



2-й семинар научной учебной группы  
«Низкотемпературная магнитно-резонансная спектроскопия»

---



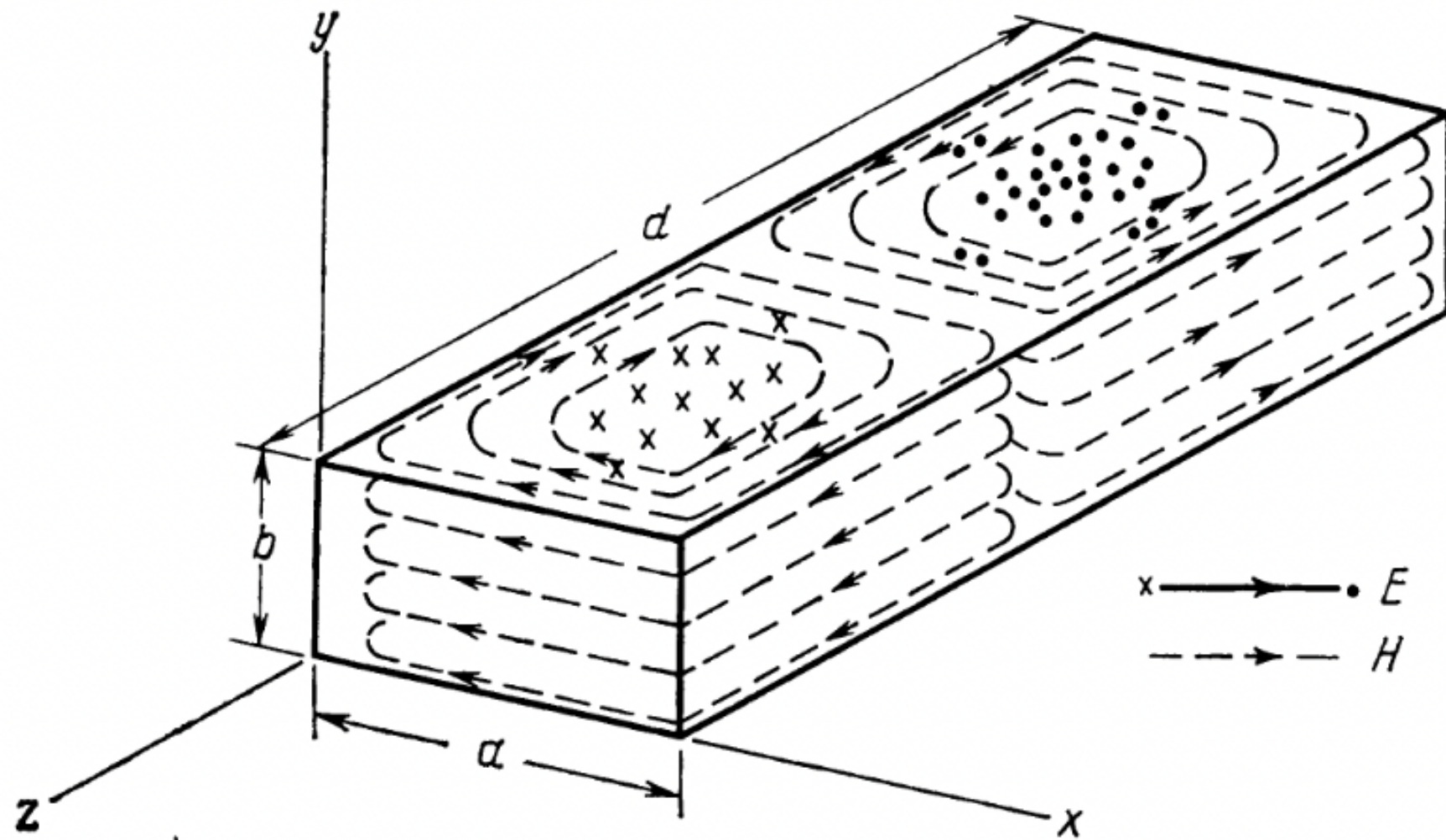
**Предельная чувствительность ЭПР спектрометра  
и его абсолютная калибровка. Определение числа  
спинов в образце при помощи ЭПР.**

Докладчик: Ребров Ярослав

Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

# Добротность СВЧ резонатора



Структура электромагнитного поля в прямоугольном резонаторе с модой  $TE_{102}$ .

Резонансная частота определяется геометрическими размерами резонатора  $\{a, b, d\}$ :

$$2\pi \cdot f_0 = \omega_0, \quad \sqrt{\epsilon\mu} \cdot \omega_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \pi \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{d^2}}$$

Для параметров  $a=16.7$ ,  $b=7.1$  и  $d=40$  [мм]:

$$TE_{101} \leftrightarrow 9.6 \text{ [ГГц]} \quad TE_{102} \leftrightarrow 11.6 \text{ [ГГц]} \quad TE_{103} \leftrightarrow 14.3 \text{ [ГГц]}$$

Добротность обратно пропорциональна скорости затухания колебаний в системе и определяется как:

$$Q = 2\pi \cdot \frac{\text{Запасенная энергия}}{\text{Энергия, рассеянная за период}}$$

$$\frac{1}{Q} = \overbrace{\frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_\epsilon}}^{\text{вне резонанса}} + \frac{1}{Q_\chi}$$

$Q_u$  – рассеяние тепла, образующегося при протекании поверхностного тока через сопротивление скин-слоя.

$Q_r$  – радиационная добротность, характеризующая потери, обусловленные мощностью, которая уходит из резонатора через отверстие связи.

$Q_\epsilon$  – добротность, обусловленная поглощением энергии в диэлектрических материалах.

$Q_\chi$  – добротность, обусловленная резонансным поглощением мощности СВЧ-поля.

# Коэффициент заполнения

Сигнал ЭПР пропорционален мощности, поглощенной образцом, которая в свою очередь пропорциональна среднеквадратичной напряженности магнитного поля:

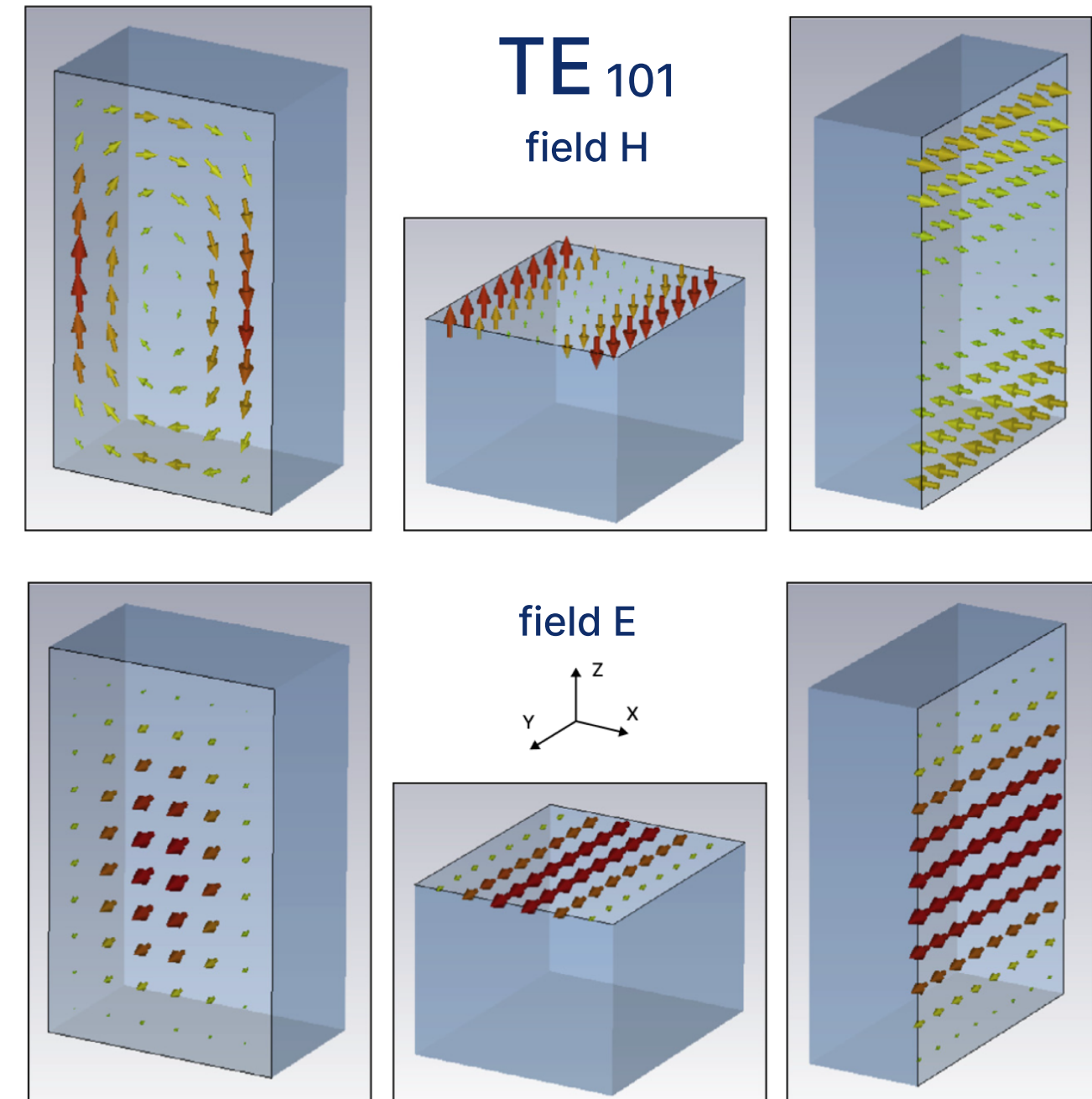
$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{V} \cdot \int_V H^2 dv$$

$$Q_\chi = \frac{\int_{V_r} H_1^2 dv}{\int_{V_s} \chi'' \cdot H_1^2 dv} = \frac{V_r \cdot \langle H_1^2 \rangle_r}{V_s \cdot \chi'' \cdot \langle H_1^2 \rangle_s}$$

**Коэффициент заполнения** есть мера того, какая часть общей СВЧ-энергии в резонаторе взаимодействует с образцом:

$$Q_\chi = \frac{1}{\chi'' \cdot \eta} \implies \eta = \frac{\int_{V_s} H_1^2 dv}{\int_{V_r} H_1^2 dv}$$

$H_1$  – компонента магнитного СВЧ поля в направлении, перпендикулярном постоянному магнитному полю.



# Пределная чувствительность ЭПР спектрометра

$$\text{Чувствительность} = \frac{\text{Амплитуда сигнала}}{\text{Амплитуда шума}}$$

Изменение добротности при условии  $Q_x \gg Q_L$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_x} \quad \Delta Q = -Q^2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = -\frac{Q_L^2}{Q_x}$$

$$Q_x = \frac{1}{\chi'' \cdot \eta} \implies \Delta Q = \chi'' \cdot \eta \cdot Q_L^2$$

Формула Найквиста:

$$\Delta E = \sqrt{4R_0 k_B T \cdot \Delta f} \quad P = \frac{E^2}{4R_0}$$

Теоретически минимальная восприимчивость:

$$\sqrt{\frac{k_b T \cdot \Delta f}{P}} = \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\Delta Q}{Q} = (\chi''_{min})_t \cdot \eta \cdot Q$$

$$(\chi''_{min})_t = \frac{1}{\eta \cdot Q} \cdot \sqrt{\frac{k_b T \cdot \Delta f}{P}}$$

# Пределная чувствительность ЭПР спектрометра

$$\text{Чувствительность} = \frac{\text{Амплитуда сигнала}}{\text{Амплитуда шума}}$$

Изменение добротности при условии  $Q_x \gg Q_L$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_x} \quad \Delta Q = -Q^2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = -\frac{Q_L^2}{Q_x}$$

$$Q_x = \frac{1}{\chi'' \cdot \eta} \implies \Delta Q = \chi'' \cdot \eta \cdot Q_L^2$$

Формула Найквиста:

$$\Delta E = \sqrt{4R_0 k_B T \cdot \Delta f} \quad P = \frac{E^2}{4R_0}$$

Теоретически минимальная восприимчивость:

$$\sqrt{\frac{k_b T \cdot \Delta f}{P}} = \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\Delta Q}{Q} = (\chi''_{min})_t \cdot \eta \cdot Q$$

$$(\chi''_{min})_t = \frac{1}{\eta \cdot Q} \cdot \sqrt{\frac{k_b T \cdot \Delta f}{P}}$$

В эксперименте:

$$P_{exp} = \frac{P_0}{(1 + 4\pi Q \eta \cdot \chi'')^2} \xrightarrow{\text{небольшое поглощение}} \frac{\Delta P}{P} \sim 8\pi Q \eta \cdot \chi''$$

Наблюдаемая оценка по напряжению на детекторе:

$$\frac{\Delta U}{U} \propto \frac{\Delta P}{P} \sim 10^{-4} \implies (\chi''_{min})_{exp} = \frac{10^{-4}}{8\pi \cdot Q \eta}$$

Характерные величины для нашего эксперимента:

$$\Delta f = 10 \text{ [Гц]} \quad P = 10^{-2} \text{ [Вт]} \quad T = 300 \text{ [K]}$$

$$\frac{(\chi''_{min})_{exp}}{(\chi''_{min})_t} = \frac{10^{-4}}{8\pi} \cdot \sqrt{\frac{10^{-2}}{4.14 \cdot 10^{-21} \cdot 10}} \sim 2 \cdot 10^3$$

Для образца 0.5 см<sup>3</sup> и добротностью резонатора 4000:

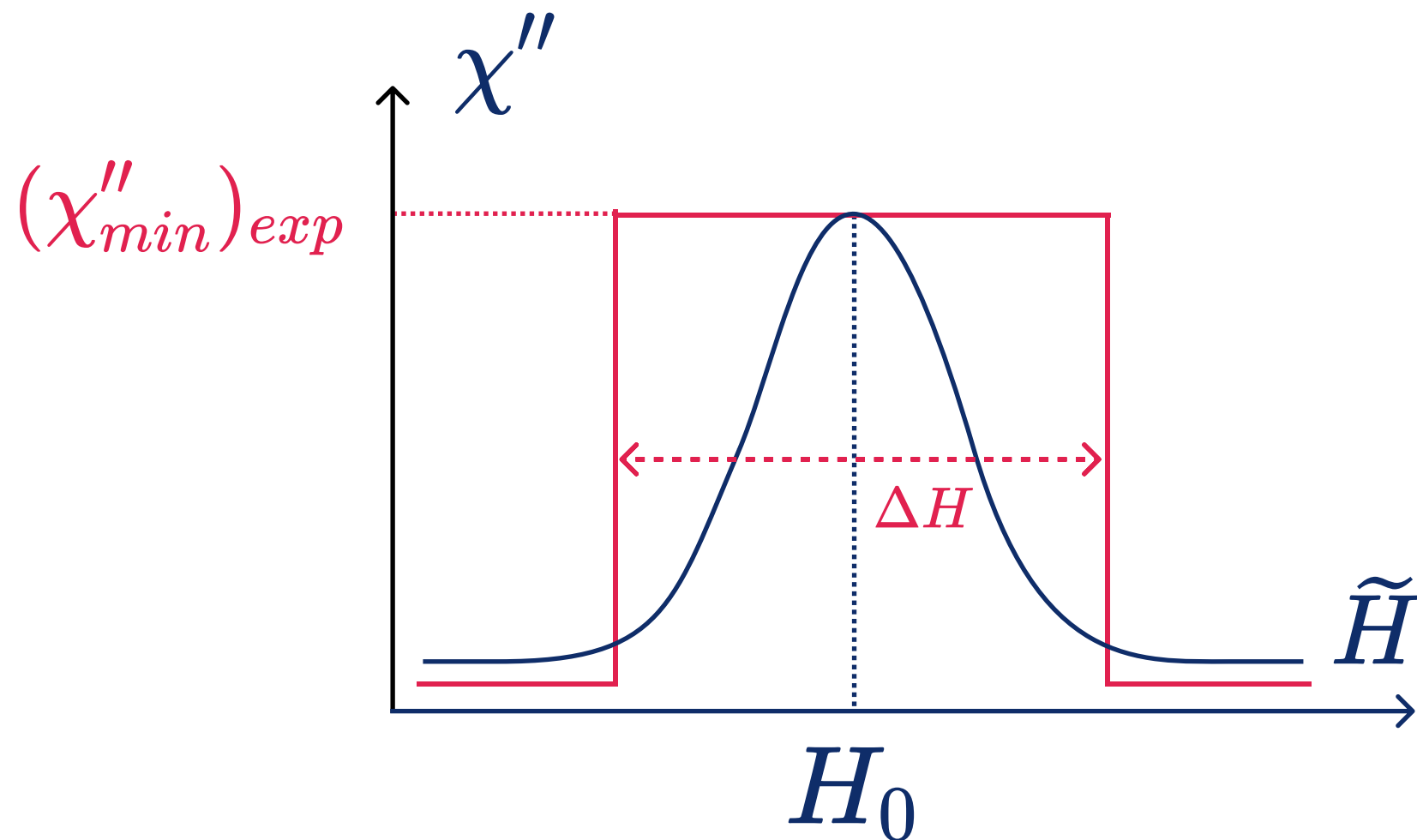
$$(\chi''_{min})_{exp} \approx 10^{-8}$$



# Минимальное число спинов в спектрометре ЭПР

Связь высокочастотной и статической восприимчивости (Соотношения Крамерса — Кронига):

$$\chi_0 = \chi'(0) \approx \frac{2}{\pi f_0} \cdot \int_0^\infty \chi''(\tilde{f}) d\tilde{f} \quad \xrightarrow[\text{Условие резонанса}]{hf = g\mu_b H} \quad \chi_0 = \frac{2}{\pi H_0} \cdot \int_0^\infty \chi''(\tilde{H}) d\tilde{H}$$



Оценим интеграл с параметрами:

$$\Delta H = 1 \text{ [Гц]} \quad f_0 = 9.6 \text{ [ГГц]} \quad H_0 = 3 \text{ [кГц]}$$

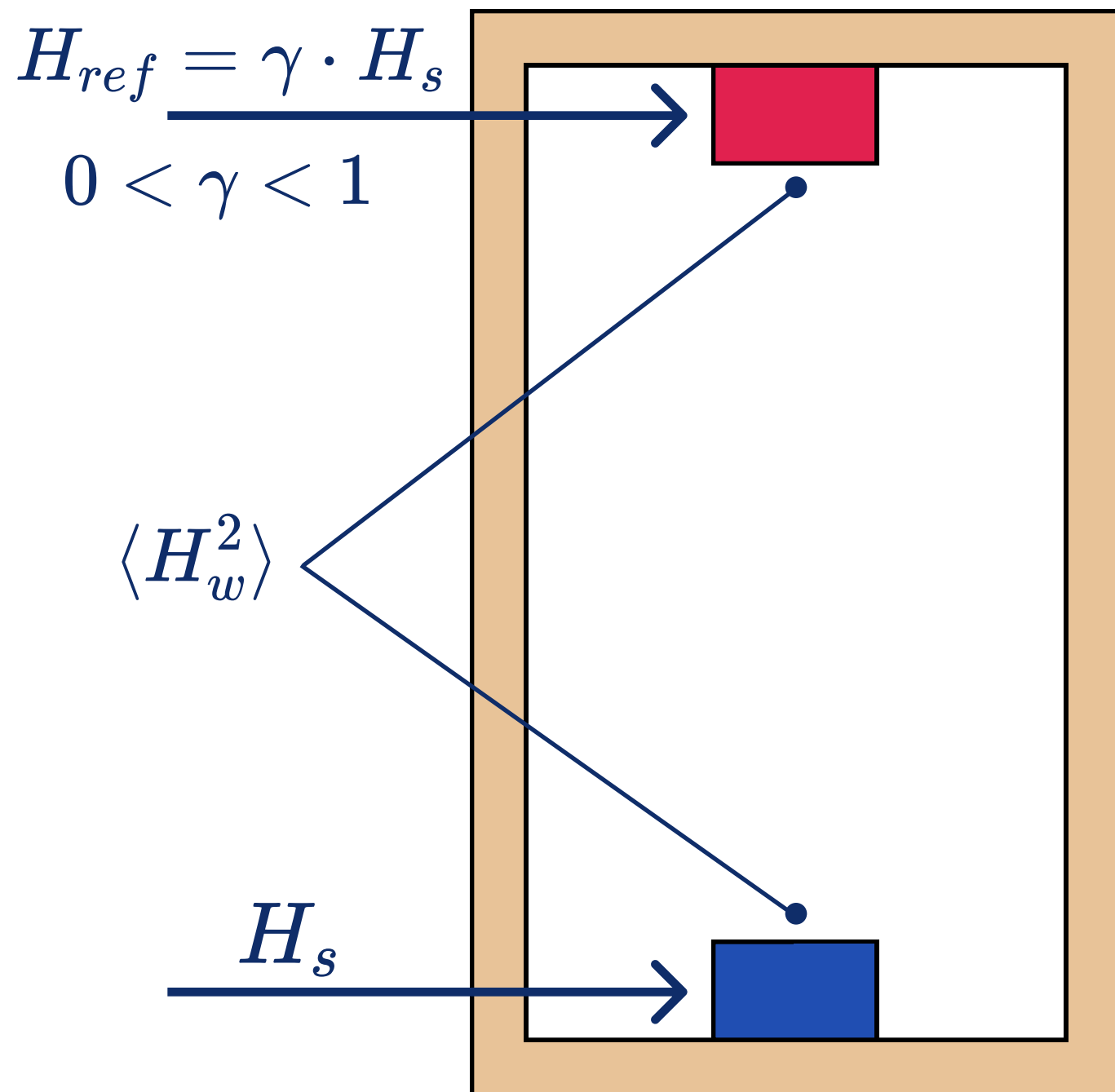
$$(\chi_{min})_0 \propto \frac{2 \cdot \Delta H \cdot (\chi''_{min})_{exp}}{H_0} \longrightarrow 6.6 \cdot 10^{-12}$$

$$n_{min} \approx 10^{15} \text{ [см}^{-3}\text{]}$$

# Два образца в резонаторе

Рассматриваем два абсолютно идентичных образца.  
Образцы отличаются только размером. Резонатор идеальный.

$$4\pi Q \eta_i \cdot \chi_i''(H) = \frac{A_i}{1 + \left(\frac{H - H_{i0}}{\Delta H_i}\right)^2} f_i(H)$$

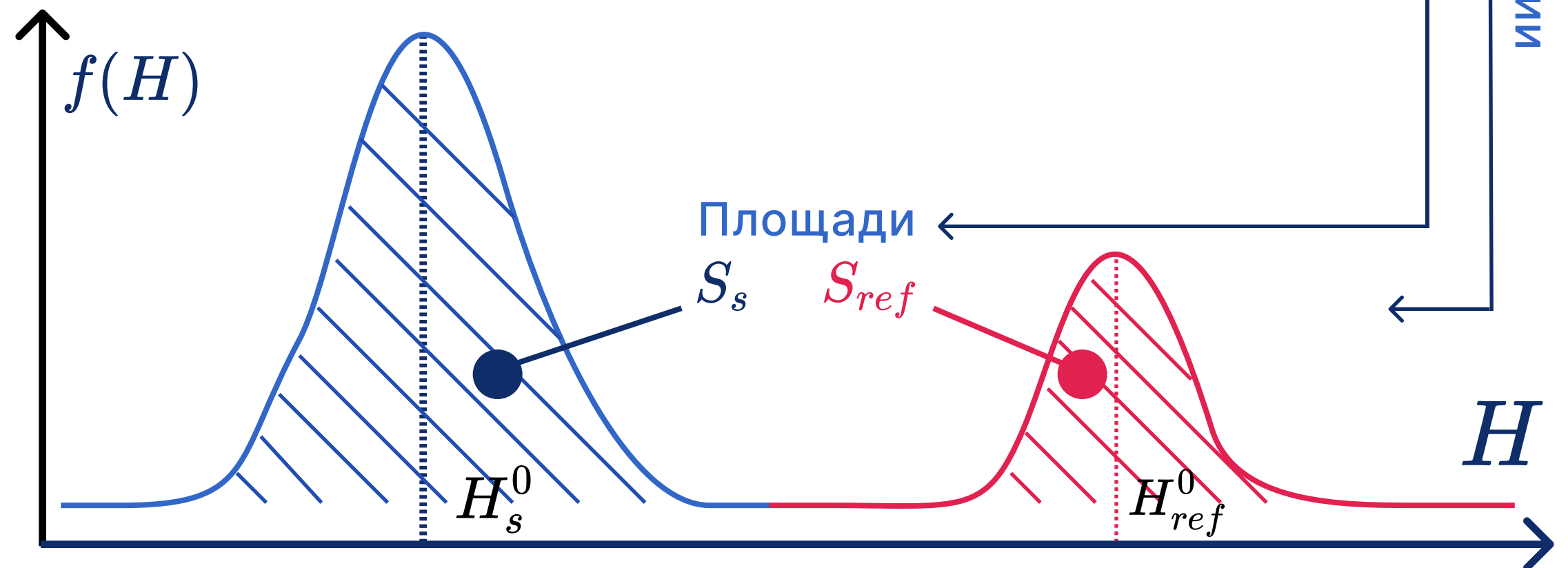


Проинтегрировав по H:  $(\chi_{i0} \cdot H_{i0} \cdot V_{is}) \cdot \frac{2Q}{V_r} = S_i$  ИНТЕНСИВНОСТЬ

Нормируем интенсивность эталонного образца на единицу:

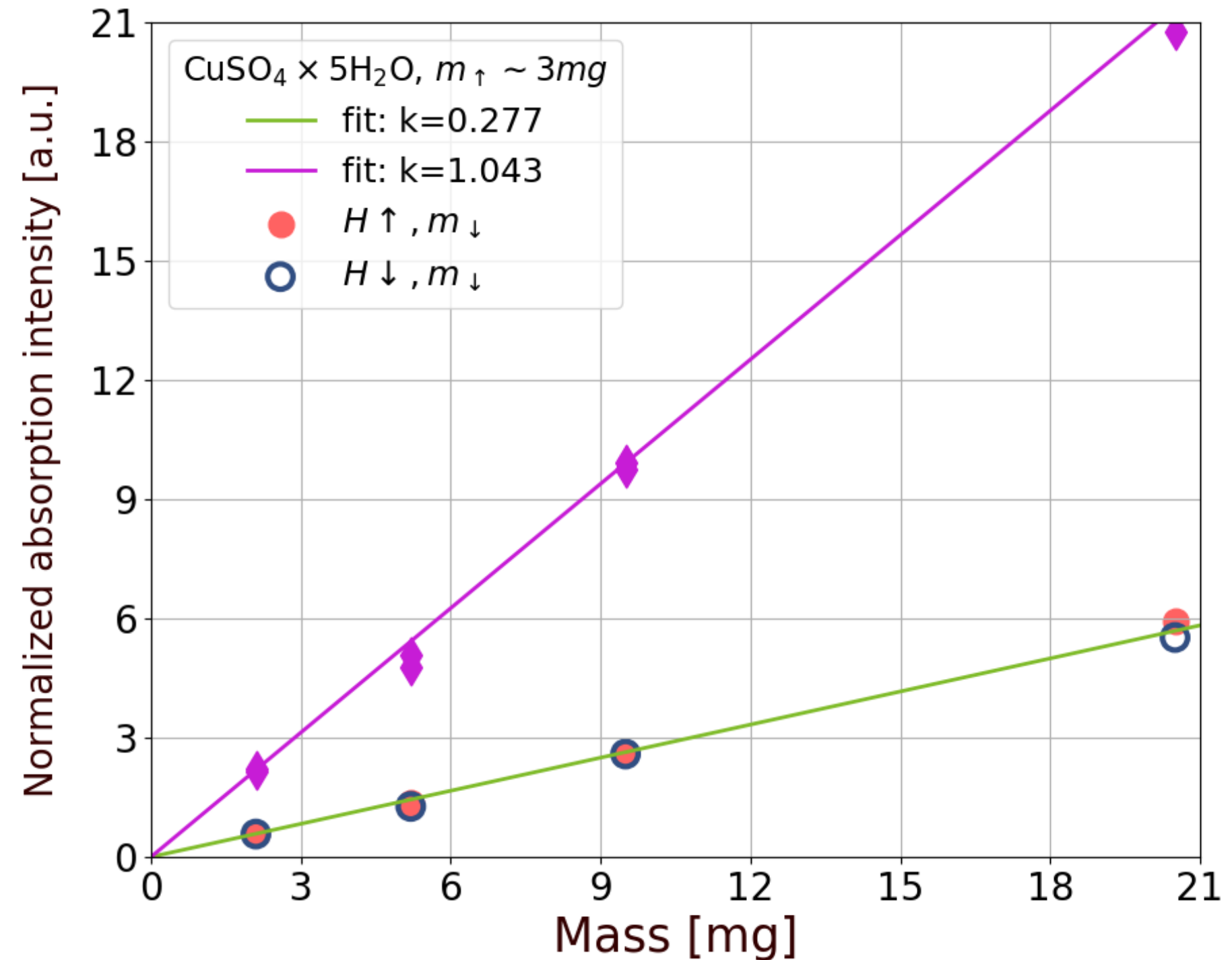
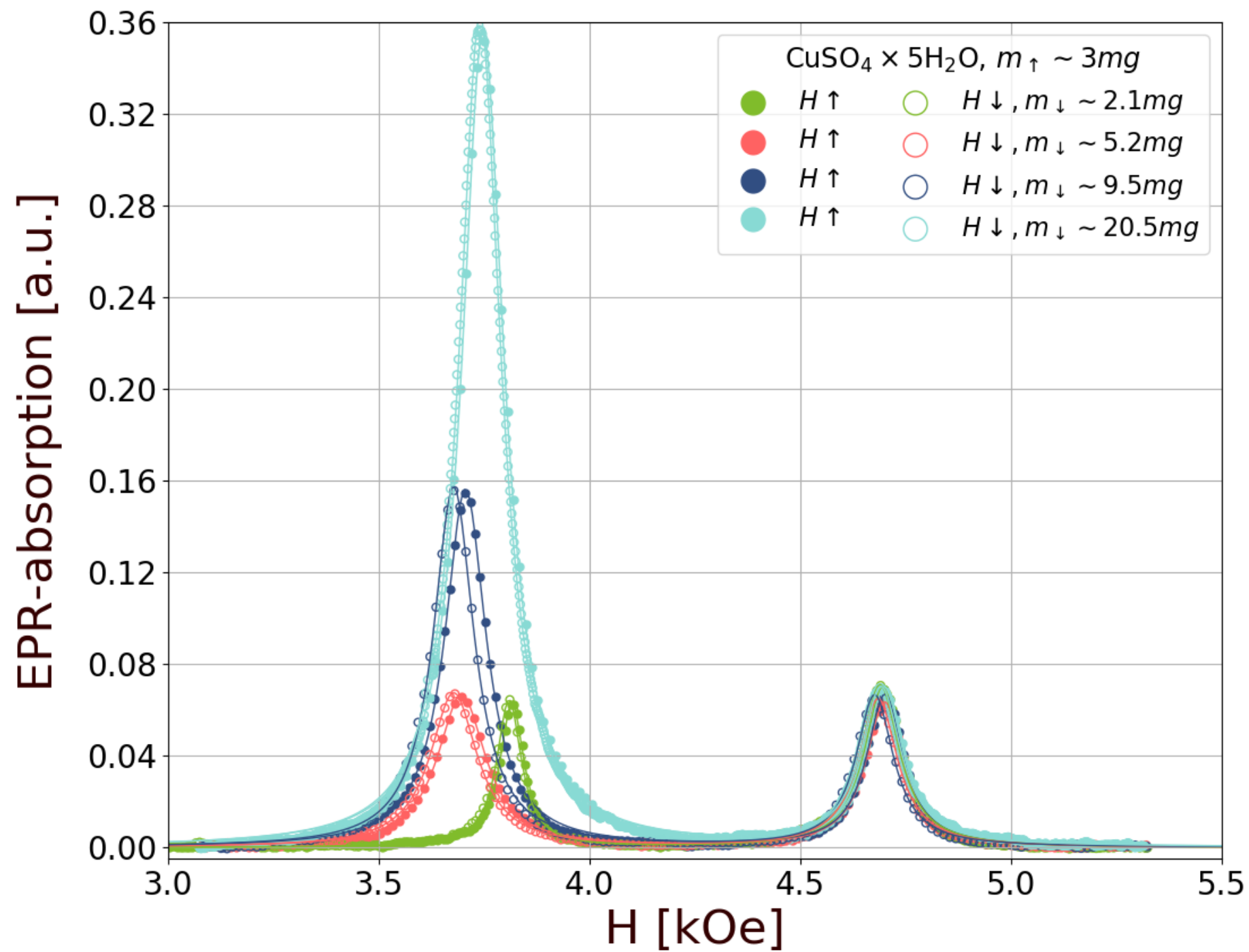
$$(S_s)_{norm} = \frac{S_s}{S_{ref}} = \frac{\chi_s^0}{\chi_{ref}^0} \cdot \frac{H_s^0}{H_{ref}^0} \cdot \frac{V_s}{V_{ref}} \implies (S_s)_{norm} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{m_s}{m_{ref}}$$

Образцы из одного материала



Лоренцева форма линии

## Два образца в резонаторе (Медный купорос)



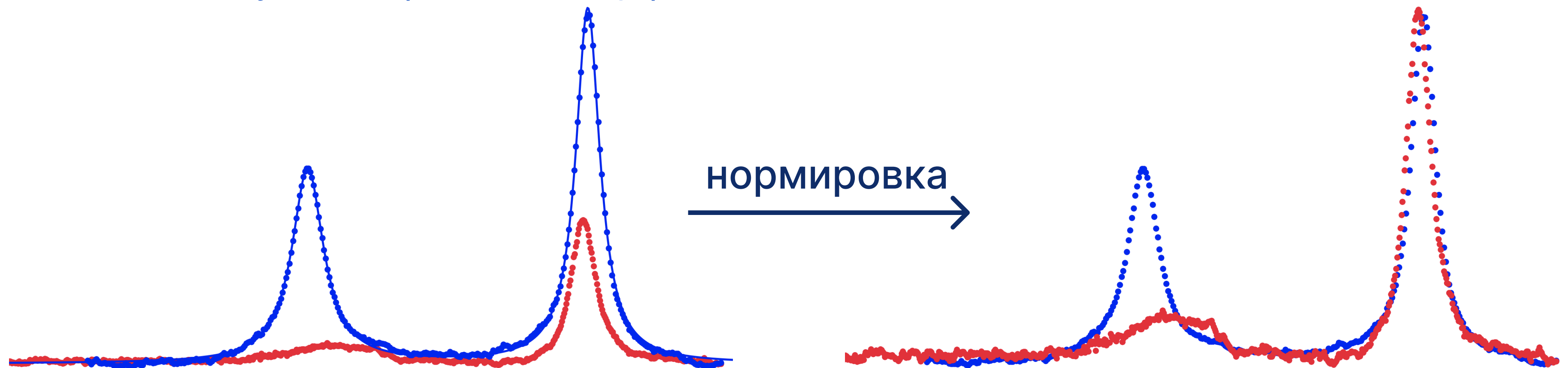
Для проведения калибровки использована неоднородность поля в магните. В резонатор помещается два образца – один в штатное место на нижнем фланце резонатора, второй – в симметричное место на верхнем фланце резонатора (высота  $\sim 40$  мм).



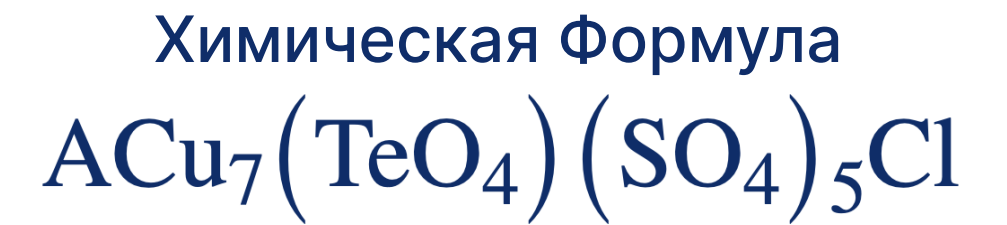
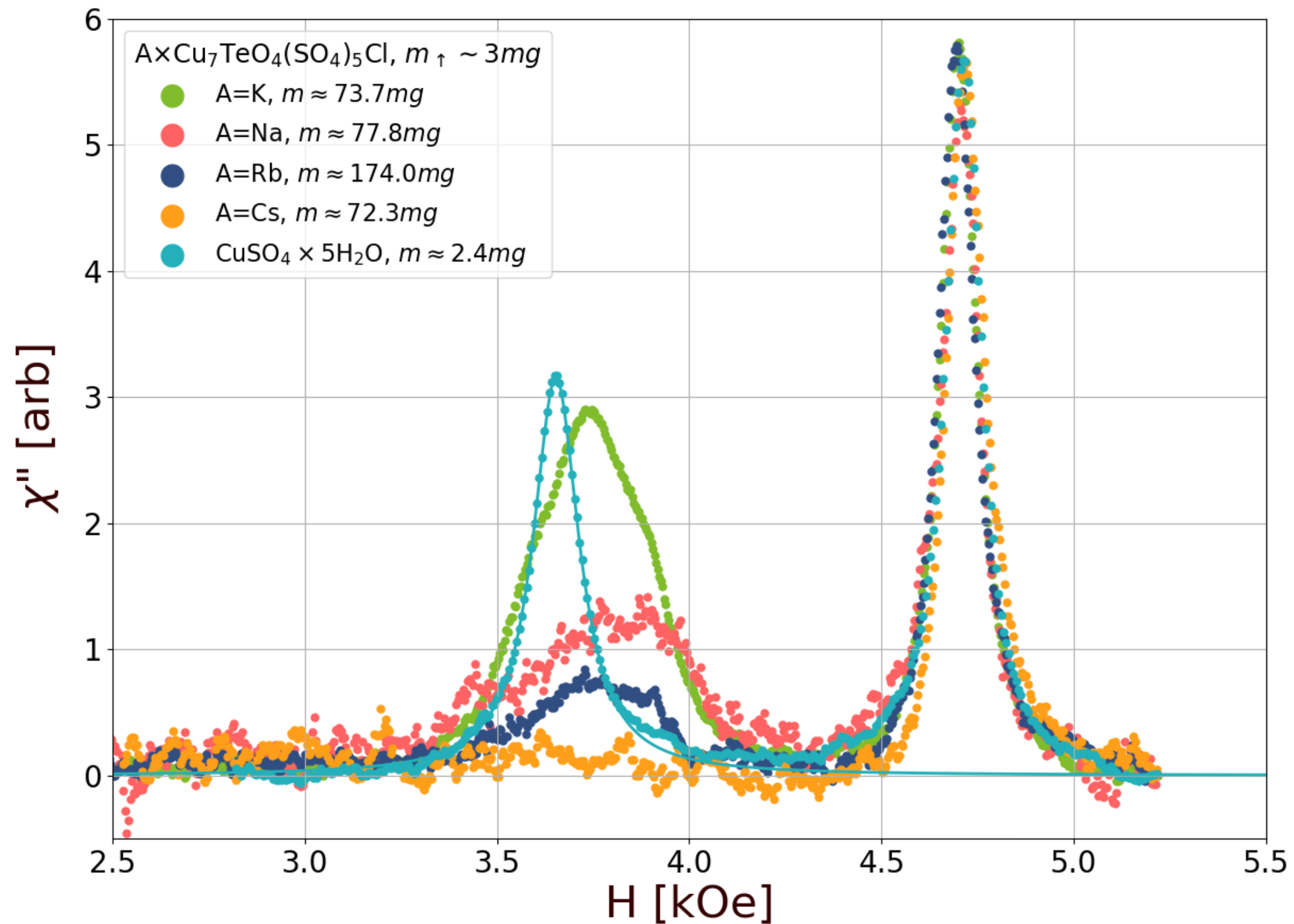
# Рецепт измерения абсолютного числа спинов в образце

---

- Закрепить эталонный образец известного парамагнетика на верхнем фланце резонатора.
- Провести пару экспериментов: исследуемый образец – эталон, эталон – эталон.
- Вычислить интенсивность сигналов в эталонном образце на верхнем фланце резонатора и нормировать это значение на единицу.
- Отношение нормированных интенсивностей эталонного образца на доньшке резонатора и исследуемого образца дает информацию о числе спинов.



## Два образца в резонаторе (хлористый набокоит)



$A$  – щелочной металл  
(K, Na, Rb, Cs)

	Na	K	Rb	Cs
$m$ , мг	77.8	73.7	174	72.3
$N$ , %	2.1	3.6	0.5	—