2 \cdot \left(\frac{g_{\parallel}^2}{g^2} + 1 \right)$ – вероятность перехода, зависящая от ориентации

парамагнитного комплекса [1]. Мы использовали гауссову форму линии поглощения, производная которой имеет вид:

$$\frac{dF\{[H - H(m_l, \theta)], \Delta H\}}{dH} =$$

$$= \left\{ (8 \ln 2)^{3/2} \cdot \frac{H - H(m_l, \theta)}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta H^3} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{4 \ln 2 [H - H(m_l, \theta)]^2}{\Delta H^2} \right\}. \quad (6)$$

Аналогичные соотношения применялись при расчётах спектров с лоренцевой формой индивидуальной линии поглощения. Широкое применение при моделировании сложных спектров находит программа EasySpin [3], устанавливаемая на современных ЭПР-спектрометрах.

В наших расчётах все четыре параметра спин-гамильтониана (A_{\parallel} , g_{\parallel} , A_{\perp} , g_{\perp}), входящие в выражение (4), рассматривались как флуктуирующие, при этом корреляция между парами $\{A_{\parallel}, g_{\parallel}\}$ и $\{A_{\perp}, g_{\perp}\}$ не учитывалась, но параметры внутри пары считались коррелированными для обоих ионов Cu^{2+} и V^{4+} . В этом случае:

$$\Delta H(m_l, \theta) = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma_H =$$

$$= 2\sqrt{2 \ln 2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial g_{\parallel}} \right)^2 \sigma_{g_{\parallel}}^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\parallel}} \right)^2 \sigma_{A_{\parallel}}^2 + 2 \left(\frac{\partial H}{\partial g_{\parallel}} \right) \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\parallel}} \right) \sigma_{g_{\parallel}} \sigma_{A_{\parallel}} \tau_{\parallel} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial H}{\partial g_{\perp}} \right)^2 \sigma_{g_{\perp}}^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\perp}} \right)^2 \sigma_{A_{\perp}}^2 + 2 \left(\frac{\partial H}{\partial g_{\perp}} \right) \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\perp}} \right) \sigma_{g_{\perp}} \cdot \sigma_{A_{\perp}} \cdot \tau_{\perp} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

где $\sigma_{g_{\parallel}}$, $\sigma_{A_{\parallel}}$, $\sigma_{g_{\perp}}$, $\sigma_{A_{\perp}}$ – стандартные отклонения параметров спин-гамильтониана g_{\parallel} , A_{\parallel} , g_{\perp} и A_{\perp} от их средних значений, соответственно, а τ_{\parallel} и τ_{\perp} – коэффициенты корреляции между переменными A_{\parallel} и g_{\parallel} и A_{\perp} и g_{\perp} , соответственно.

Таким образом, при компьютерном моделировании спектров ЭПР V^{4+} и Cu^{2+} варьировались 10 параметров: параметры спин-гамильтониана (g_{\parallel} , A_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\perp}), их стандартные отклонения от среднего значения ($\sigma_{g_{\parallel}}$, $\sigma_{A_{\parallel}}$, $\sigma_{g_{\perp}}$, $\sigma_{A_{\perp}}$) и коэффициенты корреляции (τ_{\parallel} , τ_{\perp}).

Из выражений (4) и (7) легко могут быть получены аппроксимации, описывающие угловую зависимость ширины линии ΔH от θ и квадратичную зависимость от магнитного квантового числа m_l :

$$H^2 = H_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + H_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta \quad \text{при } \tau_{\parallel} = \tau_{\perp} = +1, \quad (8)$$

$$H^2 = H_{\parallel}^2 \cdot \cos^4 \theta + H_{\perp}^2 \cdot \sin^4 \theta \quad \text{при } \tau_{\parallel} = \tau_{\perp} = 0, \quad (9)$$

где

$$\Delta H_{\parallel} = (a_0 + a_1 m_l + a_2 m_l^2)^{1/2}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{\perp} = (b_0 + b_1 m_l + b_2 m_l^2)^{1/2}. \quad (11)$$

Приближение (8) наиболее часто использовалось нами в модельных расчётах спектров ЭПР Cu^{2+} и V^{4+} (например, в [4; 5]). На рис. 3 приведены в качестве примера экспериментальный спектр ЭПР V^{4+} в натрий-силикатном стекле и модельный спектр, рассчитанный для гауссовой формы индивидуальной линии поглощения при следующем наборе параметров спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 1,943$, $g_{\perp} = 1,982$, $A_{\parallel} = 170 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 57,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Зависимость ширины линии ΔH от θ и от магнитного квантового числа m_l была выбрана в соответствии с выражениями (8), (10) и (11) в виде: $H^2 = H_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + H_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta$, где $\Delta H_{\parallel} = (5,3 - 3,6 \cdot m_l + 1 \cdot m_l^2)^{1/2}$ и $\Delta H_{\perp} = (4,9 - 1,5 \cdot m_l + 1,2 \cdot m_l^2)^{1/2}$.

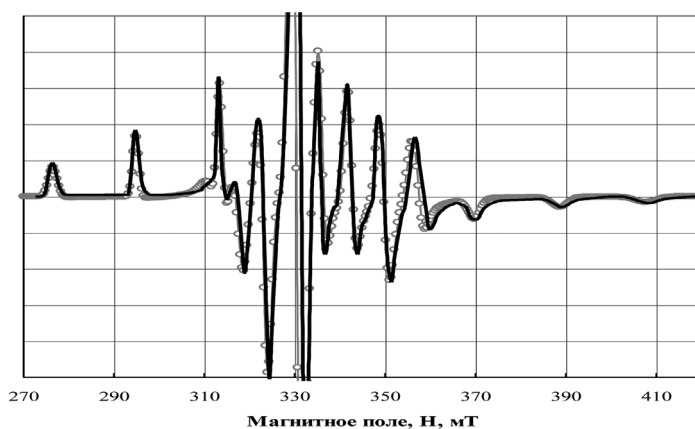


Рис. 3. Экспериментальный спектр ЭПР V^{4+} в натрий-силикатном стекле (сплошная линия) и модельный спектр (кружки).

На рис. 4 приведены зависимости ширины индивидуальной линии поглощения $\Delta H(m_l)$ от магнитного квантового числа m_l для параллельной и перпендикулярной ориентаций комплекса в магнитном поле.

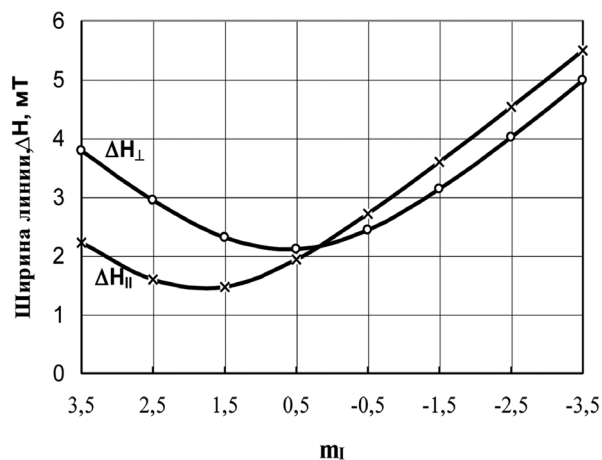


Рис. 4. Зависимости ширин индивидуальных линий поглощения от магнитного квантового числа m_l $\{\Delta H_{\parallel} = (5,3 - 3,6 \cdot m_l + 1 \cdot m_l^2)^{1/2}$; $\Delta H_{\perp} = (4,9 - 1,5 \cdot m_l + 1,2 \cdot m_l^2)^{1/2}\}$ мТ в модельном спектре ЭПР V^{4+} , приведённом на рис. 3.

На рис. 5 приведён экспериментальный спектр ЭПР Cu^{2+} в цезий-алюмо-боратном стекле состава $40Cs_2O-10Al_2O_3-50B_2O_3$ и модельный спектр, рассчитанный для гауссовой формы индивидуальной линии поглощения при параметрах спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 2,293$, $g_{\perp} = 2,051$, $A_{\parallel} = 170 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 24 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

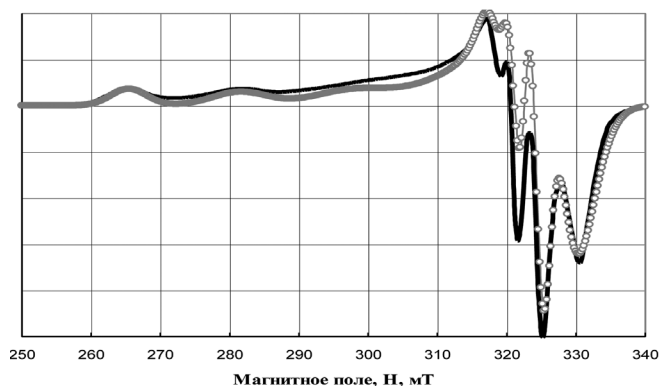


Рис. 5. Экспериментальный спектр ЭПР Cu^{2+} в цезий-алюмо-боратном стекле состава $40Cs_2O-10Al_2O_3-50B_2O_3$ (сплошная линия) и модельный спектр (кружки).

Зависимость ширины линии ΔH от θ и от магнитного квантового числа m_l была выбрана в виде $H^2 = H_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + H_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta$, где

$$\Delta H_{\parallel} = (100 - 65 \cdot m_l + 15 \cdot m_l^2)^{1/2} \text{ мТ} \text{ и } \Delta H_{\perp} = (7 - 5 \cdot m_l + 6 \cdot m_l^2)^{1/2} \text{ мТ}.$$

Выводы

1. Показано, что учёт в расчётной формуле (4) для резонансного поля $H(m, \theta)$ членов второго порядка малости приводит к заметному сдвигу центральных линий СТС в сторону меньших магнитных полей в экспериментальных спектрах ЭПР. Учёт этих сдвигов позволяет во многих случаях получать хорошее совпадение расчётных спектров с экспериментальными и тем самым точнее определять значения g -фактора и констант СТС.

2. Предлагаемый алгоритм моделирования позволяет рассчитывать сложные спектры, являющиеся суперпозицией сигналов от двух и более неэквивалентных парамагнитных центров.

3. Приведённые в работе расчётные формулы могут быть с успехом применены как в научных, так и в учебных лабораториях при работе со спектрами ЭПР в рамках спецкурса «Обработка эксперимента в физике».

Статья поступила в редакцию 09.10.2019 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов; пер. с англ. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с; Т. 2. 352 с.
2. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 447 с.
3. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. 2006. Vol. 178. Iss. 1. P. 42–45.
4. EPR of V^{4+} ions in silica glass / Bogomolova L. D., Zhachkin V. A., Krasilnikova N. A., Habarova A. N., Klimashina E. V. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol. 103. Iss. 2–3. P. 319–324.
5. Богомолова Л. Д., Жачкин В. А. Температурная зависимость спектральных параметров ЭПР ионов Cu^{2+} в оксидных стёклах // Вестник Московского государственного университета. Серия: Физика-математика. 2006. № 2. С. 40–48.

REFERENCES

1. Abragam A., Bleaney B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, Oxford University Press, 2012. 911 p.
2. Carrington A., McLachlan A. *Introduction to Magnetic resonance: With Applications to Chemistry and Chemical Physics*. London, Chapman & Hall, 1979. 266 p.
3. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. In: *Journal of Magnetic Resonance*, 2006, vol. 178, iss. 1, pp. 42–45.
4. Bogomolova L. D., Zhachkin V. A., Krasilnikova N. A., Habarova A. N., Klimashina E. V. EPR of V^{4+} ions in silica glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 103, iss. 2–3, pp. 319–324.
5. Bogomolova L. D., Zhachkin V. A. [Temperature dependence of the spectral parameters of the EPR of Cu^{2+} ions in oxide glasses]. In: *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika* [Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics], 2006, no. 2, pp. 40–48.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Жачкин Владимир Арефьевич – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей физики Московского государственного областного университета;
e-mail: V_Zhachkin@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir A. Zhachkin – Doctor in Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Department of General Physics, Moscow Region State University;
e-mail: V_Zhachkin@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Жачкин В. А. Компьютерное моделирование анизотропных спектров ЭПР со сверхтонкой структурой. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2019. № 4. С. 43–50.
DOI: 10.18384/2310-7251-2019-4-43-50

FOR CITATION

Zhachkin V. A. Computer modeling of anisotropic ESR spectra with a hyperfine structure. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2019, no. 4, pp. 43–50.
DOI: 10.18384/2310-7251-2019-4-43-50