

УДК 537.635

О.Н. МАРТЬЯНОВ, В.Ф. ЮДАНОВ

**ЭФФЕКТЫ НЕПОЛНОГО УСРЕДНЕНИЯ В СПЕКТРАХ ЭПР  
ПОЛИОРИЕНТИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ**

На модельной системе  $\text{Fe}^{3+}$  — натролит экспериментально исследован процесс образования шумоподобных спектров магнитного резонанса, ранее обнаруженных в поликристаллических образцах цеолитов и в ряде других мелкодисперсных систем. Полученные экспериментальные данные показывают, что наблюдаемые шумоподобные спектры представляют собой неусредненный набор линий от случайно ориентированных микрокристаллов. Сформулированы физические условия появления шумоподобных спектров и предложены способы получения информации, которая ранее была недоступна.

**ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее полную и однозначную информацию о структуре частиц в твердых телах методы магнитного резонанса позволяют получать при исследовании монокристаллов. Однако значительно чаще объекты исследования представляют собой совокупность хаотически ориентированных микрокристаллов — поликристаллические порошки. В этом случае информацию получают обычно из максимумов уширенного спектра, поскольку они соответствуют частицам порошка, ориентация которых такова, что магнитное поле случайно оказывается вдоль одной из главных осей тензорной части спинового гамильтониана [1].

К настоящему времени основные вопросы интерпретации порошковых спектров хорошо разработаны, и результаты реализованы в доступных вычислительных программах [2]. При этом в основе расчетных моделей неявно лежат представления об "идеальном" порошке, который состоит из бесконечно большого числа бесконечно малых микрокристаллов.

Настоящая работа посвящена изучению спектров магнитного резонанса, представляющих собой промежуточный тип между двумя предельными случаями — спектрами монокристаллов и идеальных порошков.

Ранее [3—5] были обнаружены и исследованы весьма необычные спектры ЭПР поликристаллических образцов цеолитов. Наблюдаемые спектры (рис. 1) состоят из множества достаточно узких для твердого тела линий с шириной порядка нескольких гаусс и характерными расщеплениями  $\sim 5$ — $10$  Э в широком диапазоне значений магнитного поля — от близкого к нулевому до максимально достижимого в использованном спектрометре (8000 Э). Внешне эти спектры носят "шумовой" характер, естественным критерием их реальности является строгая воспроизводимость в независимых сериях регистрации [4,5].

Однако наряду со строгой воспроизводимостью для наблюдаемых спектров характерна сильная ориентационная зависимость. Эксперименты с контролируемым изменением положения цилиндрической ампулы с образцом в резонаторе

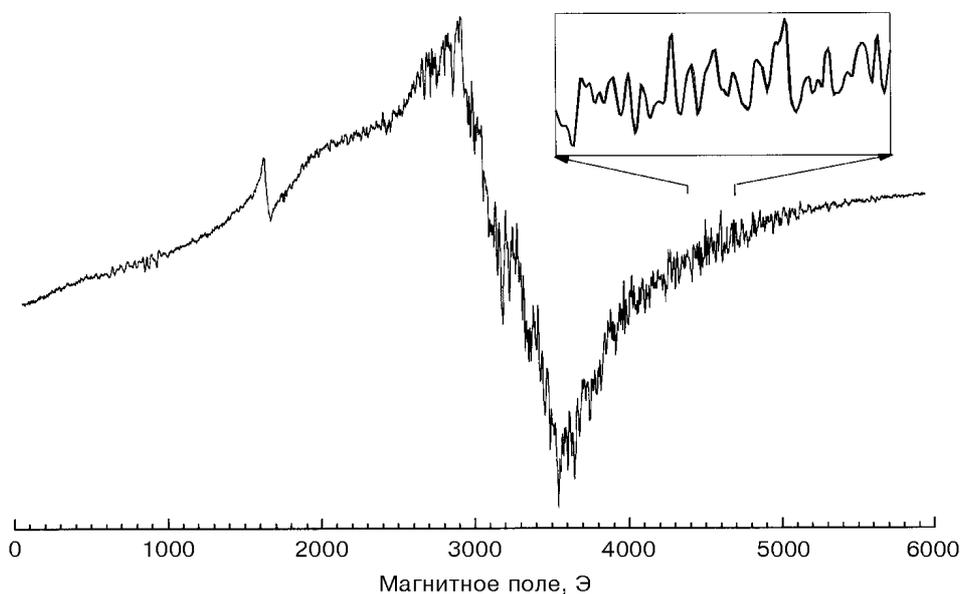


Рис. 1. Шумоподобный спектр магнитного резонанса мелкодисперсного порошка цеолита H—ZSM-5 (характерный размер микрокристаллов ~5 мкм)

спектрометра показали, что уже при повороте образца на доли градуса вокруг оси ампулы спектральные картины становятся практически некоррелированными [4]. Такие изменения структуры спектров являются весьма необычными для спектров ЭПР мелкодисперсных порошков с хаотически ориентированными парамагнитными частицами.

В работе [5] высказано предположение о том, что наблюдаемые спектры представляют собой набор линий от случайно ориентированных отдельных микрокристаллов, число которых недостаточно для того, чтобы сформировался гладкий огибающий контур. Подобная ситуация может, по-видимому, реализоваться в случае, если линии от отдельных микрокристаллов достаточно узкие и интенсивные, а анизотропное взаимодействие, определяющее диапазон значений резонансного поля, достаточно велико. Проведенное в работе [5] численное моделирование качественно подтвердило высказанную гипотезу.

В данной работе сообщается о результатах экспериментов, позволивших нам на модельной системе воспроизвести процесс образования шумоподобного спектра ЭПР и предложить принципиальную методику определения параметров анизотропного взаимодействия из шумоподобных спектров.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований использовали радиоспектрометр ЭПР Bruker ERS-300 3-сантиметрового диапазона. Образцы располагали в центре прямоугольного резонатора типа TE<sub>102</sub> спектрометр (магнитная компонента СВЧ поля перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля). Температура экспериментов комнатная.

В качестве модельной системы был взят природный цеолит — натролит. Наблюдаемый в монокристалле натролита спектр ЭПР достаточно хорошо изучен [6,7] и обусловлен естественной примесью ионов Fe<sup>3+</sup>. Регистрируемые спектры объясняются тонкой структурой присутствующих в кристалле натролита четырех типов магнитно-неэквивалентных центров ионов Fe<sup>3+</sup>, находящихся в тетраэдрической координации [6]. Спектр монокристалла натролита представляет собой

набор достаточно узких интенсивных линий поглощения шириной порядка нескольких десятков эрстед, наблюдаемых в широком диапазоне магнитных полей — от нескольких сот до более чем 5000 Э. Данный спектр является анизотропным и зависит от ориентации монокристалла относительно постоянного внешнего магнитного поля. Так как отдельный монокристалл может принимать любую ориентацию, то ясно, что спектр порошка распространится на весь интервал значений  $\Delta H$ , определяемый главными компонентами эффективного  $g$ -тензора. Таким образом, основываясь на качественных расчетах, проведенных в работе [5], можно полагать, что натролит, как модельная система, удобен для изучения эффектов неполного усреднения в спектрах ЭПР порошков. Спектр монокристалла натролита отвечает необходимым условиям для формирования шумоподобного спектра: ширина индивидуальной линии много меньше диапазона полей, в котором может наблюдаться поглощение.

Важным условием формирования шумоподобного спектра ЭПР также является достаточная интенсивность линии поглощения отдельного микрокристалла. Опираясь на результаты теоретического моделирования, можно оценить минимальную интенсивность линии поглощения отдельного монокристалла. Пусть ширина индивидуальной линии монокристалла —  $\delta$ , диапазон магнитных полей, в котором наблюдается резонанс, —  $\Delta$ , число микрокристаллов в образце —  $N$ . Как показал расчет, шумоподобный спектр наблюдается при значении  $N$ , находящемся в интервале  $10^3 \cdot (\Delta/\delta) > N > (\Delta/\delta)$ . Ограничение максимального значения  $N$  связано с тем, что при большом количестве частиц интенсивность "истинных" анизотропно-уширенных линий спектра поликристалла становится много больше интенсивности шумоподобного спектра, поскольку при  $N \gg \Delta/\delta$  интенсивность шумоподобного спектра пропорциональна  $(N)^{1/2}$ , а интенсивность анизотропно-уширенного спектра  $\sim N$ . При  $N > \Delta/\delta$  среднее число индивидуальных линий, находящихся в данном резонансном поле,  $\sim N \cdot (\delta/\Delta)$ . Тогда интенсивность шумоподобного спектра  $I_N$  находится в пределах  $30 \cdot I_0 > I_N > I_0$ , где  $I_0$  — интенсивность индивидуальной линии монокристалла. Таким образом, интенсивность индивидуальной линии меньше интенсивности шумоподобного спектра не более чем на полтора порядка. Это значит, что шумоподобный спектр можно зарегистрировать только в случае, когда интенсивность линий отдельного монокристалла соизмерима или больше предельно регистрируемой прибором интенсивности поглощения. Это условие также выполнимо для образца натролита — интенсивность поглощения отдельного микрокристалла с размером  $\Pi 50$  мкм достаточна для ее регистрации на обычном ЭПР спектрометре.

Поскольку в данной работе рассматривается принципиальная возможность формирования шумоподобного спектра ЭПР в модельной системе, изучен достаточно простой участок экспериментального спектра, приведенного на рис. 2, а. После регистрации спектра натролита (рис. 2, а) монокристалл измельчался в агатовой ступке. С помощью набора сит из полученного порошка была выделена фракция размером менее 100 мкм и более 50 мкм. В выделенной фракции в тех же условиях регистрируется сложный ЭПР спектр (см. рис. 2, б). Число микрокристаллов в образце натролита в данном случае составляло  $\sim 10^4$ . Регистрируемый спектр (см. рис. 2, б) носит шумоподобный характер, но естественным образом воспроизводится и является результатом сложения спектров ЭПР отдельных микрокристаллов натролита. В то же время при изменении ориентации данного образца можно зарегистрировать внешне похожий шумоподобный спектр ЭПР, в кото-

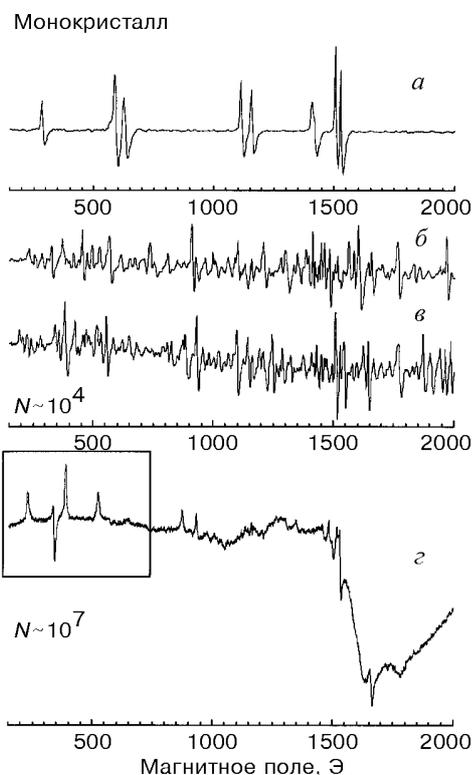


Рис. 2. Участок спектра ЭПР монокристалла натролита (*a*), спектры ЭПР поликристалла натролита при различных произвольных ориентациях, фракция размером менее 100 мкм и более 50 мкм (*б*, *в*), спектр ЭПР поликристалла натролита, фракция размером менее 30 мкм (*г*)

ром, однако, на любом участке наблюдается смена положения и формы индивидуальных линий (см. рис. 2, *в*).

Хорошо известно, что формирование спектра магнитного резонанса в хаотически ориентированных системах происходит благодаря тому, что резонансные линии поглощения от отдельных микрокристаллов попадают в тот или иной участок спектра с разной вероятностью  $P(H)$ , пропорциональной  $\sin\theta/(dH/d\theta)$  [1]. Вблизи некоторых значений магнитного поля данная вероятность максимальна. Это магнитные поля, в которых направление одной из главных осей эффективного  $g$ -тензора совпадает с направлением внешнего магнитного поля.

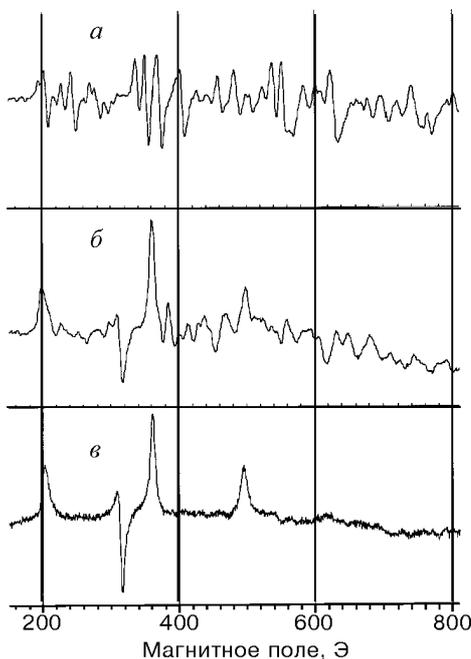
В результате при достаточно большом количестве отдельных микрокристаллов формируются гладкие огибающие линии поглощения, обычно наблюдаемые в спектрах ЭПР мелкодисперсных поликристаллов. Подобные спектры позволяют получать информацию об эффективном  $g$ -тензоре, который, в свою очередь, отражает структурные свойства изучаемой системы.

В спектрах *б* и *в* на рис. 2 нельзя выделить какие-либо компоненты, соответствующие главным значениям  $g$ -тензора, из-за малого количества микрокристаллов, дающих вклад в наблюдаемый спектр. Действительно, только при существенном уменьшении размера отдельного микрокристалла, получив фракцию со средним размером  $\sim 10$  мкм и тем самым увеличив количество частиц в образце до  $\sim 10^7$ , можно зарегистрировать линии, соответствующие главным направлениям эффективного  $g$ -тензора (см. рис. 2, *г*).

Таким образом, проведенные эксперименты позволили на модельной системе проиллюстрировать процесс формирования шумоподобного спектра поглощения из-за неполного усреднения линий от отдельных хаотически ориентированных частиц. Подобный эффект проявляется при изменении количества микрокристаллов в достаточно большом диапазоне: от менее  $10^4$  вплоть до  $N = 10^7$  частиц в образце. Диапазон значений  $N$  качественно совпадает с оценкой, приведенной в работе [5], и определяется соотношением ширины индивидуальной линии и масштаба анизотропии взаимодействия.

Шумоподобные спектры в отличие от анизотропно-уширенных содержат непосредственно информацию о ширине индивидуальной линии монокристалла. С другой стороны, информация о параметрах анизотропного взаимодействия на первый взгляд, казалось бы, утеряна. Описанные выше эксперименты показали,

Рис. 3. Спектр ЭПР поликристалла натролита при одной произвольной ориентации относительно внешнего магнитного поля (*a*); результат суммирования 54 спектров ЭПР поликристаллического образца натролита, зарегистрированных при различных ориентациях относительно магнитного поля (*б*); спектр ЭПР мелкодисперсного (размер кристаллов менее 30 мкм) порошка натролита (*в*) (см. рис. 2)



что перейти от регистрации шумоподобных спектров к анизотропно-уширенным можно, увеличивая число микрокристаллов в образце. Однако при регистрации спектров ЭПР часто приходится сталкиваться с ограничениями на количество анализируемого образца, связанными с размерами объемных резонаторов. Так, максимальный объем исследуемого образца в 3-сантиметровом диапазоне ЭПР не может превышать нескольких долей кубического сантиметра. Проведенные нами эксперименты показали, что в этой ситуации недостаточно представительный объем образца можно эффективно компенсировать сложением необходимого количества спектров, зарегистрированных при различных произвольных ориентациях образца относительно магнитного поля. На рис. 3, *a* приведен шумоподобный спектр поликристалла натролита в одной из произвольных ориентаций цилиндрической ампулы в резонаторе спектрометра. Переход к каждой следующей ориентации осуществляли путем поворота ампулы относительно ее оси на угол, равный  $5^\circ$ . Спектр *б* — результат суммирования 54 шумоподобных спектров, зарегистрированных при различных ориентациях. Видно, что в результате данной операции становятся наблюдаемыми компоненты, соответствующие главным значениям эффективного  $g$ -тензора. Для сравнения на рис. 3, *в* приведен обычный анизотропно-уширенный экспериментальный спектр мелкодисперсного порошка натролита. Таким образом, предложенная методика позволяет, в принципе, получать информацию о системе, когда мы имеем дело с несформировавшимся анизотропным спектром магнитного резонанса в реальных поликристаллах.

Ситуация, наблюдаемая в спектрах ЭПР натролита, встречается достаточно редко, поскольку ограничения, накладываемые на спектральные параметры, при которых возможно формирование шумоподобных спектров, резко сужают круг парамагнитных систем, проявляющих подобные эффекты. Однако еще в 1967 г. Куска и сотрудники [8] наблюдали "аномальную сверхтонкую структуру" в замороженных растворах парамагнитных комплексов меди в хлороформе, появление которой попытались интерпретировать как результат химической реакции. Позднее [9, 10] было установлено, что наблюдаемое большое количество хаотически расположенных линий в спектрах ЭПР обусловлено кристаллизацией хлороформа при замораживании до 77 К.

Более естественным образом условия появления шумоподобных спектров могут реализоваться в ферромагнетиках. Для ферромагнитного резонанса (ФМР) наличие узких резонансных линий поглощения наряду с большой анизотропией локальных взаимодействий достаточно типично. Кроме этого, благодаря на-

лично в ферромагнетиках магнитного упорядочения интегральная интенсивность индивидуальной линии ФМР примерно на три порядка выше интенсивности соответствующего поглощения того же количества спинов для парамагнетика. Последнее условие особенно важно, когда речь идет о мелкодисперсных порошках, в которых линейный размер отдельных микрокристаллов не превышает нескольких микрометров [4, 5].

Можно полагать, что использование предложенного принципа суммирования различных реализаций порошковых спектров дает основу для разработки оптимальной методики учета эффектов поликристалличности в спектрах магнитного резонанса.

Авторы признательны Ю.Н. Молину за интересные и полезные обсуждения, а также помощь, оказанную в ходе выполнения данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-34020).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ветц Дж., Болтон Дж.* // Теория и практические приложения метода ЭПР. – 1975. – С. 169 – 178.
2. *Шубин А.А., Жидомиров Г.М.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**. – С. 67 – 71.
3. *Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н., Марьясов А.Г.* // Тез. 1-й Междунар. конф. по химии высокоорганизованных веществ. – 1996. – **3**. – С. 568 – 570.
4. *Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н.* // Докл. РАН. – 1997. – **357**. – С. 652 – 656.
5. *Yudanov V.F., Martyanov O.N., Molin Yu.N.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **284**. – P. 435 – 439.
6. *Абдулсабиров Р.Ю., Винокуров В.М., Зарипов М.М., Степанов В.Г.* // ФТТ. – 1967. – **9**. – С. 689 – 690.
7. *Ацаркин В.А., Францессон А.В.* // Там же. – С. 3352 – 3353.
8. *Kuska H.A., Rogers M.T., Drullinger R.E.* // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 109 – 113.
9. *Fierz H., Zelewsky A.* // Inorg. Chem. – 1971. – **10**. – P. 1556 – 1557.
10. *Dauids P.H., Belford R.L.* // Ibid. – P. 1557 – 1558.

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
Новосибирск  
E-mail: oleg@caty.catalysis.nsk.su

Статья поступила  
19 августа 1998 г.