

THE RESONANCE
METHODS
OF THE SUBSTANCE
RESEARCH

V. I. CHEREPANOV

The physical essence of the resonance is considered, the elementary mathematical description of this phenomenon is given. The different types of resonance and their application to the substance research are shortly discussed with a special attention to the resonances in solid state.

Рассматривается физическая сущность резонанса и дается элементарное математическое описание этого явления. Обсуждаются различные типы резонансов и их применение к исследованию вещества. Основное внимание уделяется резонансам в твердых телах.

© Черепанов В.И., 1997

РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

В. И. ЧЕРЕПАНОВ

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург

ВВЕДЕНИЕ

Резонансные методы приобрели в последние десятилетия широкое распространение при исследовании вещества в газообразном, жидким и твердом состоянии. Набор этих методов постоянно пополняется благодаря открытию все новых видов резонанса. Особенно многообразны виды резонанса в твердых телах.

Слово “резонанс” (от фр. *résonance*, лат. *resono* – звучу в ответ, окликаюсь) в широком смысле означает возрастание отклика колебательной системы на периодическое внешнее воздействие при сближении частоты последнего с одной из частот собственных колебаний системы. Наиболее известен простейший вид механического резонанса: возрастание амплитуды колебаний маятника при периодическом “подталкивании” с частотой ν , когда ν приближается к частоте ν_0 собственных колебаний маятника.

Колебательные системы, которые способны резонировать, могут иметь весьма различную природу. В веществе такими системами могут быть электроны, электронные оболочки атомов, магнитные и электрические моменты атомов, молекул, примесных центров в кристаллах и т.д. Однако во всех случаях общая картина резонанса сохраняется: вблизи резонанса возрастают амплитуда колебаний и энергия, передаваемая колебательной системе извне. Это возрастание прекращается, когда потери энергии (трение, тепловое рассеяние) компенсируют ее прирост.

Каждое вещество имеет свой характерный только для него набор частот собственных колебаний (частотный или энергетический спектр $E_{0i} = h\nu_{0i}$). Собственные частоты ν_{0i} могут находиться в широком диапазоне частот (от 10^2 до 10^{22} Гц). Этот набор частот является своеобразной визитной карточкой вещества, изучая которую можно распознать химический состав, структуру, симметрию и другие характеристики вещества.

Наиболее удобным и распространенным видом периодического внешнего воздействия является электромагнитное излучение. Частоты электромагнитных волн простираются от 10^2 – 10^8 Гц (радиоволны) до 10^9 – 10^{11} Гц (радиоволны СВЧ), 10^{13} – 10^{14} Гц (инфракрасный свет), 10^{15} Гц (видимый свет), 10^{15} – 10^{16} Гц (ультрафиолетовый свет), 10^{17} – 10^{20} Гц (рентгеновское излучение) и 10^{20} – 10^{22} Гц (γ -излучение). В зависимости от диапазона частот используют

различные способы генерации (радиопередатчики, лампы накаливания, рентгеновские трубки, радиоизотопы и т.д.) и детектирования (радиоприемники, болометры, фотоэлементы, фотопленки, счетчики Гейгера и т.д.). Таким образом, появились такие разные области физики, как радиоспектроскопия, оптическая спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, γ -спектроскопия. Хотя во всех этих областях изучают резонансное взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, природа такого взаимодействия различна.

Резонансные методы, пожалуй, можно отнести к наиболее чувствительным и точным методам исследования вещества. С их помощью был получен большой объем ценнейшей информации о химическом составе, структуре, симметрии и внутренних взаимодействиях между структурными единицами вещества.

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ОПИСАНИЕ РЕЗОНАНСА

Классическое описание резонанса сводится к решению задачи об одном или нескольких линейных гармонических осцилляторах [1]. Собственные колебания такого осциллятора вызываются начальным толчком и действием возвращающей силы, пропорциональной отклонению x от положения равновесия, и могут быть описаны уравнением

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x,$$

где m — масса колеблющейся частицы, ω_0 — круговая частота собственных колебаний. Решение этого уравнения

$$x = A \cos(\omega_0 t + \phi)$$

описывает гармонические колебания.

Если осциллятор подвержен действию периодической внешней силы $F = F_0 \cos \omega t$ и силы трения (сопротивления), пропорциональной скорости \dot{x} , то уравнение движения имеет вид

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{m} \cos \omega t. \quad (1)$$

Решение этого дифференциального уравнения, описывающее установившиеся колебания, есть

$$x = x_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (2)$$

где амплитуда и фаза определяются соответственно как

$$x_0 = \frac{F_0}{m} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2}}, \quad (3)$$

$$\tan \phi = \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (4)$$

Зависимость (3) амплитуды колебаний x_0 от частоты ω представлена на рис. 1 при разных значениях добротности $Q = \omega_0/\gamma$. Чем больше добротность,

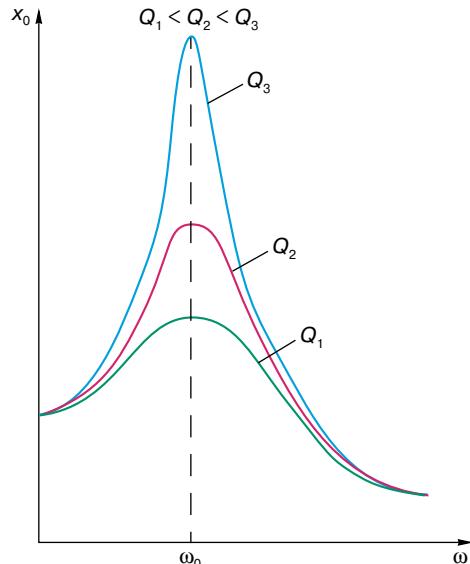


Рис. 1. Резонансные кривые $x_0(\omega)$ для разных значений добротности Q , $Q_3 > Q_2 > Q_1$

тем острее резонансный пик зависимости $x_0(\omega)$. Полоса пика связана с добротностью $\Delta\omega = \omega_0/Q$. Высокая добротность способствует разрешению близких резонансных пиков.

При квантовом описании колебательная система характеризуется набором разрешенных квантовыми законами значений энергии (энергетическим спектром). Этот спектр (или его часть) для систем связанных частиц может носить дискретный характер. Переменное электромагнитное поле частоты v можно также рассматривать как совокупность фотонов с энергией $\epsilon = hv$ (h — постоянная Планка) [1]. При совпадении энергии фотона с разностью энергий каких-либо двух уровней

$$hv = E_k - E_i$$

наступает резонанс, то есть резко возрастает число поглощаемых системой фотонов, вызывающих квантовые переходы с нижнего уровня E_i на верхний E_k .

ОПТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС

Оптическим резонансом можно назвать избирательное поглощение инфракрасного, видимого или ультрафиолетового света веществом. В газообразном веществе свет поглощается отдельными атомами или молекулами, которые практически не взаимодействуют друг с другом, хотя и испытывают соударения. Поэтому спектр поглощения носит линейчатый характер, а частоты линий поглощения $v_{ik} = (E_k - E_i)/h$ отвечают квантовым переходам между энергетическими уровнями атомов или молекул. Поглощая фотон, атом (молекула) переходит в возбужденное состояние, а при столкновениях с другими атомами (молекулами) возвращается в основное состояние. Избыток энергии при этом превращается в

кинетическую энергию движущихся частиц, то есть газ нагревается.

Энергетический спектр молекул в отличие от спектра атомов имеет дополнительные уровни в низкочастотном диапазоне, отвечающие колебаниям атомов в молекулах. Это не только приводит к дополнительным резонансам в инфракрасной области спектра, но и создает тонкую структуру спектральных линий в видимой области спектра. Дополнительные линии появляются потому, что одновременно с фотоном поглощается или излучается квант колебаний. Часто эти линии сливаются в полосы, и спектр приобретает полосатый характер. Кроме того, в формировании тонкой структуры спектра могут участвовать еще более низкочастотные кванты вращательных движений атомов.

Поскольку каждый атом или молекула имеет свой характерный для них энергетический спектр, можно по оптическому спектру устанавливать химический состав вещества. Это привело к возникновению спектрального анализа. Эффективность этого анализа видна хотя бы из того факта, что, исследуя спектр Солнца, ученые открыли новый химический элемент — гелий, который был получен в лабораторных условиях лишь позднее.

Спектры твердых тел (кристаллов) существенно отличаются от линейчатых, образуя более или менее сплошное поглощение, на фоне которого видны провалы и пики. При понижении температуры в спектре обычно проявляется тонкая структура. По характеру этих спектров можно судить о структуре, симметрии твердого тела и внутренних взаимодействиях в нем.

Оптический резонанс возможен не только при поглощении света, но и при его излучении (так называемое индуцированное излучение). Это обстоятельство было использовано при создании оптических квантовых генераторов (лазеров).

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электроны, многие ядра и атомы с незамкнутыми электронными оболочками (так называемые paramagnитные атомы) обладают собственным магнитным моментом. Если к веществу приложить постоянное магнитное поле, напряженность которого обозначим H , то магнитные моменты прецессируют вокруг направления поля. Согласно законам квантовой механики, проекция μ_H прецессирующего магнитного момента μ на направление поля H квантуется, то есть может принимать лишь дискретный ряд значений $\mu_H = g\mu m$, где μ — величина магнитного момента, g — фактор Ланда, m — целое число, принимающее значения $-I, -I+1, -I+2, \dots, +I$ (I — спин частицы в единицах \hbar). Каждой проекции магнитного момента отвечает дополнительная энергия [2–4]

$$\Delta E_m = -\mu_H H = -g\mu m H,$$

то есть возникает зеемановское расщепление энергетического уровня. Интервал между соседними зеемановскими подуровнями, очевидно, $\Delta E = g\mu H$.

Если облучать вещество переменным электромагнитным полем частоты v , то при частоте

$$v = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g\mu H}{h}$$

будет происходить резонансное поглощение энергии переменного поля, которое можно экспериментально измерять. На практике удобнее частоту переменного поля (задаваемую генератором) зафиксировать, а менять величину постоянного магнитного поля H . Тогда резонанс наступает при определенном значении поля H , которое и измеряется. На рис. 2 показано расщепление энергетического уровня частицы со спином $I=1$ в магнитном поле и указано положение резонанса. Следует заметить, что исходный энергетический уровень может быть слабо расщеплен благодаря различным возмущениям (так называемое начальное расщепление). Это приводит к возникновению нескольких резонансов вместо одного.

Описанное явление называют **магнитным резонансом**. Зная магнитный момент электрона (так называемый магнетон Бора) $\mu = \frac{e\hbar}{2Mc}$, нетрудно вы-

числить частоту электронного резонанса (здесь e — заряд электрона, M — его масса, c — скорость света). Эта частота при поле $H \approx 10^3$ – 10^4 Гц попадает в область радиоволн сверхвысоких частот (СВЧ). Поскольку масса протона M примерно в 1840 раз больше массы электрона, магнитный момент протона соответственно во столько же раз меньше магнитного момента электрона. Это приводит к тому, что частоты ядерного резонанса попадают в область

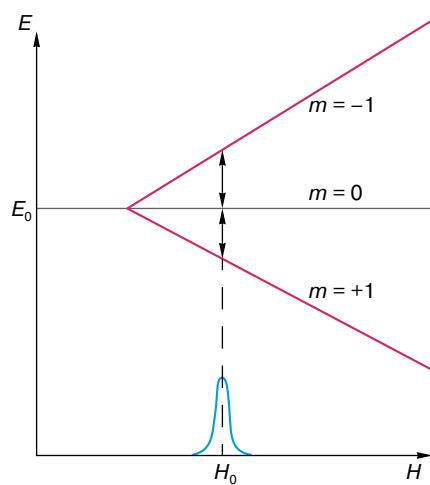


Рис. 2. Расщепление энергетического уровня системы со спином $I = 1$ во внешнем магнитном поле H

длинных радиоволн. Поэтому различают **электронный магнитный резонанс (ЭМР)** и **ядерный магнитный резонанс (ЯМР)**.

Электронный магнитный резонанс, в свою очередь, можно разделить на **парамагнитный (ЭПР)**, **ферромагнитный (ФР)** и **антиферромагнитный (АФР)**. В первом случае резонируют отдельные примесные парамагнитные ионы (то есть ионы со спином, отличным от нуля) в диамагнитных кристаллах. В двух последних возбуждаются коллективные спиновые волны в ферро- или антиферромагнетике. ЭПР был открыт российским физиком Е.К. Завойским в 1944 году, ЯМР впервые наблюдался американским физиком И.А. Раби в 1937 году на атомных и молекулярных пучках, а Э. Парсель и Ф. Блох с сотрудниками наблюдали ЯМР в конденсированных средах.

Специально вводимые в диамагнитные кристаллы примесные парамагнитные ионы оказались прекрасными зондами для изучения методом ЭПР локальной структуры и симметрии, природы химических связей примесного иона с кристаллическим окружением, электронно-колебательных взаимодействий и т.д. Наблюдение ЯМР служит источником информации о неэквивалентных позициях одинаковых атомов в молекулах (так называемый химический сдвиг Найта), о непрямом спин-спиновом взаимодействии ядер через посредство электронных оболочек.

Двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) представляет собой детектирование квантовых переходов между ядерными магнитными подуровнями по их влиянию на интенсивность сигналов ЭПР [6]. ДЭЯР был открыт Г. Феером (США) в 1956 году и наблюдается следующим образом: сначала под влиянием СВЧ-излучения частоты v_e насыщается сигнал ЭПР, то есть выравниваются населенности нижнего и верхнего уровней (например, 1 и 4 на рис. 3), в результате чего сигнал ЭПР исчезает, затем подается радиочастотное поле частоты ЯМР v_r , которое приводит к изменению населенностей и появлению сигнала ЭПР (рис. 3).

Метод ДЭЯР используют для наблюдения сверхтонкой и суперсверхтонкой структуры энергетического спектра парамагнитных примесных ионов в полупроводниках и диэлектриках. Эта структура обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями электронов парамагнитного иона с собственным ядром и ядрами окружающих атомов. Это позволяет изучать распределение электронной плотности вокруг парамагнитных центров, сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия и т. д. Метод ДЭЯР сочетает большую чувствительность ЭПР с высокой разрешающей способностью метода ЯМР.

ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС

Параэлектрический резонанс является электрическим аналогом магнитного резонанса. Он

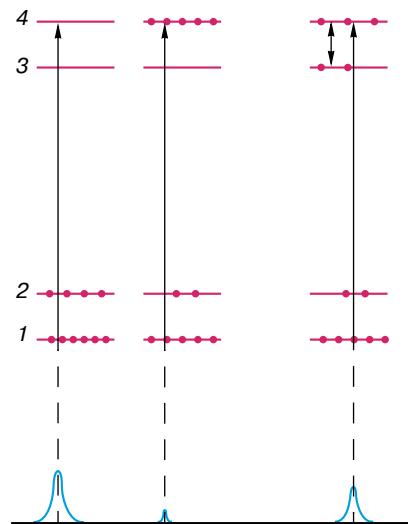


Рис. 3. Сверхтонкая структура энергетических уровней парамагнитного центра со спином $I = 1/2$ и спином ядра $I_n = 1/2$ (ДЭЯР-насыщение сигнала ЭПР между уровнями 1 и 4 и восстановление сигнала ЭПР при облучении образца электромагнитным полем частоты ЯМР)

представляет собой резонансное поглощение электромагнитного излучения СВЧ веществом, помещенным в постоянное электрическое поле [5]. Этот резонанс возникает в результате переориентации электрических дипольных моментов молекул или примесных центров в кристаллах из одного равновесного положения в другое под действием электрической компоненты переменного электромагнитного поля. Равновесные положения могут быть разделены невысокими потенциальными барьерами, что создает возможность туннелирования между ними. Это туннелирование изменяет энергетический спектр, создавая дополнительные расщепления уровней. Внешнее электрическое поле смешает и расщепляет уровни, изменения частоты переходов.

Поскольку элементарные частицы не обладают электрическим дипольным моментом, последние могут возникать в ионных кристаллах благодаря смещению центрального иона в одно из нецентрализованных равновесных положений или при введении в кристалл примесных молекул с постоянным электрическим дипольным моментом. Параэлектрический резонанс наблюдался, например, в кристаллах KCl с примесью Li^+ при температурах $T \leq 10$ К.

Параэлектрическая спектроскопия привела к дальнейшему расширению информативных возможностей радиоспектроскопии и имеет также практические применения (электрическое адиабатическое охлаждение, создание фононных генераторов и др.).

ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС В ПРОВОДНИКАХ

Если поместить проводник в постоянное магнитное поле напряженности H , то электроны (дырки) проводимости при движении под углом к H испытывают действие силы Лоренца [7]

$$\mathbf{F}_L = \frac{q}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}],$$

где q – заряд, а \mathbf{v} – скорость электрона (дырки), c – скорость света, \mathbf{B} – магнитная индукция, $B = \mu H$, μ – магнитная проницаемость (в немагнитных проводниках $\mu = 1$). Движение заряженной частицы в магнитном поле является винтовым: равномерным в проекции на \mathbf{B} и круговым в проекции на плоскость, перпендикулярную \mathbf{B} . Полагая

$$\frac{q v' B}{c} = \frac{m(v')^2}{R},$$

находим радиус окружности

$$R = \frac{mc v'}{qB} \quad (5)$$

и круговую частоту вращения

$$\omega_c = \frac{v'}{R} = \frac{qB}{mc}. \quad (6)$$

Здесь m – масса частицы, v' – проекция скорости частицы на указанную выше плоскость, а ω_c – циклотронная частота. Обычно $\omega_c \sim 10^{10} - 10^{12}$ Гц при $B \sim 1 - 100$ кГс.

Если к проводнику приложить переменное электромагнитное поле, то при совпадении его частоты с циклотронной частотой наблюдается резкое увеличение поглощения этого поля, то есть наступает **циклотронный резонанс (ЦР)**. Он может наблюдаться при условии, что носители заряда успевают сделать много оборотов между столкновениями с другими частицами. В металлах ЦР имеет свою специфику в связи с тем, что электромагнитная волна проникает в металл на малую глубину (скин-слой). ЦР широко применяется в физике твердого тела для изучения энергетического спектра, измерения знака заряда и эффективной массы электронов (дырок).

Виды резонансов чрезвычайно многообразны, и в краткой статье нет возможности остановиться на всех. Перечислим еще некоторые из них

Акустический резонанс – избирательное поглощение энергии акустических волн высоких частот (гиперзвук) в парамагнитных кристаллах, помещенных в постоянное магнитное поле.

Параметрический резонанс – избирательное возбуждение колебаний разной природы в веществе путем периодического изменения некоторых его параметров.

Рентгеновская спектроскопия – характеристическое поглощение или испускание рентгеновских волн веществом.

γ -Резонанс – резонансное поглощение и рассеяние γ -квантов ядрами атомов вещества [8]. В спектре твердого тела этому резонансу могут отвечать очень узкие пики, если процесс излучения или поглощения γ -кванта происходит без отдачи (эффект Мессбауэра, 1958 год). Такой процесс возможен, если энергия отдачи ядра меньше минимальной энергии фононов, так как в этом случае происходит бесфононный квантовый переход. **γ -Резонансное рассеяние** в принципе может быть использовано для определения структуры кристаллов, изучаются пути решения проблемы создания γ -лазера (газера). В связи с чрезвычайной узостью пиков γ -резонанса ($\Delta\nu/\nu \sim 10^{-10}$) его можно использовать для очень точного измерения частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансные методы исследования вещества можно отнести к числу наиболее информативных и точных. С их помощью можно изучать химический состав, симметрию, структуру, энергетический спектр вещества, электрические, спин-орбитальные, магнитные, сверхтонкие и суперсверхтонкие взаимодействия в нем. Эти методы могут удачно дополнять друг друга. Они нашли широкое применение в физике, химии, биологии и медицине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахмаев Н.М. Физика. М.: Высш. шк., 1977. Ч. 2: Колебания и волны. Оптика. Строение атома.
2. Альтишuler С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972.
3. Пейк Дж. Парамагнитный резонанс. М.: Мир, 1965.
4. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Электрические эффекты в радиоспектроскопии / Под ред. М.Ф. Дейгена. М.: Наука, 1981.
6. Феер Дж. Электронная структура доноров в кремнии, определенная с помощью метода ДЭЯР // Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Элементарный учебник физики / Под ред. Г.С. Ландсберга. М.: Наука, 1971. Т. 2: Электричество и магнетизм.
8. Верхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966.

* * *

Владимир Иванович Черепанов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Область научных интересов – спектроскопия твердого тела. Соавтор двух монографий и более 120 научных статей.