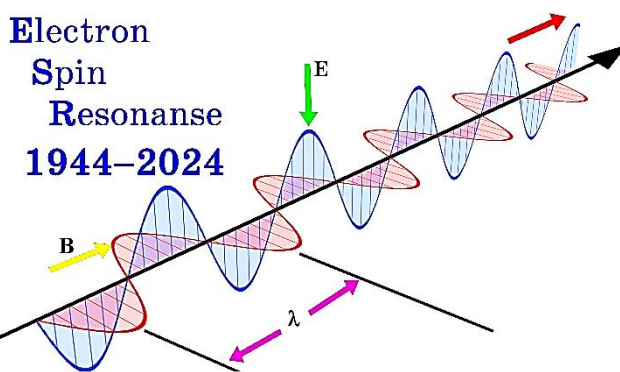




Національна академія наук України



ТЕЗИ

міжнародного наукового семінару

ЕПР-орієнтири еволюції методології пізнання

(до 80-ї річниці відкриття ЕПР)

29 жовтня 2024 р.

Київ, Україна

УДК 87.254+72(4Укр)
Е25

Рецензент

чл.-кор. НАН України В.В. Брей

Редакційна колегія:

*В.Л. Богданов (голова), В.Г. Кошечко, А.Ф. Булат, М.Т. Картель, С.В. Комісаренко,
В.М. Локтев, О.М. Пономаренко, О.С. Бєляєв, А.Г. Білоус, А.В. Рагуля,
П.С. Стрижак, В.А. Татаренко, С.А. Беспалов, М.Ю. Барабаш (відповідальний секретар)*

Е25 ЕПР-орієнтири еволюції методології пізнання: Тези міжнародного наукового семінару (до 80-ї річниці відкриття ЕПР) (Київ, 29 жовтня 2024 р.) / редкол.: В.Л. Богданов [та ін.]. — Київ, 2024. — XI с. + 32 с.: ил.

У збірнику представлено матеріали міжнародного семінару «ЕПР-орієнтири еволюції методології пізнання», проведеного 29 жовтня 2024 року за ініціативи керівництва Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова та Технічного центру НАН України й за участю провідних фахівців установ НАН України і МОН України та представників іноземних профільних структур. Описано концептуальні підходи та методологію використання широкого кола можливостей ЕПР-спектроскопії для ефективного керування функціонуванням у конденсованих середовищах спеціалізованих нанореакторів: динамічних, що ситуативно виникають, та структурно-зумовлених в об'ємі чи на межі поділу фаз, — спряжених із масоперенесенням, міжфрагментним перерозподілом, окиснювально-відновними чи то кислотно-основними перетвореннями, зумовленими термо-, механо- та хімічною активацією, впливом різноманітних фізичних чинників.

Для фахівців в галузі діагностики маршрутів, руйнівних сил і механізмів самоорганізації складних систем; може бути корисним викладачам, аспірантам і студентам за спеціальністю «наноматеріали та нанотехнології».

УДК 87.254+72(4Укр)

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ЕПР-ОРІЄНТИРИ ЕВОЛЮЦІЇ МЕТОДОЛОГІЇ ПІЗНАННЯ

Тези міжнародного наукового семінару до 80-ї річниці відкриття ЕПР (29 жовтня 2024 р.)

Відповідальний за випуск *В.В. Трачевський*
Науковий редактор *В.А. Татаренко*
Технічний редактор *М.Ю. Барабаш*
Художній редактор *Н.А. Леонова*
Комп'ютерна верстка *Д.С. Леонов*

Підписано до опублікування 17.10.2024. Формат 70×108/16. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 3,41. Уч.-вид. арк. 3,14.
Тираж 80 екз. Заказ № 21-24.

ПП «ТІМ-СЕРВІС»
(Свідоцтво А00 № 022815 від 17.07.2006 р.)
03190, м. Київ, вул. Януша Корчака, 7/2 (літера «А»)

© Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова
НАН України, 2024

Шановні учасники і гості семінару!

З метою сприяння обміну досвідом і накопиченими знаннями між вченими України та світу в місті Києві (Україна) буде проведено спеціалізований міжнародний науковий семінар, присвячений 80-річчю відкриття та вдалого оригінального апаратного оформлення явища електронного парамагнетного резонансу (ЕПР). На семінарі буде розглянуто новітні досягнення в галузі впровадження інноваційних інформаційних технологій, перспектив подальшого розвитку та вдосконалення методології застосування явища ЕПР.

На тлі цього актуальним і своєчасним стане рельєфне відображення авторитету наукових шкіл, які формуються в осередках висококваліфікованих фахівців, які невпинно здобувають і узагальнюють інформацію стосовно структурно-функціональної трансформації й еволюції просторово-часової організації атомно-молекулярних ансамблів і архітектур за дії чинників різної природи й інтенсивності.

Такий концептуально плідний підхід надає можливість не тільки залучення до глобального процесу сучасників, але й виховання та мобілізації творчих зусиль наступних поколінь активних послідовників для свідомого й оперативного розв'язання фундаментальних проблем нанофізики, нанохімії та матеріалознавства.

Насамперед, важливими є не тільки різнобічно витончена діагностика та моделювання перебігу формування ієрархічно побудованих матеріальних утворень різного елементного складу, визначення рушійних сил і механізмів самоорганізації складних систем, але й масштабна просвітницька діяльність наукової спільноти з розширення та поглиблення уявлень про природу різноманітності квантових проявів у поведінці електронно-ядерних систем.

Показово, що у теперішній буремний час в установах Національної академії наук і закладах вищої освіти України успішно здійснюється на прийнятному рівні метрологічного супроводу спостереження та використання зазначеного ефекту з метою виявлення практично значимого взаємозв'язку між структурою та властивостями — запоруки опанування спрямованим синтезом матеріалів спеціального призначення.

ТЕМАТИКА СЕМІНАРУ

1. Ретроспективний погляд на формування в Україні осередків дослідників, які ефективно застосовують і вдосконалюють інформаційний ресурс ЕПР-спектроскопії.
2. Впровадження новітніх концепцій у ЕПР-приладобудуванні із розширенням арсеналу імпульсних методик для урізноманітнення та наповнення поглибленим фундаментальним змістом різнорівневого діалогу з магнетоактивними матеріальними утвореннями різного походження (природними, генерованими у різноманітних реагентних перетвореннях, механо-, термо- та радіаційно й хімічно введеними у практично значимі структури у якості зондів).
3. Сучасні досягнення теорії та концептуально нові напрями магнеторезонансного приладобудування.
4. Перспективи застосування магнетного резонансу в науці та спіновій техніці.
5. Виявлення генетичного зв'язку між царинами наномеханіки та геомасштабної механіки, візуалізація процесів мінерало- та рудоутворення для формулювання витончених алгоритмів опанування за інноваційними технологіями природних ресурсів в інтересах стабільного розвитку країни.
6. Систематизація й узагальнення досвіду у вирішенні актуальних теоретичних (особливо з наголосом на визначенні віртуальної оборотності часу) та у перспективі практичних і нагальних проблем для оперативного виховання свідомо діючих послідовників-носіїв естафетного розповсюдження глибинних знань та укорінення прогресивних аспектів культури експерименту.

ОРГАНІЗАТОРИ

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Технічний центр НАН України

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

М. Багмут	Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
О. Беляєв	Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
В. Брей	Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
І. Ворона	Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
В. Голуб	Інститут магнетизму НАН України та МОН України
О. Григоренко	Інститут механіки ім. С.П. Тимошенка НАН України
О. Івасишин	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
І. Комаров	Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка
О. Лагута	Інститут фізики матеріалів АН Чеської Республіки, Брно, Чехія
В. Лізунов	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
В. Маханькова	Інститут високих технологій КНУ імені Тараса Шевченка
А. Наумовець	Президія НАН України
В. Походенко	Президія НАН України
О. Рудь	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Д. Савченко	Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»
С. Сперкач	Технічний центр НАН України
В. Татаренко	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
В. Трачевський	Технічний центр НАН України
Г. Фірстов	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Б. Шаніна	Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
В. Шиванюк	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

С. Сперкач (<i>співголова</i>)	Технічний центр НАН України
В. Татаренко (<i>співголова</i>)	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
В. Бєвз (<i>заступник голови</i>)	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
М. Барабаш (<i>секретар</i>)	Технічний центр НАН України
В. Лізунов	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Г. Фірстов	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Ю. Загородній	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
В. Кислюк	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Д. Леонов	Технічний центр НАН України
М. Савчук	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ПРОГРАМА
МІЖНАРОДНОГО НАУКОВОГО СЕМІНАРУ
«ЕПР-ОРІЄНТИРИ ЕВОЛЮЦІЇ
МЕТОДОЛОГІЇ ПІЗНАННЯ»
(ЕПР–2024)
(ДО 80-Ї РІЧНИЦІ ВІДКРИТТЯ ЕПР)

29 жовтня 2024 р.

УСНІ ДОПОВІДІ

29 жовтня

Відкриття семінару

- 09:00–09:10 **Відкриття міжнародного семінару з нагоди 80-ї річниці відкриття ЕПР**
Валентин ТАТАРЕНКО, Володимир ТРАЧЕВСЬКИЙ
- 09:10–09:20 Звернення А.Г. Загороднього та В.Г. Кошечка
- 09:20–09:30 Звернення керівництва корпорації Bruker
- 09:30–09:50 **Ретроспективний погляд світу на відкриття ЕПР** (Інститут фізики НАН України; Київ, Україна)
С.М. РЯБЧЕНКО (он-лайн)

10:00–10:30 **Перерва на каву**

10:30–15:00 **Усні доповіді**

- 10:30–11:00 **У-1 Історія відкриття явища електронного парамагнітного резонансу, минуле та сьогодення школи М.Ф. Дейгена** (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України; Київ, Україна)
Д.В. САВЧЕНКО, К.М. КАЛАБУХОВА
- 11:00–11:30 **У-2 Візуалізація рудоутворення золота за даними ЕПР** (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України; Київ, Україна)
О.М. ПОНОМАРЕНКО, М.М. БАГМУТ, А.М. КАЛІНІЧЕНКО
- 11:30–12:00 **У-3 ЕПР-виявлення генетичного зв'язку між царинами нано- та геомасштабної механіки** (Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України; Дніпро, Україна)
Анатолій БУЛАТ, Олександр БУРЧАК
- 12:00–12:30 **У-4 80 Years of EPR. EPR Milestones in 60 Years Bruker History** (корпорація Bruker, BioSpin GmbH, Німеччина)
Uwe EICHNOFF, Peter HÖFER (он-лайн)
- 12:30–13:00 **У-5 Радіаційні дефекти в термічно відпаленому карбонатвмісному гідроксилапатиті** (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України; Київ, Україна)
В.В. НОСЕНКО, І.П. ВОРОНА, С.С. ІЩЕНКО, С.М. ОКУЛОВ
- 13:00–13:30 **У-6 Application of the EPR Method to Identify Virtual Time Reversal** (Інститут хімії Державного університету Молдови; Кишинів, Молдова)
I. I. GERU (он-лайн)

13:30–14:20 **Перерва на обід**

- 14:20–14:40 **У-7 ЕПР-діагностика самоорганізації Мо(V)-вмісних систем** (Технічний центр НАН України; Київ, Україна)
С.О. СПЕРКАЧ, В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ
- 14:40–15:00 **У-8 Спектри ЕПР нанокристалів ZnO:Mn, одержаних методом ультразвукового піролізу аерозолі** (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара; Дніпро, Україна)
О.В. КОВАЛЕНКО, В.Ю. ВОРОВСЬКИЙ

15:00–16:00 **Стенові доповіді**

- С-1 Ultra-High-Field EPR Imaging** (Brno University of Technology, Central European Institute of Technology; Брно, Чехія)
Oleksii LAGUTA
- С-2 Імпульсні методи ЕПР та їх застосування у твердих тілах** (Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського», Технічний центр НАН України; Київ, Україна)
Д.В. САВЧЕНКО
- С-3 Advanced Polymer Composites: Development, Magnetic Resonance and Tribological Properties** (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України; Київ, Україна; Дніпровський державний технічний університет; Кам'янське, Україна)
А.А. KONCHITS, B.D. SHANINA, S.V. KRASNOVYD, A.-M.V. TOMINA
- С-4 Radiospectroscopy of Impurities and Inclusions in Synthetic Diamonds** (Інститут

фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Інститут магнетизму НАН України та МОН України, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України; Київ, Україна; Institute of Physics for Advanced Materials, Nanotechnology and Photonics, University of Porto; Porto, Portugal)
V. BRATUS', B. SHANINA, I. VORONA, V. GOLUB, V. LYSAKOVSKIY, S. IVAKHNENKO, G. KAKAZEI

- C-5 Застосування спектроскопії ЕПР для дослідження властивостей гетерометалічних координаційних сполук** (Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка; Київ, Україна)
В.Г. МАХАНЬКОВА
- C-6 Application of Electron Spin Resonance for the Investigation of Magnetic Nanostructures** (Інститут магнетизму НАН України та МОН України; Київ, Україна)
V.O. GOLUB
- C-7 Лігандостабілізовані Au-кластери** (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Технічний центр НАН України; Київ, Україна)
Віктор КИСЛЮК, Володимир ТРАЧЕВСЬКИЙ
- C-8 Mn^{2+} як ЕПР-зонд для вивчення структури мікро- та нано-розмірних порошків ZnS** (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України; Київ, Україна)
І.В. ВОРОНА, С.С. ІЩЕНКО, Н.Н. БАРАН, В.В. НОСЕНКО, В.Г. ГРАЧОВ
- C-9 Spin Qubits In Ferroelectric Materials** (Інститут фізики АН Чеської Республіки; Прага, Чехія)
Valentyn V. LAGUTA
- C-10 Можливості використання ЕПР для вивчення мікровезикуляції клітин крові** (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна; Харків, Україна)
В.П. БЕРЕСТ

16:00–16:30

Підсумки. Завершення семінару

Тези усних доповідей

Тези доповідей публікуються за оригіналами, наданими авторами

Історія відкриття явища електронного парамагнітного резонансу, минуле та сьогодення школи М.Ф. Дейгена

Д.В. Савченко¹, К.М. Калабухова²

¹Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

У 2024 році світова наукова спільнота відзначає 80-річчя відкриття явища електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), якому передувала ціла низка наукових робіт відомих учених.

Однією з перших та найважливіших таких робіт є публікація П. Зеємана в 1897 [1], де він доповів про розщеплення спектральних ліній під впливом магнітного поля. Далі в тому ж році його вчитель Г.А. Лоренц дав теоретичне пояснення спостережуваного ефекту [2]. Таким чином було сформульовано ефект Зеємана, зумовлений тим, що в присутності магнітного поля електрон, який має магнітний момент, набуває додаткової енергії й ця енергія призводить до зняття вироджених атомних станів по магнітному квантовому числу m_j та розщеплення спектральних ліній. У тому ж 1897 році Дж. Лармор [3] довів, що єдиним наслідком впливу магнітного поля на орбіту електрона в атомі є прецесія орбіти та вектору — орбітального магнітного моменту електрона з кутовою швидкістю ω_L навколо осі, що проходить крізь ядро атома паралельно вектору індукції магнітного поля. У 1902 році П. Зеєман та Дж. Лармор отримали Нобелівську премію «За видатні заслуги в дослідженнях впливу магнетизму на радіаційні явища».

Далі важливими для відкриття ЕПР стали роботи П. Кюри [4] та П. Вайсса [5], які дали можливість сформулювати закон Кюри–Вайсса для температурної залежності сприйнятливості для парамагнітних речовин. Модель Лармора–Зеємана–Лоренца підтвердила залежність магнітних ефектів у спектрах від напруженості поля та параметра $e/(m_e c)$, а взаємодія спінів із зовнішнім магнітним полем отримала назву Зеєманової взаємодії. У 1920 році В. Паулі ввів одиницю елементарного магнітного моменту – магнетон Бора, а у своїх роботах у 1921–1934 рр. А. Ланде ввів поняття g -фактора Ланде – множника у формулі для розщеплення рівнів енергії в магнітному полі, що визначає масштаб розщеплення у відносних одиницях.

У 1922 році О. Штерн та В. Герлах провели відомий дослід [6], який підтвердив квантування проєкції вектора магнітного моменту атомів та існування в електронів власного магнітного моменту та пов'язаного з ним моменту імпульсу — спіну. Згодом у тому ж році А. Айнштайн та П. Еренфест [7] пояснили теоретично цей дослід і припустили, що якщо є два стани з різними енергіями, то, отже, є і квантові переходи між ними, спонтанні та індуковані. При цьому переорієнтація орбітальних атомних магнетиків у молекулярному пучку у присутності сталого магнітного поля має супроводжуватись поглинанням/випромінюванням радіочастотних квантів. У 1923 р. Я.Г. Дорфман [8] висловив думку про можливість резонансного поглинання електромагнітних хвиль парамагнетиками, називаючи це явище фотомагнітним ефектом, а магнітне резонансне поглинання має спостерігатись за відповідних частот у феромагнітних та парамагнітних тілах у присутності зовнішнього магнітного поля.

У 1924 р. В. Паулі [9] висловив гіпотезу про наявність спіну у ядер у зв'язку з надтонкою структурою оптичних спектрів. А у 1925 р. С.А. Гоудсміт та Дж.Ю. Уленбек [10] сформулювали, що спін – це внутрішній момент (кількості руху — імпульсу) частинки.

У 1936 р. Я.К. Гортер [11] повідомив про чергову невдалу спробу спостереження поглинання електромагнітних хвиль у парамагнетиках, проте це не зупинило вчених продовжувати дослідження у цьому напрямі. І у 1938–1940 рр. І.А. Рабі [12, 13] повідомив про перше застосування резонансного методу для вимірювання магнітних моментів протона та дейтрону, який міг бути застосований лише до обмеженого числа ядер. За ці роботи він отримав Нобелівську премію 1944 року «За резонансний метод вимірювань магнітних властивостей атомних ядер».

Всі ці наукові праці надихнули Є.К. Завойського на відкриття фундаментального явища ЕПР. Офіційною датою відкриття явища вважається 21 січня 1944 року коли під час досліджень парамагнітної релаксації парамагнітних солей на частотах від 10^7 до 10^8 Гц за паралельної та перпендикулярної орієнтації змінного та постійного магнітних полів, ним було виявлено інтенсивне резонансне поглинання високочастотної енергії при строго визначених відношеннях на-

пруженості постійного магнітного поля до частоти [14, 15].

У 1960 р. М.Ф. Дейген, майбутній чл.-кор. АН УРСР, один із видатних учнів акад. АН УРСР С.І. Пекаря, який на той час був талановитим молодим фізиком-теоретиком і вже зробив перші кроки в галузі радіоспектроскопії [16, 17], отримав запрошення від акад. АН УРСР В.Є. Лашкарьова очолити лабораторію радіоспектроскопії в Інституті напівпровідників АН УРСР, дібрати кадри та розробити наукову програму досліджень. Відділ радіоспектроскопії, у якому успішно співпрацювали теоретики та експериментатори, став основою започаткованої М.Ф. Дейгеном Київської школи радіоспектроскопії, яка широко відома в наукових колах до цього часу. Семінар відділу, де доповідали провідні вітчизняні та закордонні вчені та обговорювалися найновітніші наукові досягнення у спектроскопії ЕПР, став загальноміським.

Під керівництвом М.Ф. Дейгена було створено перший в СРСР спектрометр подвійного електронно-ядерного резонансу (ПЕЯР) з показниками набагато кращими ніж у світових аналогів на той час. На цьому спектрометрі було проведено унікальні дослідження ПЕЯР далеких від парамагнітного центра ядер, динамічних та електропольових ефектів. На основі одержаних результатів було розроблено новий метод розрахунку структури енергетичних зон у кристалах по даних ПЕЯР. М.Ф. Дейгеном був запропонований принципово новий радіоспектроскопічний метод дослідження – подвійний електронно-ядерний магнетоакустичний резонанс, який через декілька років був втілений у дослідницьку практику.

Серед важливих результатів школи М.Ф. Дейгена у 1956–1995 рр. можна виокремити:

- розвиток теорії форми ліній ЕПР локальних центрів у неметалічних кристалах;
- дослідження електропольових ефектів в ЕПР, що дало можливість виявити новий механізм розширення ліній ЕПР в кристалах;
- розробку теорії локальних електронних станів на поверхні неметалічного кристала;
- розробку нового методу розрахунку структури енергетичних зон у кристалах за даними ПЕЯР;
- відкриття і з'ясування негативного ефекту ПЕЯР;
- відкриття явища інверсної заселеності спінових станів під впливом неполяризованої оптичної радіації;
- з'ясування моделі носій-домішкової взаємодії у твердих тілах;
- встановлення відмінності у характері хвильової функції основного стану донорів, пов'язаної з різницею у величині долин-орбітального розщеплення для атомів азоту, що заміщують нееквівалентні позиції у ґратці карбиду кремнію;
- відкриття впливу мікрохвильового відгуку на властивості високотемпературних надпровідників.

Сучасні представники наукової школи М.Ф. Дейгена, в т.ч. безпосередньо його учні, працюють в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (д.ф.-м.н., проф. Б.Д. Шаніна, д.ф.-м.н. К.М. Калабухова, д.ф.-м.н. А.А. Кончиць, д.ф.-м.н. І.П. Ворона, д.ф.-м.н. В.Я. Братусь, д.ф.-м.н. І.С. Головіна, к.ф.-м.н. В.В. Носенко, к.ф.-м.н. С.В. Красновид), Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. М.Д. Глинчук, д.ф.-м.н., В.В. Лагута) та НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» (д.ф.-м.н. Д.В. Савченко, асист., асп. М.О. Голяtkіна).

Також у Центрі колективного користування науковим обладнанням «ЕПР спектроскопія» НАН України (Технічний центр НАН України) та в Інституті магнетизму НАН України та МОН України функціонують сучасні спектрометри ЕПР світового рівня від фірми Bruker.

- 1 Zeeman, P. On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance // *Philos. Mag. Ser. 5.* – 1897. – Vol. 43, № 262, – P. 226-239.
- 2 Lorentz, H. A. Über den Einfluss magnetischer Kräfte auf Lichtemission // *Ann. Physik* – 1897. – Vol. 299, № 13. – S. 278-284.
- 3 Larmor, J. The Influence of a Magnetic Field on Radiation Frequency // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1897. – Vol. 60. – P. 514-515.
- 4 Curie, P. Lois expérimentales du magnétisme. Propriétés magnétiques des corps à diverses températures // *Ann. Chim. Phys.* – 1895. – Vol. 5. – P. 289-405.
- 5 Weiss, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique // *J. de Phys.* – 1907. – Vol. 6, № 1. – P. 661-689
- 6 W. Gerlach, O. Stern Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms // *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* – 1922. – Vol. 8, № 1. – S. 110-111.

7. A. Einstein, P. Ehrenfest Quantentheoretische Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach // Z. Phys. A : Hadrons Nucl. – 1922. – Vol. 11, № 1. – S. 31-34.
8. Dorfmann, J. Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen // Z. Phys. A: Hadrons Nucl. – 1923. – Vol 17, № 1. – S. 98-111.
9. Pauli, W. Zur Frage der theoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder // Naturwissenschaften. – 1924. – Vol. 12, № 37. – S. 741-743.
10. G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons // Naturwissenschaften 13(47) (1925) 953.
11. Gorter, C. J. Negative result of an attempt to detect nuclear magnetic spins // Physica. – 1936. – Vol. 3, № 9. – P. 995-998.
12. I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment // Phys. Rev. – 1938. – Vol. 53, № 4. – P. 318.
13. P. Kusch, S. Millman, I. I. Rabi The Radiofrequency Spectra of Atoms Hyperfine Structure and Zeeman Effect in the Ground State of Li6, Li7, K39 and K41 // Phys. Rev. – 1940. – Vol. 57, № 9. – P. 765-780.
14. Zavoisky, E. The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields // J. of Phys. USSR. – 1944. – Vol. VIII, № 6. – P. 377-380.
15. Zavoisky, E. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields // J. of Phys. – 1945. – Vol. IX, № 2. – P. 211-216.
16. Дейген, М.Ф. К теории примесных центров в анизотропных гомео-полярных кристаллах. // Оптика и спектроскопия. – 1957. – Т. 2, № 5.
17. Дейген, М.Ф. Теория парамагнитного резонанса F-центров в ионных кристаллах. // ЖЭТФ. – 1957. – Т. 33, № 3. – С. 773.

Візуалізація рудоутворення золота за даними ЕПР

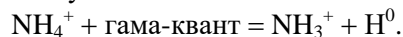
О.М. Пономаренко, М.М. Багмут, А.М. Калініченко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна
[akalinichenko@gmail](mailto:akalinichenko@gmail.com)

Багато дослідників золоторудних родовищ звертали увагу на те, що активізація лужних компонентів під час продуктивних стадій приводила до розвитку калішпатизації у навколо рудних змінених та рудних зонах. Ми вивчали за допомогою методу електронного пара-магнітного резонансу (ЕПР) лужні (в основному калієві) польові шпати (КПШ) з деяких цих утворень. У них були ідентифіковані раніше описані нами катіон-радикали NH_3^+ , що ізоморфно заміщують іони Калію. У ході проведених досліджень була встановлена позитивна кореляція між вмістом золота в породі та інтенсивністю ЕПР сигналів у польових шпатах із цих порід. На підставі цих даних зроблено припущення про участь іонів амонію в геохімічному перенесенні золота.

Встановлено прямі залежності середніх значень сигналів ЕПР від NH_3^+ у польових шпатах від вмісту золота у породі. Однак, як показали наші дослідження, в природніх КПШ поряд з парамагнітними іонами NH_3^+ відбувається ізоморфне заміщення іонів Калію іонами амонію у зв'язку з близькістю іонних радіусів.

Під час опромінення польових шпатів рентгенівськими або гамма-променями іони амонію переходять у парамагнітні іони аміаку:



Цим пояснюється збільшення інтенсивності сигналів ЕПР від NH_3^+ після опромінення зразків. Відмітимо, що в КПШ сигнали ЕПР від цих парамагнітних центрів спостерігаються і без додаткового опромінення за рахунок природного гамма-фону порід. Дане явище можна використовувати для збільшення чутливості методу при визначенні ступеню ізоморфних заміщень іонів калію іонами амонію, що особливо важливо при аналізі малих наважок досліджуваних зразків.

Було досліджено близько 600 зразків лужних польових шпатів з різних золотих і золото-срібних гідротермальних родовищ України, Узбекистану і других регіонів. Отримані результати підтверджують наявність сигналів ЕПР від NH_3^+ у всіх досліджених нами зразках польових шпатів з порід, де є золото. Вивченням польових шпатів двох різних метасоматичних колонок встановлено, що розподіл середніх значень інтенсивності сигналів ЕПР від NH_3^+ за зонами має однаковий вигляд. Зі збільшенням вмісту золота в породі при переході від порід, що вміщують, до рудних зон зростає інтенсивність сигналів ЕПР від NH_3^+ . Це стало підставою для побудови залежності інтенсивності сигналів ЕПР у польових шпатах від вмісту золота у породі. Виявилось, що ця залежність має вигляд експоненти. Такий вид залежності можна пояснити тим, що при відкладенні золота відбувається розпад аміаквмісних комплексів золота, аміак надходить в розчин і ізоморфно заміняє іони калію в польових шпатах. Тобто вміст золота у породі визначається кількістю комплексів які розпалися і може збільшуватися необмежено, а кількість ізоморфних заміщень лімітовано наявністю структурних позицій іонів калію в польових шпатах.

Таким чином, зі зростанням вмісту золота у породі збільшується інтенсивність сигналів ЕПР від NH_3^+ . При значному вмісті золота сигнали ЕПР насичуватимуться і виходитимуть на "поличку". Виходячи з можливості заміщення іонів калію іонами аміаку (амонію) в мінералах, що містять калій, зроблено припущення про активну роль цих іонів на всіх етапах процесу гідротермального утворення золоторудних родовищ. На етапі мобілізації з калійвмісних мінералів незмінених порід відбувається вилуговування гідротермальними амонійними розчинами одновалентного золота із заміною його на іони амонію. Ізоморфне заміщення іонів калію іонами одновалентного золота при кристалізації та заміна їх обох іонами амонію можливі у зв'язку з близькістю значень іонних радіусів. При вмісті в розчині іонів амонію вилужене золото входить до складу аміаквмісних розчинних комплексів з подальшою міграцією до місця його відкладення. Після розпаду цих комплексів іони аміаку (або амонію) надходять у розчин і калійвмісні мінерали, створюючи «аміачні» ореоли навколо золоторудних родовищ. Наявність цих ореолів можна використовувати для оконтурювання рудних тіл.

Ключові слова: гідротермальний процес, метасоматоз, золото, польові шпати, амоній, ізоморфізм, електронний парамагнітний резонанс.

ЕПР-виявлення генетичного зв'язку між царинами нано- та геомасштабної механіки

А.Ф. Булат, О.В. Бурчак

Інституту геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна

Основні проблеми дослідження загальних тенденцій розвитку перетворень у кам'яному вугіллі виникають при спробі поєднання геомеханічних макрочинників, фізико-механічних властивостей гірських порід і процесів на нанорівні, де діють закони квантової механіки. Таке поєднання в дослідженнях різних масштабних рівнів можливе тільки за принципами термодинаміки через інтегруючий чинник, яким є енергія, або енергетичний стан системи. Відповідно, вивчення процесів перебудови структури вугілля на атомно-молекулярному рівні неможливе без виявлення генетичного зв'язку між царинами нано- та геомасштабної механіки.

Основним механізмом проходження структурних перетворень у вугільній речовині є вільно-радикальний. Вільно-радикальні реакції по-перше, потребують значно менше енергії, необхідна кількість якої може бути накопичена у вигляді структурних напружень механічної чи термічної природи. По-друге, швидкість вільно-радикальних реакцій залежить від кількості активних комплексів, яка залишається практично постійною у ланцюгових реакціях. Концентрація парамагнітних центрів у вуглефікованій викопній органіці досягає $n \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$, при цьому значна їх частина, залежно від ступеня вуглефікації речовини, є вільними радикалами. Крім того, доведено можливість ініціювання вільних радикалів стінками реакційних простору. Для вугільного пласта, що знаходиться під постійним тектонічним впливом, роль таких стінок можуть виконувати мінеральні включення в пласті вугілля та зони контактів з породами.

Відтак ефективним методом вивчення метастабільної високомолекулярної речовини з невідомою структурою є електронний парамагнітний резонанс, метод який дозволяє отримувати інформацію не тільки щодо хімічної будови парамагнітних центрів та їх оточення, але також щодо процесів, які відбуваються в електронній структурі речовини. Відповідно, ЕПР-спектроскопія має принципово важливе значення у дослідженні властивостей і стану вуглефікованої органіки як спосіб візуалізації процесів у вугіллі на нанорівні. Великою перевагою метода ЕПР є також практична відсутність вимог до підготовки зразків, що принципово важливо для досліджень природних високомолекулярних з'єднань у метастабільному стані і надає можливість вивчати та оцінювати вплив геомеханічних макрочинників на атомно-молекулярну структуру вугілля.

На даний час існує досить велика кількість теоретичних та експериментальних робіт з дослідження структури та стану вугілля різними фізичними, фізико-хімічними та хімічними методами. Однак останніми роками особливо часто наголошується на невідповідності результатів геолого-геохімічних досліджень процесів вуглефікації з теоретичними розрахунками та з результатами моделювання цих процесів у лабораторних умовах.

Враховуючи різноманітність та багатофакторність геомеханічних макропроцесів, складність об'єкта досліджень та його неоднозначність, вивчення сукупного впливу низки зовнішніх факторів, що сформували сучасну молекулярну структуру вугілля є необхідною ланкою у дослідженні процесу утворення вуглегазових родовищ та розробки способів нетрадиційного використання вугілля.

Виявлення генетичного зв'язку між царинами нано- та геомасштабної механіки проводилось методом ЕПР на підставі аналізу змін параметрів спектру вугілля. В процесі досліджень визначалась концентрація парамагнітних центрів, ширина сигналу, коефіцієнт спряженості, як відсоток систем спряження в молекулярній структурі, що дозволяє оцінити ступінь структурованості викопної органіки та розраховувалась гранична сорбційна здатність вугілля.

Процес вуглефікації, за своєю суттю, є енергетичною реакцією замкнутої системи на зовнішній вплив, тобто релаксацією напружень, що виникли під дією геомеханічних чинників. Релаксація супроводжується підвищенням ентропії та пониженням внутрішньої енергії речовини. Підвищення ентропії, своєю чергою, неможливе без деструкції макромолекул та утворення низькомолекулярних сполук, що ми й спостерігаємо у процесі вуглефікації. Зниження вільної енергії в закритій системі можливе лише за рахунок перетворень у молекулярній будові, деструкції високомолекулярної ре-

човини та структуризації залишку. З цього випливає, що вугільній речовині енергетично вигідно структуруватись, трансформуючи лінійні сполуки в циклічні, з виділенням енергії. При цьому відбувається самодовільна перебудова молекулярної структури речовини, в результаті якої енергія системи знижується, а ентропія зростає. Ця теза вимагає пояснення та підтвердження.

У природних умовах молекулярна структура вугільного речовини дуже щільна, а просторова будова ланцюжків узгоджена. Відповідно міжмолекулярне простір — мінімальний, вигин та подальша циклізація ланцюжків — малоймовірні. Більш реально, що лінійні (аліфатичні) сполуки «зшиваються» між собою по вільно-радикальному механізму і по цих зв'язках, що знову утворилися, переміщується енергія, необхідна для розвитку катагенетичних перетворень речовини. Саме ці структурні трансформації ми впевнено спостерігаємо по спектрами ЕПР за зростанням ароматичності вугільної речовини. На площині це виглядає як утворення циклічних з'єднань. Аналогом такого механізму «зшивання» та транспортування енергії може бути процес перколяції, теоретичні положення якої застосовуються для опису процесів полімеризації або зв'язування малих молекул у макромолекули.

Таким чином дослідження проведені методом ЕПР показали, що в результаті механічного впливу на вугілля, в ньому відбуваються структурні трансформації, наслідком яких є зменшення вільної енергії всієї системи до її мінімального значення. У збудженій гравітаційними або тектонічними силами речовині проходять процеси, що ведуть до перебудови структурно-функціональних груп вугілля, які одночасно є елементами, що передають енергію системи. Зміни в будові молекул органічної речовини відбуваються у вигляді конформаційних деформацій, зближення ланцюгових ділянок та пласких ґраток, а також утворення зв'язків між сусідніми з'єднаннями. Саме спроможність методу ЕПР фіксувати зміни, що викликані геомеханічним впливом у електронній структурі молекули і дозволяють вивчати генетичний зв'язок макро- і нанорівнів, що має велике значення як у науковому, так і в прикладному плані.

На практиці, в промисловості, проведено дослідження перерозподілу і реалізації енергії на різних масштабно-ієрархічних рівнях вуглепородного масиву Донбасу по параметрах розривних порушень та газодинамічних явищ. Дослідження проводилися шляхом аналізу інтенсивності тектонічної порушеності з використанням геолого-геофізичних даних, петрографічними методами та методом ЕПР. Доведено, що передача енергії, яка надходить до гірського масиву у післяінверсійний час геологічного розвитку, відбувається по всій структурі вугілля, за рахунок утворення енергетичного зв'язку між окремими елементами молекулярної будови, що супроводжується переходом вільної енергії в зв'язаний стан зі збільшенням впорядкованості та ступеня ароматизації вугільної речовини.

Аналіз отриманих даних показав: по-перше — в більш порушених районах більше і коефіцієнт ароматизації вугільної речовини та метановість вугілля, що свідчить про активність і глибину проходження структурних трансформацій; по-друге — вугілля однієї марки, що утворилися на одному часовому відрізку, в залежності від локальних умов характеризується різними структурними показниками на молекулярному рівні.

Енергія, яка надходить в систему в результаті імпульсної дії зовнішніх сил, сприяє переводу її в нерівноважний стан. Подальший перехід системи до нового рівноважного стану відбувається в результаті її енергетичного розвантаження (процес релаксації латентної енергії). При цьому у вугільному пласті релаксація найбільш ефективно проходить за рахунок структуризації вугільної речовини, що підтверджується збільшенням структурних показників у районах, де відбулися більш інтенсивні тектонічні процеси. Отже, у вугіллі однакового ступеню метаморфізму та віку після інверсії тектонічного режиму за рахунок перерозподілу енергії зовнішніх сил зі збільшенням впорядкованості молекулярної структури ступінь ароматизації вугільної речовини може змінюватися в окремих районах, пластах, горизонтах або ділянках.

Також експериментальними дослідженнями (методом ЕПР) встановлено відмінності молекулярної будови органічної речовини кам'яного вугілля в зонах розтягування (скид), стиснення (насув), стиснення з зсувом (кінкбанд), що свідчить про різні умови накопичення і реалізації енергії у вуглепородному масиві. Таким чином, в результаті проведених ЕПР-досліджень встановлений новий, для Донецького басейну, тип дислокацій — кінкбанди. Доведена тектонічна природа і визначені діагностичні характеристики порушень даного типу. Показано, що зростання в зонах розвитку кінкбандів сорбційної активності вугільної речовини і швидкості десорбції з нього газу, в сукупності, обумовлюють формування ділянок вугілля із збільшеною метаноносністю і підвищеною газовіддачею, що є небезпечним через виникнення газодинамічних явищ.

Наявність загального рішення для енергетичних завдань різних ієрархічних рівнів свідчить про можливість використання фрактального підходу до вивчення перерозподілу енергії у системі і виявленню, таким чином генетичного зв'язку між царинами нано- та геомасштабної механіки.

В результаті вуглефікаційних перетворень відбувається не тільки зміна хімічного складу вугільної речовини, а й фізичного стану, що проявляється у фрактальності системи. Зовнішній вплив на систему, що є природним фракталом відображається в геометрії та стані поверхні, і веде до зростання симетрії системи.

З метою дослідження фрактальності просторово-часової еволюції вугільної речовини було використано дані експерименту методом ЕПР. Фіксували зміну показника інтегральна інтенсивність сигналу в часі. Використання статистики Херста дозволило встановити, що вугілля зберігає відмінності стану структури, тобто «пам'ятає» особливості свого формування. І саме ці особливості впливають на теперішній стан вугілля і обумовлюють його властивості.

Формування сучасної газоносності вуглепородного масиву пов'язане з активізацією неотектонічних процесів. Дія сучасних геодинамічних рухів обумовлює деформаційне різноманіття в масиві гірських порід, утворює потенціал вільної енергії в молекулярній структурі органічної речовини і умови для його релаксації, що супроводжується відщепленням низькомолекулярних з'єднань.

Крім того, газоносність вугільних пластів безпосередньо зв'язана з сорбційними властивостями виходячи з вмісту у вугіллі парамагнітних центрів, здатних вступати у фізичну (сорбційну) взаємодію з молекулами парамагнітного газу при підвищенні тиску, що важливо для визначення газогенераційних властивостей вугільних пластів. Вивчення умов і механізмів утворення газоподібних вуглеводнів у вуглепородному масиві дозволять ефективно керувати процесами їх генерації, накопичення і видобутку.

Вищезазначене доводить важливість досліджень структурних перетворень у вугільній речовині на сучасному рівні як у науковому, так і практичному плані. Метод ЕПР, до 90-річчя якого присвячено цей захід, забезпечує експресність, точність, низьку вартість масових досліджень та унікальність отриманих даних на рівні процесів в електронній структурі вугільної речовини.

Розвиток наукового суспільства в Україні — це безальтернативний шлях її входження до числа розвинених країн світу, до побудови високотехнологічної економіки, що підкреслює важливість цього та подібних заходів, у зв'язку з чим щира подяка ініціативній групі з організації ювілейної конференції.

80 Years of EPR. EPR Milestones in 60 Years Bruker History

Uwe Eichhoff¹, Peter Höfer²

¹*Bruker BioSpin GmbH retired, Germany*

²*Bruker BioSpin GmbH, Germany*

After the discovery of EPR by E.K. Zavoiski 1944 in Kazan [1, 2], EPR spectrometers were home built and mostly dedicated to a special application. But commercial instruments in contrary must be universal and cover a broad range of methods and applications. Therefore, they should be compatible with any valuable accessory and offer optimal sensitivity and resolution and they should be easily convertible to other frequency bands and new methods of investigation. The sensitivity of the EPR has increased in consecutive steps, from a S/N of 200 for the weak pitch in 1970 up to 3000 with a new microwave source and a new super high Q cavity (SHQE). So far, all the main requirements for a universal cw -EPR spectrometer for scientific applications have been met successfully. In 1987 with the ESP380, the first commercial pulse EPR spectrometer was introduced. This was no more an improvement of the previous EPR; this was a revolution in EPR instrumentation. Some necessary microwave-components were not available on the market and had to be developed and produced by the company itself. To cope with the extremely short relaxation times, necessitating high bandwidths, a new range of resonators had to be developed. In cooperation with the Eaton-group Bruker has introduced a rapid scan accessory for the ELEXSYS spectrometers increasing sensitivity for almost 2 orders of magnitude. Rapid scan may also give new possibilities for EPR imaging in the much less sensitive S - and L -bands for biomedical research.

1. E.K. Zavoiski, *Zhurn. Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **15**: 344 (1945).

2. E.K. Zavoiski, *J. Phys. USSR*, **9**: 211, 245 (1945).

Радіаційні дефекти в термічно відпаленому карбонатвмісному гідроксилапатиті

В.В. Носенко, І.П. Ворона, С.С. Іщенко, С.М. Окулов

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дозволяє ідентифікувати дефекти ґратки та визначити їхню структуру на атомарному рівні. Завдяки високій чутливості ЕПР може досліджувати малі концентрації дефектів, що часто не детектуються іншими методами. Це дуже важливо, коли дефекти значно впливають на властивості функціональних матеріалів або є індикаторами їхньої зміни. У випадку карбонатвмісного гідроксилапатиту ((С)ГАП) парамагнітні центри є індикатором радіаційного впливу і використовуються в ЕПР-дозиметрії для визначення дози іонізуючого випромінювання, а також в ЕПР-датуванні для визначення віку викопних знахідок.

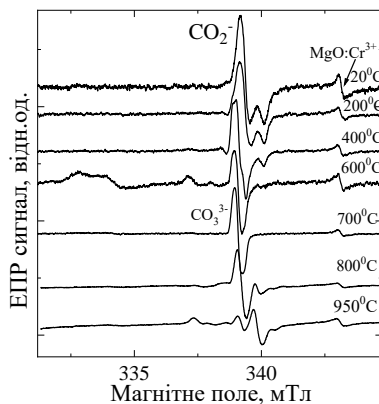


Рис. 1. Спектри ЕПР γ -опромінених (С)ГАП, попередньо відпалених при зазначених температурах.

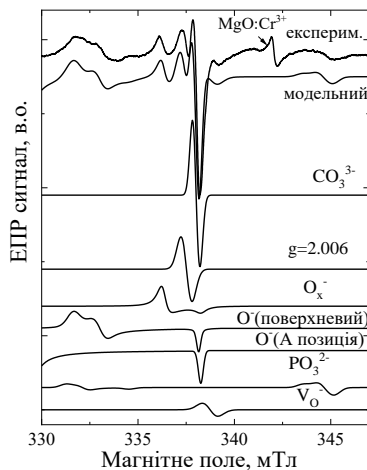


Рис. 2. Експериментальний і модельний спектри ЕПР γ -опроміненого (С)ГАП, попередньо відпаленого при 600°C, та компоненти розкладу.

Останнім часом ГАП широко застосовується у медичному матеріалознавстві, зокрема для покриття титанових імплантатів. При створенні таких покриттів важливою його характеристикою є висока адгезія, яка досягається методами плазмового або детонаційного напилення. При використанні зазначених технологій виготовлення покриттів вихідний матеріал піддається впливу високих температур, які можуть викликати зміни в структурі ГАП. Оскільки фізичні властивості ГАП значною мірою залежать від його дефектної структури, інформація про природу та кількість дефектів, що виникають у ГАП при високотемпературних впливах, є вкрай важливою оскільки відкриває можливості контролю властивостей покриттів, а значить і якості імплантів. Тому у цій роботі проведено детальний аналіз спектрів ЕПР та ідентифікація парамагнітних центрів, що виникають при γ - або УФ-опроміненні у попереднього відпалених (до опромінювання) 20–950°C зразках синтетичного карбонатвмісного ГАП (рис.

1). Виявлено, що спектри ЕПР радіаційно-індукованих дефектів суттєво залежать від температури попереднього відпалу і є суперпозицією різних сигналів. На основі детального аналізу (приклад такого аналізу наведений на рис. 2) всі радіаційні дефекти були ідентифіковані. Показано, що у зразках, відпалених при температурах до 300°C з наступним γ -опроміненням та до 500°C з наступним УФ-опроміненням, домінують парамагнітні центри CO_2^- . При попередніх відпалах при температурах понад 400°C значну роль відіграють інші дефекти, зокрема, основними стабільними γ -індукованими дефектами центри є O^- , CO_3^{3-} та вакансія V_O^- . Новий парамагнітний дефект з параметрами $g_\perp = 2,0135$, $g_\parallel \sim 2,002$ було виявлено як в γ -, так і УФ-опередньо відпалених карбонатвмісних ГАП та пов'язано з кисневим радикалом O_x^- . Спостережені ефекти, пояснені виходом із ГАП молекулярної води та частковою втратою карбонату.

Було показано, що інтенсивність спектра ЕПР γ -індукованих CO_3^{3-} дефектів у попередньо відпалених (700°C) зразках в 9 разів перевищує інтенсивність дозиметричного сигналу вихідного (невідпаленого) (С)ГАП. Отже, термообробка при 700°C забезпечує найбільший дозиметричний відгук матеріалу, що відкриває нові можливості для створення високочутливого матеріалу для ЕПР-дозиметрії.

метричний відгук матеріалу, що відкриває нові можливості для створення високочутливого матеріалу для ЕПР-дозиметрії.

Application of the EPR Method to Identify Virtual Time Reversal

I.I. Geru

Institute of Chemistry of the Moldova State University, Chişinău, Moldova
iongeru11@gmail.com

By virtual time reversal, we mean a transformation in which the direction of time is reversed, but the natural flow of time (from the past through the present to the future) does not change. Although the concept of virtual time reversal is a product of imagination, virtual time reversal itself can be realized experimentally using the electron paramagnetic resonance (EPR) method. To do this, it is necessary to record the EPR spectrum in two different ways: with an increase in magnetic field (the spectrum 1 on the Fig. 1) and with a decrease in the magnetic field. The EPR spectra recorded by these two ways differ in phase by 180° . If the EPR spectrum recorded by the second way (together with the plane in which it is located in the computer monitor connected with EPR spectrometer) is rotated by 180° around the axis of magnetic fields, then this spectrum will coincide in shape with the spectrum recorded by the first method. This will take place in the presence of time-reversal symmetry. A similar coincidence was also obtained in [1] when the direction of the time axis was virtually reversed. The EPR spectra recorded by the two mentioned methods differ slightly in spectral position (Fig. 1). However, if two EPR spectra 1 and 2 are shifted in opposite directions along magnetic fields axis until their coincidence, then the shapes of both EPR spectra will coincide with great accuracy. The Hamiltonian of a spin system in a magnetic field is invariant under the time-reversal transformation. Therefore, the coincidence in shape of EPR spectra, registered during the natural passage of time and its virtual reversal, proves the existence of time-reversal symmetry.

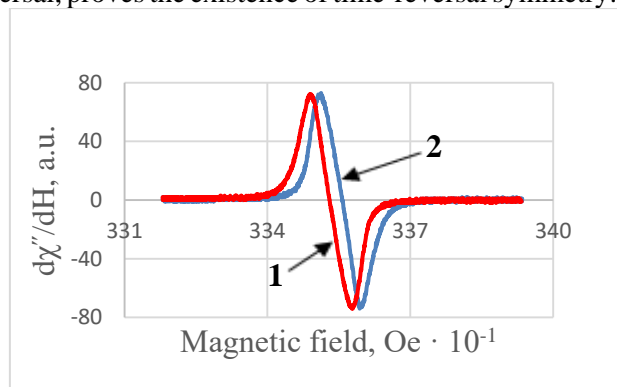


Fig. 1. EPR spectra of DPPH recorded at room temperature during the natural passage of time (1) and its virtual reversal (2).

In Figure 1, the shift of the EPR spectrum 2 relative to the EPR spectrum 1 is $\Delta H_{DPPH} = (0.80 \pm 0.04)$ Oe. The non-coincidence of spectra 1 and 2 is a consequence of the difference in the rates of increase and decrease of the magnetic field in the two methods of recording EPR spectra.

1. Ion I. Geru, Time-Reversal Symmetry: Seven Time-Reversal Operators for Spin Containing Systems, Springer Tracts in Modern Physics 281, Springer Nature Switzerland AG 2018, 362 pp.; <https://doi.org/10.1007/978-3-030-01210-6>

ЕПР-діагностика самоорганізації Мо(V)-вмісних систем

С.О. Сперкач, В.В. Трачевський

Технічний центр НАН України, Київ, Україна

Проведено системний аналіз масиву даних ЕПР молібдену (V), що знаходиться в конденсованих середовищах у формах, які відрізняються внаслідок відмінності реакційної здатності та складу компонентів: — природою донорного оточення (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P, As, C); — локальними координаційними числами (від 4 до 8); — симетрією поліедрів координаційної сфери (тетраедр, тригональна біпіраміда, тетрагональна піраміда, спотворений октаедр, тригональна призма, пентагональна біпіраміда, додекаедр); — характером зв'язування центральним атомом лігандів (моно-, бі-, 1,1'-; 1,2-; 1,3; 1,4-; 1,5-, три- і тетраденатних); — реагентами, що включають до хелатного циклу різні комбінації відзначених донорних атомів; — наявністю кратнов'язаних лігандів (=O, =N-R, =N-NR₂, =N, =P-R, =CR₂, =S, =Se, а також вперше кратнов'язаних хелатуючих); — природою структуровизначального атому функціональних груп реагентів (C, S, P, As, Sb та інші); — можливістю утворення гетеро(полі)ядерних кластерів (Nb, V, Cr, Cu, Ti, Co, Ni, Zn, Sn, Cd, Hg, Ga, Ge, Sc, B); — можливістю утворення різнолігандних сполук; — складом та природою зовнішньосферних комплексів; — характером міжлігандних внутрішньосферних взаємодій (водневий зв'язок, S...S, Se...Se, I...I, Br...Br, стекінг-ефект та інші нековалентні взаємодії). Крім ідентифікованих індивідуальних сполук, дані, які представлені діаграмами, характеризують розподіл Мо(V) між різними формами залежно від дії керуючих факторів: температура, рН, розчинник (змінюється діелектрична проникність, функціональна приналежність, функцієвизначальний атом, просторова організація), коли необхідно приймати до уваги асоціацію та сольватацію реагентів, послідовне входження до координаційної сфери донорних атомів реакційних центрів поліфункціональних сполук з різним зарядом, ізомеризацію та конформаційні стани молекул. Поряд з цим описано стан молібдену (V) у реакціях на поверхні, інтеркалювання, в гетерофазних матрицях (виявлено розмірний ефект), ізоморфного заміщення у подвійних фосфатах, коли через наявність нееквівалентних позицій лужних металів входження молібдену (VI) замість Ті(IV) супроводжується гомолітичним розривом зв'язку молібден-кисень з утворенням Мо(V) та О-. Інформаційно значимими для побудови адекватних моделей електронної будови відповідних комплексів та різноманітності процесів їх формування виявилися дані ЯМР ⁹⁵Mo, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁷O, ²⁹Si, ³¹P, ³³S, ⁵¹V, ⁹³Nb, ¹¹⁹Sn.

Спектри ЕПР нанокристалів ZnO:Mn, одержаних методом ультразвукового піролізу аерозолі

О.В. Коваленко, В.Ю. Воровський

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

Останнім часом розбавлені магнітні напівпровідники (PMH) привертають увагу дослідників, тому що ці матеріали мають унікальні електричні, п'єзоелектричні, оптичні та магнітні властивості. Вони можуть бути використані для створення багатофункціональних пристроїв в галузі мікроелектроніки, а також у спінтроніці [1, 2]. Робота цих пристроїв побудована на використанні в логічних елементах не тільки електричного потенціалу, але й орієнтації спінів електронів. Вони характеризуються великим обсягом збереженої інформації та високою швидкістю її обробки. Для отримання матеріалів PMH необхідно немагнітний напівпровідник легувати невеликою кількістю домішки перехідних металів, що приводить до появи в ньому феромагнітних властивостей (ФВ) при кімнатній температурі. Вперше ці властивості були теоретично передбачені у 2000 році [3] для оксиду Цинку легованого Манганом. Подальші експериментальні дослідження підтвердили наявність ФВ у цій сполуці [4], але в деяких випадках отримані результати були суперечливими [5, 6]. Останні дослідження показали важливу роль у виникненні ФВ в РМП дефектів кристалічної ґратки. Так в роботі [7] показано, що ФВ в нанокристалах (НК) ZnO:Mn обумовлені обмінною взаємодією між іонами Mn опосередковано через власні дефекти кристалічної ґратки. Також висловлено припущення, що для виникнення магнітного впорядкування необхідно досягти в НК відповідної структури дефектів [8, 9]. Яскравим підтвердженням ролі дефектів кристалічної ґратки в появі ФВ у РМН стали результати роботи [10], які показали, що механічне подрібнення в інертному середовищі зразків ZnO:Mn може перевести їх із парамагнітного в феромагнітний стан. Після такого механічного оброблення мікрочастинки перетворюються в НК з утворенням дефектного приповерхневого шару з великою кількістю кисневих вакансій (V_O). У відповідності до теоретичної моделі зв'язаних магнітних поляронів [11], це створює умови для взаємодії іонів Mn між собою, використовуючи V_O в якості посередника, що приводить до появи у зразках ZnO:Mn феромагнітного впорядкування при кімнатній температурі.

Нами було синтезовано НК ZnO:Mn, які мають відповідну дефектну структуру та прояв ФВ. Для цього було використано метод ультразвукового піролізу аерозолі (УПА) [12]. Особливі умови формування НК при такому синтезі обумовлюють наявність у них великої кількості дефектів та існування неоднорідної кристалічної структури у вигляді бездефектного ядра та дефектної оболонки [13].

Серед методів дослідження кристалічної структури РМН метод ЕПР має відповідні переваги завдяки великій роздільній здатності та чутливості. Це, в свою чергу, дає можливість отримати інформацію щодо локального оточення іону домішки, визначити вплив на цей стан деформаційних напружень, який приводить до зміни параметрів спектру ЕПР [13]. Метод ЕПР дозволяє виявляти наявність феромагнітних кластерів у зразках. В роботі [14] показано, що резонансна лінія спектру ЕПР в області низьких значень магнітного поля може бути наслідком наявності у зразку великої кількості дефектів акцепторного типу, які за рахунок обмінної взаємодії з домішковими іонами Mn^{2+} утворюють феромагнітні кластери. Використання температурної залежності положення ліній спектру ЕПР, їх ширини та інтегральної інтенсивності дає можливість отримати інформацію про умови формування феромагнітної фази, а також про кількість іонів домішки, які приймають участь у магнітній взаємодії [15].

В НК ZnO домішка Mn може розташуватись у вузлах кристалічної ґратки, замішуючи іони Zn^{2+} , що приводить до появи у спектрах ЕПР шести ліній надтонкої структури (НТС) іонів Mn^{2+} . Крім того, інша частина домішки може розташуватись між вузлами кристалічної ґратки та утворити кластери. Цей випадок приводить до появи на спектрах ЕПР широкої лінії поглинання, яка обумовлена дипольною взаємодією між іонами Mn^{2+} в кластерах. Саме тому метод ЕПР часто використовується для визначення положення іонів в кристалічній ґратці та для дослідження процесу легування ZnO домішкою Mn. [16].

Нами було досліджено спектри ЕПР в НК ZnO:Mn з концентрацією домішки марганцю 2, 4, та 8 ат.%. Зразки було синтезовано методом УПА за технологічними режимами, наведеними в роботі [12]. Спектри ЕПР зразків було досліджено на радіоспектрометрі RADIOPAN SE/X 2543. Розміри НК за даними рентгенодифракційного аналізу склали $d \cong 36$ нм. Зразки підлягали термічній обробці (ТО) на повітрі при $T = 850^\circ\text{C}$ протягом 1 год. (рис. 1).

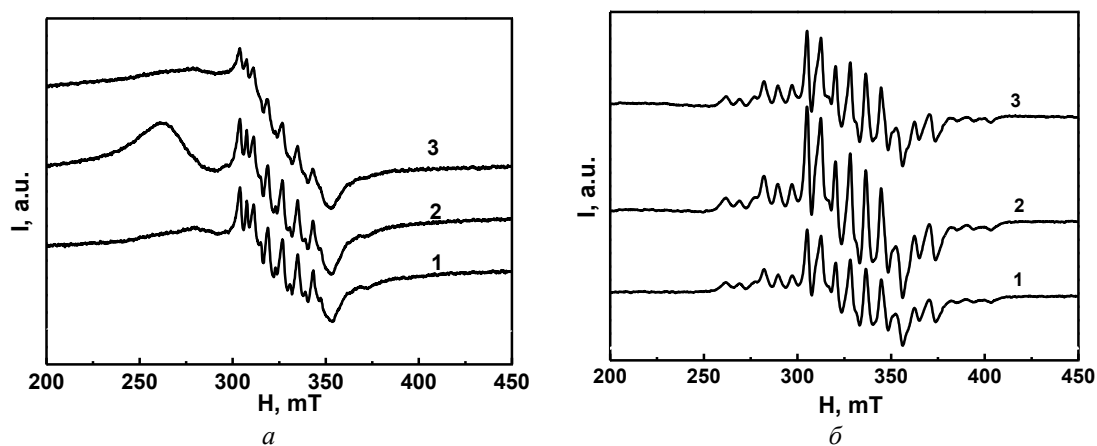


Рис. 1. Спектри ЕПР зразків НК ZnO:Mn до відпалу (а) та після відпалу (б), концентрація домішки Mn: 2 ат.% — (1), 4 ат.% — (2), 8 ат.% — (3).

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що спектри ЕПР НК ZnO:Mn до відпалу (Рис. 1, а) складаються з широкої фонові лінії поглинання, обумовленою диполь-дипольною взаємодією іонів марганцю та шести ліній НТС іонів Mn^{2+} , які ізовалентно заміщують іони Zn^{2+} в кристалічній ґратці ZnO. Збільшення концентрації домішки Mn приводить до збільшення інтенсивності фонові лінії та зменшення амплітуд ліній НТС, що пояснюється збільшенням кількості міжвузлових іонів Mn^{2+} та збільшенням їх диполь-дипольної взаємодії. Це може свідчити про те, що під час синтезу легування ZnO відбувається частково. Не всі іони Mn^{2+} , незважаючи на збільшення концентрації домішки, заміщують іони Zn^{2+} в кристалічній ґратці ZnO. Вони в більшій кількості розташовуються на поверхні НК, формуючи дефектну оболонку. Аналіз спектрів ЕПР синтезованих зразків дає підставу вважати, що в НК ZnO:Mn існує дефектний приповерхневий шар. Наявність у спектрі ЕПР зразка НК ZnO:Mn 2ат.% широкої фонові лінії поглинання також свідчить про те, що межа розчинності домішки Mn є меншою ніж 2 ат.%. ТО зразків приводить до збільшення інтенсивності ліній НТС іонів Mn^{2+} та практично до зникнення широкої фонові лінії поглинання (Рис. 1, б). Це може свідчити про те, що за рахунок термодифузії майже всі іони Mn^{2+} розмістилися в кристалічній ґратці ZnO. Кристалічна структура зразка після відпалу при $T = 850^\circ\text{C}$ не має значної кількості структурних дефектів. Приповерхневий шар зникає, кристалічна структура НК стає впорядкованою, а в спектрах ЕПР реєструються тільки лінії НТС іонів Mn^{2+} .

Ретельний аналіз спектра ЕПР НК ZnO:Mn 2 ат.% до та після ТО (рис. 2) підтверджує наявність неоднорідності кристалічної структури зразка. Цей висновок базується на тому, що у зразках до відпалу лінії НТС іонів Mn^{2+} є подвійними. Вони складаються з суперпозиції двох спектрів SI та SII. Зсув між спектрами складає $\Delta H = 3,9$ мТ. Спектр SI зумовлений іонами Mn^{2+} , які ізовалентно заміщують іони Zn^{2+} в вузлах кристалічної ґратки НК ZnO. Спектр SII пов'язаний з іонами Mn^{2+} , які можуть бути розташовані у деформованому приповерхневому шарі [17]. Ширина спектру SI дорівнює $\Delta H_1 = 39,52$ мТ, константа надтонкої взаємодії $A = 7,9$ мТ. Ширина спектру SII дорівнює $\Delta H_2 = 41,65$ мТ, константа $A = 8,3$ мТ. Після відпалу інтенсивність ліній НТС спектру ЕПР перерозподіляються на користь спектру SI. Спектр SII практично зникає, що свідчить про дифузю іонів Mn^{2+} з приповерхневого шару в об'єм НК ZnO та зникнення дефектної оболонки.

Додатково проводилась їх ТО у потоці суміші газів водню та азоту у співвідношенні $\text{H}_2/\text{N}_2 \cong 1/3$ за температури $T = 550^\circ\text{C}$. Для запобігання збільшення розмірів НК термічне оброблення було короткотерміновим, воно продовжувалося протягом 20 хв. При цьому охолодження зразків відбувалось у холодній зоні печі протягом 15 хв. у потоці газоподібного азоту.

При аналізі процедури перебудови дефектної оболонки НК ZnO:Mn з концентрацією марганця 2 ат.% було також досліджено зміни в спектрі ЕПР при ТО зразків на повітрі [18] за температурами $T = 550^\circ\text{C}$ та $T = 850^\circ\text{C}$ (рис. 3).

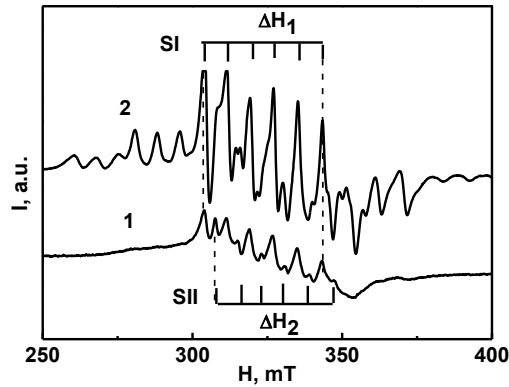


Рис. 2. Спектри ЕПР НК ZnO:Mn 2 ат.% до відпалу (1) та після відпалу (2).

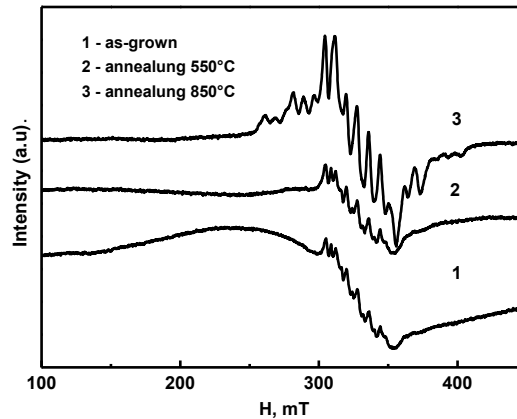


Рис. 3. Спектри ЕПР НК ZnO:Mn (2 ат.%): 1 — до відпалу на повітрі; 2 — після відпалу за $T = 550^\circ\text{C}$; 3 — після відпалу за $T = 850^\circ\text{C}$.

Показано, що у спектрі ЕПР зразка до відпалу (рис. 3) реєструється широка, безструктурна лінія, розташована в області низьких значень магнітного поля $H \cong 250$ мТ. Така лінія поглинання може бути лінією феромагнітного резонансу, обумовленого наявністю у зразку феромагнітної фази. На думку авторів роботи [17] ця фаза є ознакою наявності у зразках ФВ при кімнатній температурі. Після відпалу НК за $T = 550^\circ\text{C}$ та $T = 850^\circ\text{C}$ ця лінія поступово зникає внаслідок зменшення кількості власних дефектів.

Аналіз спектрів ЕПР до та після відпалу показав, що ТО зразків приводить до зменшення інтенсивності широкої фонові лінії та збільшення інтенсивності ліній НТС іонів Mn^{2+} (рис. 3). Це відбувається внаслідок зменшення кількості міжвузлових, домішкових іонів Mn^{2+} , які беруть участь в дипольній обмінній взаємодії. Деяка їх частина під час ТО, в наслідок термодифузії починає брати участь у легуванні НК ZnO, займаючи місця у вузлах кристалічної ґратки, що збільшує інтенсивність ліній НТС. Таким чином, показано, що процес легування домішкою Mn продовжується під час ТО, дефектність зразків зменшується. Розташування легувальної домішки іонів Mn^{2+} в об'ємі НК ZnO стає більш однорідним. Це, у свою чергу, обумовлює значне зменшення товщини дефектного приповерхневого шару. Довготерміновий відпал зразка призведе до його повного зникнення.

Експериментально було показано, що цей приповерхневий дефектний шар можливо відновити за допомогою модифікації поверхні НК, наприклад, шляхом відпалу у середовищі водню [19].

Спектр ЕПР зразка після ТО за $T = 550^\circ\text{C}$ в атмосфері з воднем, наведений на рис. 4. Цей зразок до цього відпалу підлягав короткотерміновому ТО на повітрі за $T = 850^\circ\text{C}$. Внаслідок ТО в атмосфері водню відбувається збільшення амплітуди фонові лінії поглинання спектру ЕПР у декілька разів. Це обумовлено значною зміною дефектного приповерхневого шару НК. При цьому ширина лінії спектру ЕПР зменшується від значення $\Delta H_1 = 39,52$ мТ до $\Delta H_2 = 29,10$ мТ. У напівпровіднику ZnO водень діє як мілкий донор (H^+), збільшуючи кількість вільних електронів у зоні провідності [20]. Дія водню визначається його високими реакційними властивостями. Він може утворювати кисневі вакансії (V_{O}), а також зв'язуватись із власними дефектами НК та з іонами легувальної домішки, утворюючи водневі комплекси [21]. Ці комплекси, як правило, мають неспарені спіни електронів та власний магнітний момент. Тому спектри ЕПР цих

зразків будуть мати додаткові вклади, обумовлені наявністю таких водневих комплексів, які збільшують інтенсивність фонові лінії.

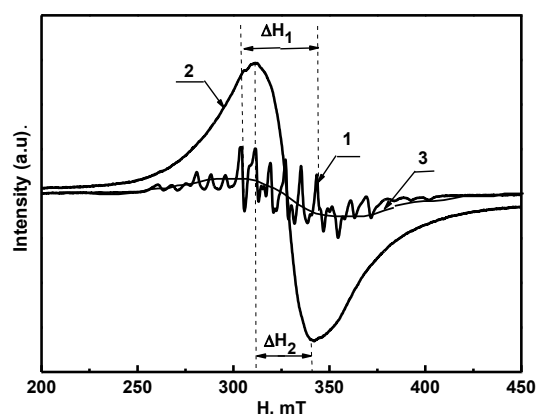


Рис. 4. Спектри ЕПР зразка НК ZnO:Mn (2 ат.%) : 1 — після відпалу за $T_6 = 850^\circ\text{C}$ (20 хв.) на повітрі; 2 — після подальшого відпалу у суміші газів водню та азоту у співвідношенні $\text{H}_2/\text{N}_2 \cong 0,3$, 3 — широка фонові лінія поглинання, обумовлена обмінною взаємодією домішкових іонів Mn^{2+} в складі спектру 1.

Таким чином, наведені результати по дослідженню спектрів ЕПР в НК ZnO:Mn дають уявлення щодо можливостей цього методу для аналізу процесів легування зразків, виявлення в них парамагнітних центрів в різному локальному оточенні, встановлення впливу різноманітних ТО, які формують ФВ.

1. I. Zutic, J. Fabian, S.C. Erwin, Bipolar spintronics: fundamentals and applications. *IBM J. Res. Dev.* – 2006 - Vol. 50, No. 1. – P. 121 – 139.
2. S.M. Pogoriliy, СМ. Ryabchenko, O.I. Tovstolitkin, Spintronica: osnovni javysha, tendenziya rozvitku. *Ukr phys. Journ Reviews* – 2010 - Vol. 6, No. 1. – P. 37 – 96.
3. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *J. Science -2000* - Vol. 287, - P. 1019–1022.
4. P. Sharma, A. Gupta, K. Rao, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *J. Nature Materials* - 2003- Vol. 2 - P. 673-677.
5. S. Kolesnik, B. Dabrowski. Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO. *J. Appl. Phys.* – 2004 - Vol. 96, No. 9. - P. 5376-5381.
6. T. C. Droubay, D J Keavney, T C Kaspar, et al. Correlated substitution in paramagnetic Mn^{2+} -doped ZnO epitaxial films. *J. Phys. Rev.* – 2009 - Vol. 79, 155203.
7. J. Mera, C. Córdoba, J. Doria, et al. Distinct magnetic response of nanograined $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. *J. Vacuum* – 2012 - Vol. 86, No. 10. - P. 1605 – 1612.
8. D. Rubi, J. Fontcuberta, A. Calleja, et al. Reversible ferromagnetic switching in ZnO:(Co, Mn) powders. *Phys. Rev.*- 2007 - Vol. 75, 155322
9. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, et al. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam. *Phys. Rev.*- 2009 - Vol. 79, 205206.
10. T. V. Manh, T. L. Phan, B. W. Lee, et al. Ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ Nanoparticles Prepared by Ball Milling. *IEEE Transactions on Magnetics* – 2015 - Vol. 51, issue 11, id. 2438064.
11. J.M.D Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic Oxides, *J. Nature Mater.* vol.4 (2005), pp. 173–179.
12. V. Yu. Vorovsky, A.V. Kovalenko, A. I. Kushneryov, O.V. Khmelenko. Preparation of zincoxide nanopowders doped with manganese which have ferromagnetic properties at room temperature, *J. Functional Materials* – 2018 - Vol. 25, No. 1. – P. 61 – 66.
13. O. V. Kovalenko, M. F. Bulaniy, V. Y. Vorovskiy, O.V. Hmelenko, Photoluminescence and EPR spectrum of ZnO:Mn nanocrystals, *J. Phys. Electr.*- 2018 -26, p. 69.
14. D. Toloman, A. Mesaros, A. Popa, et al. Evidence by EPR of ferromagnetic phase in Mn-doped ZnO nanoparticles annealed at different temperatures. *Journal of Alloys and Compounds* – 2013 -551, pp. 502–507.
15. A. Abdel-Galil, M.R. Balboul, A. Sharaf, Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors, *Phys. B* – 2015- 477, pp. 20–28.
16. S. Bhattacharyya, D. Zitoun, A. Gedanken, Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Investigation of Manganese Doping in ZnL ($L = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Nanocrystals. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* -2011- 3, pp. 541–549.1

17. H. Zhou, D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, B. K. Meyer, Magnetic resonance investigation of Mn^{2+} in ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, - 2003 - 94 - 3, p. 1.
18. O.V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, O.V. Khmelenko, The effect of heat treatment on the magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals obtained by ultrasonic aerosol pyrolysis. *J. Functional Materials*- 2020 – 27-4 , p. 687-694.
19. O.V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, O.V. Khmelenko, O.I. Kushnerov, Effect of short-term heat treatment in the hydrogen on magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals. *J. Physics and Chemistry of solid state – 2023 - 23 – 3*, pp. 650-655.
20. E.V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber, Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Phys. Rev. B* , -2009 - 79, 165210. p 1-13.
21. D.M. Hoffmann, A. Hofstaetter, F. Leiter et., al., Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide *J. Phys. Rev. Lett.*, -2002- 88 (4), 045504-1

Тези стендових доповідей

Тези доповідей публікуються за оригіналами, наданими авторами

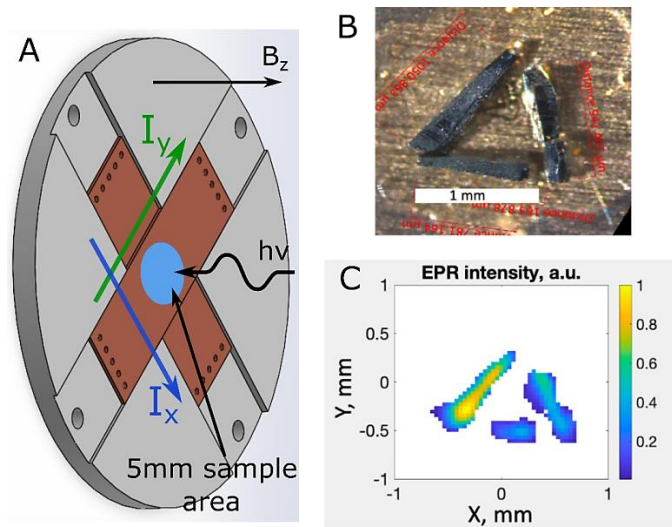
C-1

Ultra-High-Field EPR Imaging

O. Laguta

Brno University of Technology, Central European Institute of Technology, Brno, Czech Republic

EPR imaging at high magnetic fields and microwave frequencies has the potential to advance materials science, solid-state physics, and quantum technologies. Enhanced sensitivity, due to the Boltzmann distribution factor, will permit 3D visualization of paramagnetic impurities and reading/writing of spin qubit states individually. Spectral-spatial imaging, in combination with resolved g-factor anisotropy, will provide valuable insight into the nature of paramagnetic centers. In this study, we present a proof-of-concept imaging of a Lithium Phthalocyanine crystals assembly performed at 100 GHz/3.5 T and room temperature using a home-built spectrometer [1, 2]. A non-resonant sample holder [3] allowed for a very simple gradient coil design, utilizing two crossed flat copper wires. Because of the low resistance of these wires, high electric currents can be applied. With 20 A per channel (limited by the available power supply), we created gradients up to 0.3 T/m, resulting in a spatial resolution of 0.1 mm.



A — sketch of the sample holder; B — test triangle composed of three LiPc crystals; C — reconstructed image using a modified fast backprojection-based algorithm [4].

1. Laguta et al., *APL*, **120**: 120502 (2022).
2. Šedivý et al., *JMR*, **355**: 107556 (2023).
3. Sojka et al., *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **71**: 8002812 (2022).
4. Komarov, Hirata, *JMR*, **281**: 44 (2017).

Імпульсні методи ЕПР та їх застосування у твердих тілах

Д.В. Савченко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

Невдовзі після відкриття методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) Ервін Хан у 1950 р. вразив наукову спільноту відкриттям ядерної спінової луни [1], що дало величезний поштовх спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Потім у 1956 р. Дж. Феєр [2] запропонував реєструвати переходи між ядерними спіновими підрівнями (ЯМР) по їх впливу на сигнал ЕПР, так було відкрито явище подвійного електронно-ядерного резонансу (ПЕЯР). А вже у 1958 р. Річард Блюм [3] звітував про перше спостереження електронної спінової луни (ЕСЛ), що стало початком імпульсної спектроскопії ЕПР.

На основі відкриття ЕСЛ у 1965 р. Вільямом Мімсом [4] було вперше повідомлено про метод імпульсного ПЕЯР (ПЕЯР) та імпульсну послідовність для його спостереження. Згодом у 1974 р. Е. Рой Девіс [5] розробив ще одну імпульсну послідовність для детектування ПЕЯР.

Методологія електронної спінової перехідної нутації (ЕСПН) спочатку була розвинена у ЯМР/ЯКР спектроскопії ще у 1950-х рр. [6, 7], та тільки згодом, на початку 1980-х рр., з'явилась у спектроскопії ЕПР [8, 9]. І лише у 1990 р. нутаційні методи були представлені як методи імпульсної спектроскопії ЕПР у роботах І. Ісоя [10] та А. Швайгера [11]. А у 2006 р. А. Тиришкіним та ін. [12] було розроблено вдосконалену послідовність для детектування ПЕЯР у послідовності Девіса — так звану модифіковану послідовність Девіса: при вимірюванні спектрів ПЕЯР та потрійного ПЕЯР для покращення чутливості та ядерної спінової релаксації було застосовано додатковий радіочастотний (РЧ) імпульс після детектування луни.

У імпульсному ЕПР можна вимірювати амплітуду сигналу ЕСЛ (або FID) як функцію:

- поля (експеримент з луна/FID-детектованого ЕПР), отримуючи в результаті спектр ЕПР;
- затримки між імпульсами (експеримент з інверсії-відновлення, ESEEM — модуляція спаду сигналу електронної спінової луни), отримуючи в результаті часи спінової релаксації та/або ядерний спектр;
- радіочастоти (ПЕЯР), отримуючи в результаті ядерний спектр.

Типові послідовності, які застосовуються у методах імпульсного ЕПР, та відповідну поведінку намагнічування спінових пакетів під дією НВЧ-імпульсів зображено на рис. 1.

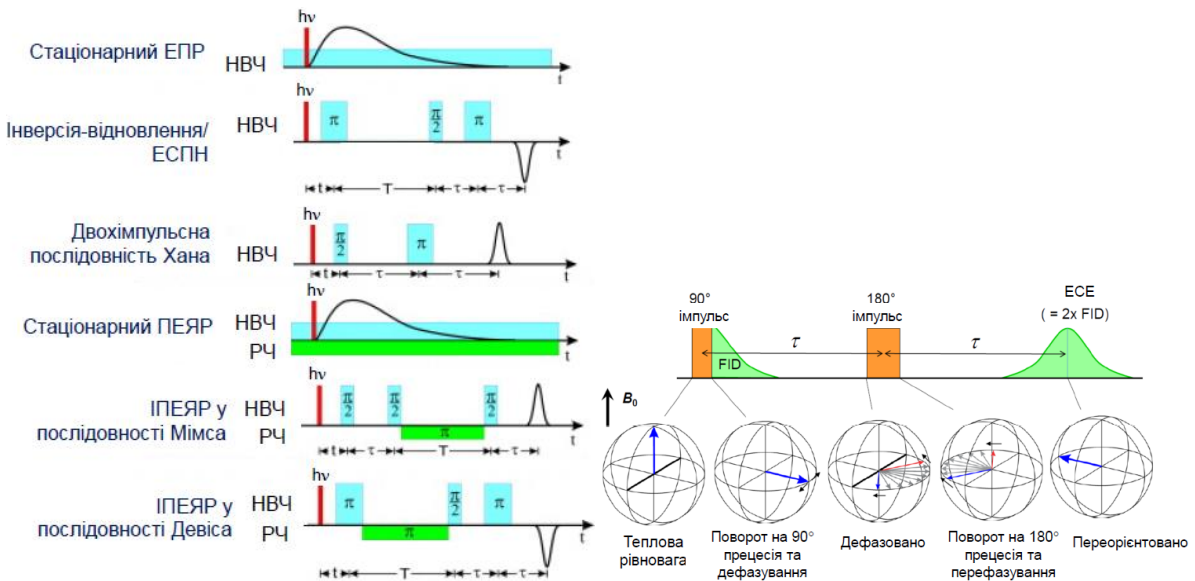


Рис. 1. Послідовності для спостереження імпульсного ЕПР (зліва) векторна модель формування сигналів FID та ЕСЛ у обертальній системі координат та намагнічування спінових пакетів під дією НВЧ імпульсів (справа).

Спінова луна — спонтанне виникнення сигналів ядерного магнітного резонансу (ЯМР) або електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) через деякий час після подачі на зразок імпульсів радіочастотного або мікрохвильового (НВЧ) поля.

Опис явища електронної спінової луни базується на концепції неоднорідно розширеної резонансної лінії, яка складається з однорідних спінових пакетів. Форма однорідно розширеної лінії визначається часом релаксації, тому ця лінія має так звану форму лінії Лоренца. Сигнал магнітного резонансу однорідно розширеної лінії є сумою великої кількості ліній, кожна з яких характеризується однаковою Ларморовою частотою та шириною лінії. Сигнал магнітного резонансу неоднорідно розширеної лінії є сумою великої кількості однорідно розширених ліній, кожна з яких зміщена по частоті відносно одна одної. Неоднорідно розширена лінія зазвичай описується Гауссовою формою лінії. Ця неоднорідна ширина лінії в основному спричинена ефектом локальної неоднорідності магнітного поля в зразку, що призводить до великої кількості спінових пакетів, що характеризуються різними Ларморовими частотами.

Сигнал, який реєструється в імпульсному ЕПР, є величиною поперечної намагніченості в обертальній системі координат. Коли рівномірно розширена лінія ЕПР збуджується імпульсом $\pi/2$, намагніченість спінового пакета, яка спочатку була напрямлена вздовж осі z , перевертається в площину xy (поперечна площина) і створює сигнал у імпульсному ЕПР. Через взаємодію електронних спінів з навколишнім середовищем намагніченість у площині xy спадає і повертається до положення рівноваги вздовж осі z . В результаті релаксації величина поперечної намагніченості після імпульсу $\pi/2$ спадає зі швидкістю, пропорційною ширині лінії сигналу стаціонарного ЕПР у частотній області (T_2), цей сигнал відомий як спад вільної індукції (FID).

Дефазування поперечної намагніченості, що виникає після імпульсу $\pi/2$, може бути інвертовано за допомогою імпульсу π . За допомогою π -імпульсу поперечна намагніченість різних спінових пакетів повертається на 180° , в результаті маємо дзеркальне відображення «віяла» спінових пакетів до π -імпульсу. Еволюція спінових пакетів призведе до перехідного перефокусування намагніченості, коли час еволюції до і після π -імпульсу однаковий. Це явище називається електронною спіною луною (ЕСЛ), інтенсивність якого пропорційна поздовжній намагніченості перед застосуванням першого імпульсу.

Одним із найпростіших експериментів з ЕСЛ є луною-детектований ЕПР (ЕД ЕПР), який полягає у виявленні інтенсивності сигналу ЕСЛ як функції магнітного поля, яке розгортається, як у стаціонарному ЕПР. Залежність інтенсивності ЕСЛ від магнітного поля дає спектр, дуже схожий на спектр поглинання стаціонарного ЕПР і є більш чутливим, ніж стандартний стаціонарний ЕПР. Перевагами ЕД ЕПР над стаціонарним ЕПР є: відсутність модуляції магнітного поля, відсутність НВЧ опромінення під час детектування сигналу, і те, що вимірний ЕПР відгук є пропорційним до величини вектору намагнічування в момент збудження НВЧ.

Нещодавно у [13] було застосовано переваги ЕД ЕПР над стаціонарним ЕПР для отримання точних параметрів спінового Гамільтоніана для домішки Mn^{2+} у кристалах $Zn_{1-x}Mn_xSe:Fe^{2+}, Cr^{2+}$.

Вплив π -імпульсу на парамагнітну систему в тепловій рівновазі полягає в зміні намагніченості, яка релаксує до початкового положення зі сталою часу T_1 . Сталу часу можна безпосередньо отримати, якщо поздовжню намагніченість досліджувати під час цього процесу релаксації, через двоімпульсну послідовність лун Хана. Цей експеримент для вимірювання часу спінової релаксації T_1 називається інверсія-відновлення. При фіксованому магнітному полі перший π -імпульс інвертує намагніченість, для детектування величини намагніченості використовується первинна луна за різних значень часу затримки T між першим π -імпульсом і наступним $\pi/2$ -імпульсом. Експоненційне відновлення намагніченості після інверсії (відновлення інверсії) записується як функція T : $M = M_0 [2 - \exp(-T/T_1)]$.

Цей метод було застосовано для дослідження температурних залежностей часу релаксації T_1 домішки Mn^{2+} у $Cd_{1-x}Mn_xTe$ кристалах.

Іншим способом вимірювання (тривалішого) часу релаксації T_1 є повторення послідовності двоімпульсної луни-сигналу Хана з різними швидкостями, тобто вимірювання інтенсивності луни-сигналу в залежності від частоти повторення імпульсної послідовності (shot repetition time). Після формування ЕСЛ поперечна намагніченість знову дефокусується і повертається до рівноваги вздовж осі z зі сталою часу T_1 . Якщо послідовність повторюється занадто швидко, намагніченість не встигає повернутися до рівноваги, і інтенсивність ЕСЛ стає меншою.

Із застосуванням такої методики було отримано температурну залежність часу релаксації T_1 для донорів азоту у монокристалах SiC у [15].

Отже, перший імпульс $\pi/2$ повертає спіновий пакет у поперечну орієнтацію в площині xy . Через деякий час (τ) спінові пакети дефазуються відповідно до свого локального оточення (і відповідної резонансної частоти). Якщо застосувати потім π -імпульс, то він перегорне спінові пакети на 180° навколо осі x . Спінові пакети знову лежатимуть у площині xy , але оскільки напрямок і швидкість дефазування окремих спінів залишаються незмінними, після подальшої затримки часу τ спінові пакети повторно фазуються вздовж осі z , викликаючи сигнал ЕСЛ. Експоненціальний спад інтенсивності сигнал ЕСЛ з часом при збільшенні τ описуватиметься як: Інтенсивність ехо $\propto \exp(-2\tau/T_M)$ де T_M — час фазової пам'яті (час дефазування), є сталою спаду. Багато процесів роблять внесок до T_M , такі як T_2 (спін-спінова релаксація), яка також спектральна, спінова та миттєва дифузія.

Для дослідження методом електронної спінової перехідної нутації (ЕСПН) використовувався так званий «непрямий метод» детектування поздовжнього намагнічування. Після «нутаційного» НВЧ імпульсу π змінної тривалості t_1 вводиться час затримки $T \gg t_1$, під час якого електронна когерентність повністю спадає. Потім зміна у поляризації (різниця між заселеністю двох рівнів), викликана «нутаційним» імпульсом, детектується двоімпульсною луною Хана. За допомогою Фур'є-перетвору спаду цього сигналу луни отримаємо частотний спектр, де спостерігатиметься сигнал ЕСПН, частота якого, залежатиме від S та MS даного парамагнітного центра.

За допомогою метода ЕСПН у [15] було визначено спіновий стан N_x центру як $S = 1$ у монокристалах SiC 4H-політипу, що довело теоретичну модель для цього центру як віддаленої спіновозв'язаної пари донорів азоту.

ПЕЯР (подвійний електронний ядерний резонанс) — це метод подвійного резонансу, який поєднує високу роздільну здатність і ядерну селективність експерименту ЯМР із чутливістю експерименту з ЕПР. Експеримент з ПЕЯР виконується шляхом моніторингу інтенсивності сигналу ЕПР під час розгортки РЧ (радіочастотного) сигналу для керування переходами ЯМР. У ПЕЯР записується спектр, який демонструє резонанси від усіх магнітно-активних ядер (ядерних спінів), які мають надтонкий/супернадтонкий зв'язок із парамагнітним центром (електронний спін(и)). Положення цих резонансів може сильно змінюватися в залежності від характеру їх взаємодії з парамагнітним центром.

За допомогою методу стаціонарного ПЕЯР можна досліджувати надтонку/супернадтонку взаємодію (НТВ/СНТВ) парамагнітного з власним та оточуючими ядрами з константою НТВ/СНТВ ≥ 1 МГц, в той час як ШЕЯР у послідовності Мімса дозволяє дослідити ці константи у діапазоні від 0.1 МГц до 6 МГц. В той же час однією з переваг ШЕЯР у послідовності Девіса є краща роздільна здатність та менший вплив фонові лінії на спектр.

Послідовність Мімса заснована на стимульованій послідовності ЕСЕ, в якій є три НВЧ імпульси $\pi/2$, причому перші два (підготовчі імпульси) розділені часом затримки τ . За цим слідує період змішування, а потім третій мікрохвильовий імпульс $\pi/2$ генерує (стимулює) ЕСЛ, що спостерігається протягом періоду детектування. Щоб перетворити цю трійпульсну послідовність ЕСЕ в послідовність ПЕЯР, під час періоду змішування застосовується РЧ-імпульс, який викликає передачу поляризації між електронними та ядерними переходами.

У послідовності Девіса прикладається початковий НВЧ π -імпульс, який інвертує намагніченість, за яким слідує період змішування, під час якого застосовується радіочастотний імпульс і відбуваються переходи ПЕЯР. Вони спостерігаються шляхом застосування первинної послідовності ЕСЛ, імпульсу $\pi/2$, за яким слідує час затримки τ , під час якого відбувається дефазування, після чого йде другий імпульс π і час затримки τ , протягом якого відбувається рефазування із спостереженням ЕСЛ.

Для того, щоб спінова система повністю відновила до теплової рівноваги перед повторенням експерименту (наприклад для усереднення сигналу), традиційна імпульсна послідовність Девіса потребує тривалого часу відновлення t_e : $T_{1n}, T_{1x} \gg t_e \gg T_{1e}$, де T_{1n} — час ядерної спінової релаксації; T_{1x} — час крос-релаксації; T_{1e} — час електронної спінової релаксації. У модифікованій послідовності Девіса додатковий РЧ-імпульс, прикладений після детектування, допомагає системі відновитись до теплової рівноваги у значно коротший час, обмежений лише часом T_{1e} .

Переваги застосування модифікованій послідовності Девіса для ШЕЯР були використані у [16] для визначення констант НТВ донорів азоту у монокристалах SiC 15R-політипу, а також для визначення констант СНТВ донорів азоту з оточуючими ядрами у монокристалах SiC 4H-політипу у [17].

На відміну від спектрометра для реєстрації ЕПР у стаціонарному режимі, спектрометр імпульсного ЕПР має такі основні додаткові компоненти як: високопотужний підсилювач НВЧ на

ЛБХ, формувач НВЧ-імпульсів, цифровий перетворювач. Також удосконалено НВЧ міст та змінено конструкцію резонатору. У спектрометрі імпульсного ЕПР імпульси НВЧ створюються у блоці формування НВЧ-імпульсів, де потужність НВЧ розділяється на кілька каналів, що дозволяє незалежно настроювати потужність, фазу та синхронізацію НВЧ-імпульсів. Далі на виході з блоку формування НВЧ-імпульсів потужність з усіх каналів поєднується. Потім потужність НВЧ-збудження підсилюється підсилювачем. Після цього високоточний атенюатор настроює потужність НВЧ імпульсу. НВЧ-імпульси входять до резонатору через циркулятор. Треба зазначити, що для імпульсного ЕПР не потрібний критичний зв'язок резонатору, оскільки збудження та детектування відокремлені за часом. Оскільки відбита НВЧ-потужність, що лежить у межах від десятків до сотень Ватт, може зруйнувати чутливий приймаючий підсилювач, він захищений за допомогою перемикача. Під час детектування захищаючий перемикач відкрито. Сигнал підсилюється приймаючим НВЧ-підсилювачем, і далі подається до змішувача, де генерується відеосигнал на різницевій частоті між опорною НВЧ та НВЧ сигналу. Відеосигнал проходить скрізь фільтр низьких частот, підсилюється та детектується швидкодіючим цифровим перетворювачем. При детектуванні ШПЕЯР РЧ-імпульси створюються джерелом РЧ та формувачем РЧ-імпульсів, а потім через підсилювач надходять до РЧ-котушок, розташованих у магніті.

У центрі колективного користування науковим обладнанням «ЕПР спектроскопія» НАН України (Технічний центр НАН України) функціонує сучасний спектрометр ЕПР світового рівня ELEXSYS E580 FT/CW від фірми Bruker, який дозволяє проводити вимірювання часів спінової релаксації, спектрів ЕД ЕПР, ЕСПН, ESEEM.

1. Hahn E. L. Spin Echoes. *Physics Today*. 1950. Vol. 3, no. 12. P. 21.
2. Feher G. *Physical Review*. 1956. Vol. 103, no. 3. P. 834–835.
3. Blume R. J. *Physical Review*. 1958. Vol. 109, no. 6. P. 1867–1873.
4. Mims W. B. Pulsed ENDOR experiments. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1965. Vol. 283, no. 1395. P. 452–457.
5. Davies E. R. *Physics Letters A*. 1974. Vol. 47, no. 1. P. 1–2.
6. Torrey H. C. *Physical Review*. 1949. Vol. 76, no. 8. P. 1059–1068.
7. Solomon I. Rotary Spin Echoes. *Physical Review Letters*. 1959. Vol. 2, no. 7. P. 301–302.
8. Kim S. S., Weissman S. I. *Reviews of Chemical Intermediates*. 1979. Vol. 3, no. 1-2. P. 107–120.
9. R. Furrer et al. *Chemical Physics Letters*. 1980. Vol. 75, no. 2. P. 332–339.
10. J. Isoya et al. *Physical Review B*. 1990. Vol. 41, no. 7. P. 3905–3913.
11. Astashkin A. V., Schweiger A. *Chemical Physics Letters*. 1990. Vol. 174, no. 6. P. 595–602.
12. A. M. Tyryshkin et al. *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 124, no. 23. P. 234508.
13. D. V. Savchenko et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2024. Vol. 27, no. 02. P. 151–156.
14. D. Savchenko et al. *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 119, no. 13. P. 135706.
15. D. V. Savchenko et al. *Materials Science Forum*. 2009. Vol. 615-617. P. 343–346.
16. D. Savchenko et al. *Physica Status Solidi B*. 2014. Vol. 252, no. 3. P. 566–572.
17. D. V. Savchenko et al. *Materials Science Forum*. 2013. Vol. 740-742. P. 439–442.

Advanced Polymer Composites: Development, Magnetic Resonance and Tribological Properties

A.A. Konchits¹, B.D. Shanina¹, S.V. Krasnovyd², A.-M. V. Tomina¹

¹*V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Dniprovsk State Technical University, Kamianske, Ukraine*

According to the literature, today's most rapidly developing branches of science are medical and biological research, information technologies, and new materials. The latter development in the rocket space, aviation, and machine-building spheres is largely related to the development of high-strength composites.

Aromatic polyamides of the Phenylon (Nomex® by Dupont) or Kevlar® type belong to the class of 'superplastics' and are the basis for creating heat-resistant and high-strength materials for various purposes. This brief review presents the results of the preparation of composites based on aramids with diverse fillers, mainly nanocarbon, and studies of their magnetic and tribological properties. An important component of improving composite preparation technology has been the characterization of fillers and composites using the electron magnetic resonance (EMR) method. Among them, it allows us to determine the uniformity of distribution of fillers, the properties of the electronic states of polymer matrices and fillers, the mechanisms of their interaction, and their influence on actual tribological characteristics.

In the course of the work, the electronic properties of powdered micro- and nanostructured fillers were determined, namely: C60 fullerenes, fullerene soot, and carbon black; ultrafine diamonds; carbon fibers (CF), including metalized ones with Ni and Cu; multi-walled carbon nanotubes; graphite and thermally expanded graphite; shungite; magnetite nanoparticles (Fe₃O₄); microparticles of Ni, Cu, Ti metals, bronze and superhard carbide alloys WC/TiC.

It has been established that the dynamics of EPR signals of many nanocarbon materials and their polymer composites are due to the interaction of paramagnetic defects and free electrons with molecular oxygen adsorbed on the surface or in the pores of the samples. Oxygen broadens the EPR line due to dipole-dipole interaction (Fig. 1), and in some nanostructures, it transforms defects into a non-paramagnetic state.

When developing composites based on Phenylon-C2 with carbon fibers as filler, a correlation was found between the mechanical and EPR characteristics of the fibers. EPR data shows Toray-800 S fibers (Japan) have the perfect structure.

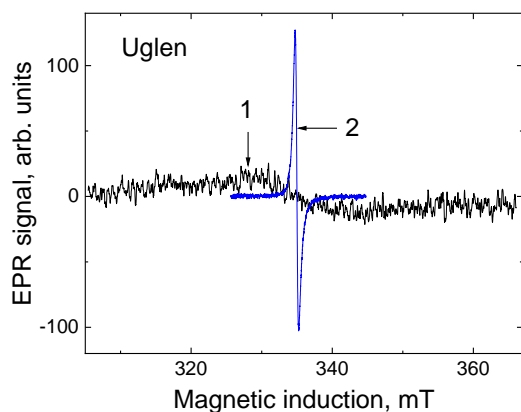


Fig. 1. EPR spectrum of the CF Uglen. 1 — sample in the air; 2 — pumped out.

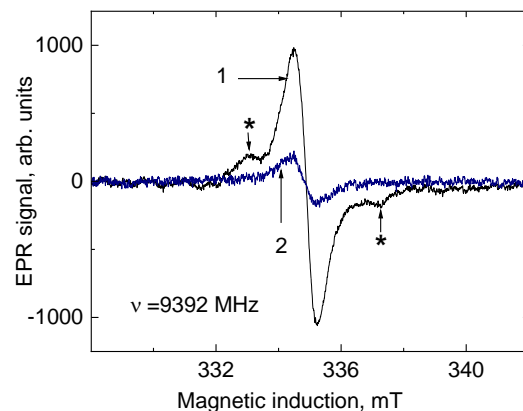


Fig. 2. EPR spectra of CF Terlon (1) and composite BCP-7+10 wt.% Terlon. Nitrogen-induced radicals are marked with asterisks.

Terlon is a structural analog of Kevlar® but contains 10–15% diamine monomers, which can reduce its functional properties. The effect of diamines is evident in the EPR spectrum in Fig. 2, which shows the presence of nitrogen radicals.

It was established that the effect of the orientation of micrographite particles in an external magnetic field that we discovered is induced by the strong diamagnetism of graphite. In many nanostructures, such as carbon fibers, thermally expanded graphite (TEG), *etc.*, the effect of strong non-resonant

microwave absorption due to both their conductive properties and the manifestation of interference phenomena in TEG samples has been revealed. In polymer composites with CFs and TEG fillers, this allows to realization of the electromagnetic shielding function.

TABLE 1. Tribological properties of composites in comparison with the original polymers.

Polymer	Phenilone C-1, C-2 (Nomex®)						BCP-7		
Filler	C60	C60 soot	Graph., TEG	CFs	CFs+ Cu	CFs+ Graph.	Bronze	CFs	Terlon (Kevlar®)
Friction drop ↓	2.2	2.55	5–7	2.8–3	2.2–4	2.8–4	2.63	2.5	1.84
↑Wear resistance	8	12	-	10-24	40	22-32	27	19-80	17.6

Finally, new technological schemes for nanocomposite synthesis with specified thermophysical, mechanical, and magnetic properties were developed [1]. Hybrid composites of the second and third generations have been created which are superior to known domestic and foreign analogs (See Table 1 below).

1. Konchits A., Yeriomina Y., Tomina A.-M., Lysenko O., Krasnovyd S., Morozov O., Advanced Polymer Composites for Use on the Earth and in Space. In: Nanotechnology in Space (Eds: M. Terranova, E. Tamburri) (2021), P. 71–119.

Radiospectroscopy of Impurities and Inclusions in Synthetic Diamonds

V. Bratus¹, B. Shanina¹, I. Vorona¹, V. Golub², V. Lysakovskiy³, S. Ivakhnenko³, G. Kakazei⁴

¹*V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Magnetism N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

³*V.M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

⁴*Institute of Physics for Advanced Materials, Nanotechnology and Photonics, University of Porto, Porto, Portugal*

Diamonds have been the subject of a considerable amount of scientific investigations, as they possess unique physical properties that enable a broad range of applications. As a wide-bandgap semiconductor, diamond has tremendous potential as a material for both active and passive devices. Its properties potentially enable devices that are beyond the scope of current systems in terms of operating frequency, power handling capacity, operating voltage, and operating environment.

Synthetic diamonds have similar properties to natural ones making them indispensable in a variety of industrial applications and enabling step changes in process and end-product performance that are applicable to a wide array of industries including optics, quantum computation, semiconductors, and sensors. In order to achieve diamond synthesis in the laboratory, high pressure and high temperature (HPHT) conditions are needed. In addition to them, the production of synthetic diamond requires the introduction of ferromagnetic solvent-catalysts into the reaction mixture with the result that relatively large amounts of the metal remain as impurities and agglomerates into nanoclusters and microinclusions in the finished product. For this reason, the overwhelming majority of synthetic diamonds are ferromagnetic.

Therefore, along with structural defects, the ferromagnetic inclusions hold significance in understanding the HPHT-diamonds attributes. This presentation is focused on the electron paramagnetic resonance (EPR) and ferromagnetic resonance (FMR) properties of domestic HPHT-diamonds.

Diamond single crystals were mainly grown in solution-melt systems based on Fe–Co doped with Ti, Zr and Mg or Fe–Ni catalysts. This makes it possible to obtain type Ib and IIa diamond single crystals 5–15 carats in size with a controlled defect-impurity composition and growth rates. EPR and FMR measurements were performed in the X-band at temperatures 77 K and 300 K.

Multifarious magnetic resonance spectra have been registered depending on type of metal catalysts and dopants.

In Fig. 1, typical spectra and their angular dependences are shown when registered at the orientation of an external magnetic field \mathbf{H} in the (001) plane of the diamond sample. It is obvious, that there are at least two distinct lines in low magnetic field belonging to FMR.

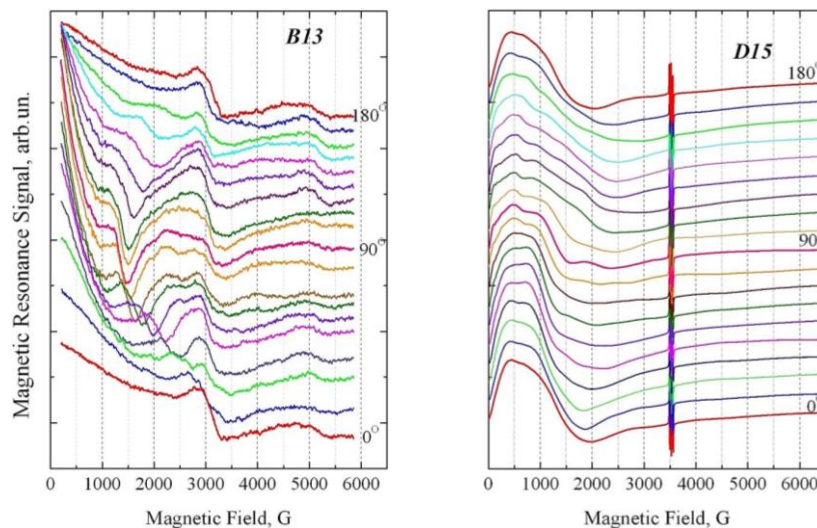


Fig. 1. Angular dependences of the magnetic resonance absorption spectra of boron doped *B13* and undoped *D15* synthetic diamond samples. The external magnetic field \mathbf{H} is oriented in the (001) plane of the diamond crystals, an angle marked 0° corresponds to [001] direction. Narrow lines of the sample *D15* in the range of 3550 G belong to the EPR spectrum of nitrogen impurity.

The experimental spectra were simulated by a set of Lorentzian functions to find the angular dependence of the resonance fields for each signal and sample.

The theory developed for orientation of the magnetic moment of inclusions in the external magnetic field has allowed finding true line shape of the FMR signal, to obtain the magnetic characteristics of inclusions and to estimate ability of Fe, Co, and Ni to agglomerate in diamond crystals.

Comparison of the position and width of the EPR lines in the spectra of nitrogen impurity in HPHT crystals with a low and high content of ferromagnetic inclusions made it possible to determine their influence on local magnetic fields in synthetic diamond.

Support by the Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Magnetics Society (Project No. 9918 'Magnetism for Ukraine 2022') is greatly appreciated.

Застосування спектроскопії ЕПР для дослідження властивостей гетерометалічних координаційних сполук

В.Г. Маханькова

*Навчально-науковий інститут високих технологій
Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна*

Методи ЕПР-спектроскопії дозволяють не тільки досліджувати властивості координаційних сполук та їх поведінку у розчинах, але і є потужним інструментом у вивченні процесів утворення комплексів, який дозволяє прослідкувати перетворення парамагнітних часток. Зокрема, за наявності або відсутності характерних паттернів сигналів можна робити припущення про процеси відновлення та окиснення різних форм Мангану, Ванадію або Молібдену. Параметри надтонкого розщеплення анізотропних спектрів Купруму допомагають визначити координаційне оточення центрального атома, а вивчення тонкої структури спектрів дозволяє робити висновки про існування димерних форм. Так, було показано, що чотириядерний аніон сполуки $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Dea})_2][\text{CoCu}(\text{Dea})_2(\text{H}_2\text{Dea})(\text{NCS})_2](\text{NCS})_2$ не дисоціює і зберігається у розчині.

Наявність у одній сполуці двох різних за природою парамагнітних частинок зазвичай приводить до накладання сигналів при використанні X - та Q -діапазонів. Тому було проведено дослідження сполуки $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{succ})_2\text{Cl}_2]$ із використанням частот до 413 ГГц, що дозволило розділити сигнали та одержати додаткові дані для моделювання магнітних властивостей комплексу, а також визначити знак параметра D . Параметри спектру від димеру Мангану(II) були знайдені одночасним моделюванням всіх резонансів триплетного стану, що спостерігались при частотах 52–413 ГГц за однакової температури, з побудовою двовимірної карти в координатах «частота–поле».

Для вивчення окиснювально-відновних процесів, що відбуваються при синтезі гібридних сполук на основі Купруму та Ванадію, було проведено *ex situ* ЕПР-спектроскопічне дослідження реакційних сумішей $\text{Cu-en-V}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ протягом розчинення металу та після завершення взаємодії. Було показано, що ключовою стадією є відновлення $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$, у розчині присутні дві комплексні форми Cu(II) , а під час кристалізації продукту відбувається зворотнє окиснення $\text{V(IV)} \rightarrow \text{V(V)}$.

Дослідження проводились на хімічному факультеті Вроцлавського університету (Польща) спільно з проф. Julia Jezierska та у Національній лабораторії сильних магнітних полів (Флорида, США) спільно з Andrew Ozarowski.

Application of Electron Spin Resonance for the Investigation of Magnetic Nanostructures

V.O. Golub

Institute of Magnetism, N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The first experimental observation of electron spin resonance in ferromagnetically ordered materials (ferromagnetic resonance; FMR) was made by Griffiths in 1946 who measured the modification of the quality factor of a microwave cavity with ferromagnetic material electroplated on one wall. The theoretical interpretation of this resonance phenomenon was given by Kittel in 1947. Since then a huge amount of work has been published describing FMR in different geometries and for different classes of materials. Quantitative information on the gyromagnetic ratio, magnetic anisotropy (up to sixth order) and relaxation channels of the magnetization in bulk materials has been obtained. The description of FMR at microwave frequencies is quite similar to nuclear and electron spin resonance, but in FMR the local magnetic field can be shifted to several kOe from the value of the external field. FMR can be considered as a classical, well-established technique with a solid theoretical base for the interpretation of experimental spectra. The dramatic growth of the FMR investigations was started with the request on new magnetic nanostructures for spintronic and magnonic applications.

Here the results of FMR technique application for the investigation of ultrathin films, nanostructures and heterogeneous materials carried out in the Institute of magnetism for the last decade will be demonstrated. The examples how to extract essential parameters describing the magnetic properties of magnetic materials (magnetic anisotropy, magnetic moment, Curie temperature, magnetoelastic coupling coefficients, damping parameters, intralayer and interlayer exchange coupling, *etc.*) will be presented.

Лігандостабілізовані Au-кластери

Віктор Кислюк¹, Володимир Трачевський²¹Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна²Технічний центр НАН України, Київ, Україна

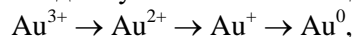
viktor.kislyuk@gmail.com; trachev@imp.kiev.ua

Нанокластери металів мають широке застосування в різних галузях таких як біологія (елементи біосенсорів), медицина (ліки для зменшення симптомів при гіпертермії, для збільшення контрасту магнеторезонансної томографії — МРТ), хімія (оброблення стічних вод) а також в напівпровідниковій технології (магнітні носії інформації, сонячні елементи та ін.). Наночастинки на основі золота мають особливе значення для біомедичних застосувань завдяки існуючим методам іммобілізації біомолекул на поверхні наночастинок золота для біоелектричних перетворювачів та нанопристроїв для дистанційного керування процесами клітинного обміну.

Для одержання використовують метод Туркевича, що базується на процесі повного відновлення $Au^{3+} \rightarrow Au^0$ з подальшою стабілізацією нанокластерів. В нашій роботі для стабілізації Au-кластерів використовували, зокрема, наноконкомплекс Au/Al з допомогою методу співвідношення запропонованого в [1]. Водний розчин суміші хлорвмісних солей Au та Al ($HAuCl_4$ та $AlCl_3$) було взято як прекурсор («металевий розчин»). 0,55% розчин $HAuCl_4$ одержали шляхом розчинення золотої стружки ступеня чистоти 999,9 в атмосфері хлору [2]. Для вивчення особливостей перебігу процесів під час синтезу ми вимірювали спектри ЯМР на кожному етапі синтезу, починаючи з прекурсорів («металічного» розчину $HAuCl_4$ та $HAuCl_4$ та «відновлювального» розчину, який складався з цитрату Натрію та таніну) до повного завершення окиснювально-відновлювального процесу. Задача ускладнюється ще й тим, що вона, і містить як прості (бінарні або потрійні) а також більш складні комплексні сполуки $AuCl_4^- - AlCl_4^-$ -танін-цитрат. Застосування ЯМР-спектроскопії на різних частотах, що відповідає резонансам на різних ядрах 1H , ^{35}Cl , ^{27}Al , ^{13}C дає можливість прослідкувати впливи різних факторів.

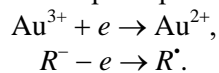
Показано, що за допомогою ЯМР-спектроскопії можна контролювати технологічний процес на різних стадіях [3]. По-перше, ЯМР-спектри чітко показують стан початкового розчину прекурсорів $[HAuCl_4]^-$ та $[AlCl_4]^-$, при цьому обґрунтовано важливість дотримання температурного режиму. Показано, що необхідність нагрівання для успішного синтезу Al/Au наночастинок пов'язана з формуванням єдиної лінії у спектрах ЯМР ^{35}Cl із зсувом в межах 0,2–0,5 ppm по відношенню до піку вільного хлор-іону в спектрах, яку ми пов'язуємо з формуванням комплексів Al–Cl–Au як «зародків» майбутніх наночастинок. При підвищенні температури до 350 K, ця смуга розпадається на два сигнали: акваатований хлорид-іон та іон Хлору зовнішньосферно зв'язаний у нанокластері. По-друге, за умови чіткого дотримання стехіометричних, температурних та інших процедурних умов у спектрі ЯМР ^{35}Cl кінцевого синтезованого розчину наночастинок спостерігається зсув 2,5 ppm у бік слабкого поля, що пов'язується зі зменшенням електронного екранування атомів хлору внаслідок стабілізації їх просторового розташування під дією водневих зв'язків у металовмісній матриці на основі таніну. По-третє, спектри ЯМР алюмінію показали, що молекули води майже повністю витісняються з координаційного оточення атомів алюмінію, оскільки після проведення синтезу смуга б координаційного аквакомплексу не спостерігається. По-четверте, ЯМР-спектроскопія дає можливість здійснювати структурно-функціональний моніторинг складної іон-молекулярної системи $AlCl_4$, $HAuCl_4$, танін, цитрат, бікарбонат. Виявлено, реагенти, які формують цей розчин утворюють спільну «каркасну архітектуру». Вивчено структуроспрямувальне та структурофіксувальне значення факторів температури, концентрації та стехіометрії.

Локалізація додатнього заряду в сконструйованій наносистемі Al/Au за теорією жорстких та м'яких кислот та основ можлива з більшою вірогідністю на золотовмісних фрагментах структури. Це передбачає, що відновлення іонів Ауруму(III) може бути неповним: можливе існування проміжних зарядових станів, утворюваних на одному з етапів багатостадійного процесу відновлення:



зокрема і парамагнітного стану Au^{2+} , що узгоджується з наявними магнітними властивостями в одержаній системі наночастинок Au/Al. Так спектри електронного парамагнітного резонансу всіх

зразків містять, залежно від технології приготування, один або декілька резонансів із значеннями g -фактора 2,17, 2,062, 2,0048 та 1,928, причому смуга 2,062 присутня у спектрах всіх синтезованих нами зразках. Сигнал з $g = 2,17$ зустрічається у багатьох дослідженнях і часто відноситься до утворення проміжного парамагнітного стану відновлюваного золота Au^{2+} , що відповідає електронній конфігурації $[Xe]4f^{14}5d^9$. Здебільшого поява сигналу з $g = 2,17$ спряжене з реєстрацією сигналу з $g = 2,0048$. Це свідчить про наступний перебіг реакцій перенесення заряду:



Отже, існування парамагнітних властивостей в синтезованих структурах підтверджена наявними сигналами ЕПР. У спектрах ЕПР зразків, отриманих за різними маршрутами з розчинів проявляються впливи всіх можливих проміжних зарядових станів золота, застабілізованих у матриці на основі таніну: Au^{2+} ($g = 2,17$) яка супроводжується вузькою смугою зарядженого радикалу ($g = 2,0048$) — для зразків вилучених з розчину стехіометричного складу шляхом центрифугування, Au^+ в комплексі з таніном ($g = 1,928$) — для зразків одержаних висушуванням кінцевого розчину зі зменшеним вмістом відновника, а також повністю відновленого стану Au^0 ($g = 2,062$), що приписано частинкам золота з непарним числом атомів. Останній проявляється на всіх зразках не залежно від методу їх одержання [4, 5]. Зменшене значення g свідчить про взаємодію $R^{\cdot} + Au^+ \rightarrow (AuR)^{\cdot}$, продуктом якої є комплекс $(AuR)^{\cdot}$, при утворенні якого відбулася делокалізація електронного радикалу в електронну оболонку атомів золота, яка характеризується значним внеском спин-орбітальної взаємодії. Подібне явище спостерігали при комплексоутворенні гумат-радикалу з іонами $Pb(II)$ [6].

1. M. Gilaki, Synthetic of Magnetic Al/Au Nanoparticles by Co-Reduction of Au^{3+} and Al^{3+} Metal Salts, *Pakistan Journal of Biological Sciences* 13 (16) 809 – 813, 2010.
2. S.R. King, J.Massicot, A.McDonagh, A Straightforward Route to Tetrachloroauric Acid from Gold Metal and Molecular Chlorine for Nanoparticle Synthesis, *Metals* 2015, 5(3), 1454-1461; <https://doi.org/10.3390/met5031454>
3. V.V. Kislyuk, A.K. Melnyk, Yu.V. Bondar, V.V. Trachevskij, A conceptual approach to the formation of paramagnetic nanospecies of noble metals, *Journal of Electrical Engineering-Elektrotechnicky Casopis*, 2019, 70 (7), 83-88. Online ISSN: 1339-309X. Publisher: Sciendo. Open Access. <https://doi.org/10.2478/jee-2019-0046>
4. V.V. Kislyuk, A.K. Melnyk, N.I. Buryak, V.V. Trachevskij, NMR study of Au/Al nanosystems in solution, *Journal of Electrical Engineering-Elektrotechnicky Casopis*, 2019, 70(7), 95-100. Online ISSN: 1339-309X. Publisher: Sciendo. Open Access. <https://doi.org/10.2478/jee-2019-0048>.
5. V.V. Kislyuk, A.K. Melnyk, N.I. Buryak, V.V. Trachevskij, Quantum confinement features in EPR and UV-vis spectra of Al/Au nanosystems, *J. Nano- and Electronic Physics*, 2019, 11(4), 04036-1 - 04036-4. Publisher: Sumy State University (Sumy, Ukraine). ISSN: 2077-6772 (Print); 2306-4277 (Online). Open Access. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04036](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04036).
6. А.П. Шпак, В.В. Трачевский, Г.Г. Влайков, Эволюция стратегии поиска, Институт металлофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Техн. центр НАН України. – Київ, 2010. - 491 с.

Mn^{2+} як ЕПР-зонд для вивчення структури мікро- та нанорозмірних порошоків ZnS

І.П. Ворона, С.С. Іщенко, Н.Н. Баран, В.В. Носенко, В.Г. Грачов

Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

В останні роки відбувається зростання інтересу до сульфїду цинку у зв'язку з удосконаленням технологій, які дозволяють отримувати частинки ZnS малих розмірів від мкм до декількох нм. Такі частинки проявляють нові властивості, цікаві як з точки зору фундаментальної, так і прикладної фізики. Зокрема, мікро- та нанорозмірний ZnS привертає увагу дослідників завдяки розмірозалежним фізичним властивостям, таким, наприклад, як синій зсув краю фундаментального поглинання, зміна температури фазового переходу від кубічної до гексагональної структури, підвищення ефективності фотолюмінесценції, низьковольтна катодолумінесценція тощо. Завдяки появі цих властивостей відкриваються нові області застосування мікро- та нанорозмірного ZnS в техніці — для скінтіляційних детекторів, термолумінесцентної дозиметрії, сонячних елементів, джерел випромінювання. Легування різними домішками (Cu, Mn, Co та Eu) має потенціал для розширення діапазону корисних спектроскопічних (люмінесцентних) властивостей мікро- та нанорозмірного ZnS. Зміна ж властивостей зумовлена як їх малими розмірами, так і особливостями локальної структури, зокрема локальними спотвореннями кристалічної ґратки в околі домішкових центрів. Для з'ясування походження цих змін надзвичайно важливим є детальне вивчення структури домішкових центрів, у тому числі зумовлених домішками локальних спотворень кристалічної решітки. Розуміння структури важливо для створення світловипромінювальних матеріалів із заданими властивостями.

Досліджувалися порошки ZnS, легування Mn, Co, Cu або Eu. У порошках, легування Co, Cu або Eu, марганець входив в структуру в якості неконтрольованої домішки. Для порошоків ZnS:Cu з розміром частинок 5–7 мкм як ЕПР, так і рентгеноструктурний аналіз показали, що частинки мають кубічну структуру без домішки інших фаз. Для порошоків ZnS:Mn (50–200 нм) рентгеноструктурний аналіз виявив гексагональну структуру порошку, на той час як ЕПР виявив гексагональну структуру з ромбічним спотворенням. Для ZnS:Co (7–10 мкм) за допомогою ЕПР аналізу вдалося встановити, що порошок являє собою суміш кубічної та гексагональної фаз із співвідношенням приблизно 1:10, в той час як рентгеновська дифрактограма показує, що структура гранул є гексагональною, а от присутність кубічної фази не вдається виявити, через перекриття домінуючих рефлексів характерних для різних фаз (рис.1)). Тобто ЕПР Mn^{2+} може служити методом експрес-аналізу мікронних порошоків сульфїду цинку змішаного політипного складу.

Для нанопорошку ZnS:Eu (6–6,5 нм) було показано, що, окрім ідентифікованої по результатах рентгеновських досліджень кубічної структури, детальний аналіз ЕПР спектрів дозволяє виявити іони Mn^{2+} у кубічній ґратці та іон Mn^{2+} , розташований у вузлі кубічної ґратки поблизу планарного дефекту пакування. В досліджуваних порошках ZnS:Eu співвідношення інтенсивностей сигналів ЕПР «звичайного кубічного» марганцю та марганцю з прилеглим планарним дефектом становить приблизно 3:1. Це показує, що біля кожного четвертого йона марганцю у досліджених порошках кубічного нанопорошку сульфїду цинку розташований планарний дефект пакування. Отже, ЕПР Mn^{2+} може бути методом контролю планарних дефектів в нано-ZnS.

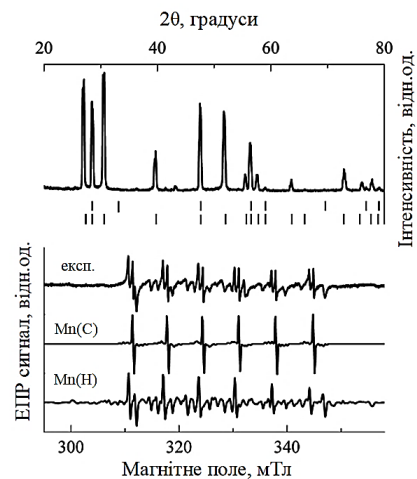


Рис. 1. Рентгеновська дифрактограма та ЕПР спектр порошку ZnS:Co, а також компоненти розкладу: Mn(C) — Mn^{2+} кубічному оточенні; Mn(H) — Mn^{2+} в гексагональному оточенні.

Spin Qubits in Ferroelectric Materials

Valentyn V. Laguta

Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic

Control and manipulation of electron spins is presently hot topic in condensed matter physics, motivated not only by the intriguing fundamental materials physics but also by the applications in future low-power quantum information processing (QIP) and spintronics where electron spin with its two quantum states is the best candidate for quantum bit (or qubit). The main problem in designing low-power QIP instrumentation is replacing the magnetic field with an electric field in controlling of spins that can reduce the energy for one operation with a spin to attoJoules, in contrast to the rather huge energy usually used to create magnetic fields and maintain their non-zero value. Compared to magnetic fields, electric fields can be applied on a much more local length scale up to nm, thus allowing easier addressing of individual quantum bits. Electric field introduces also new functionality into quantum system. Therefore, search for new materials suitable for hosting of spins with high tunability by electric field and long spin coherence time is the main scientific and technical problem in further development and commercial realization of quantum technologies based on electron spins (spin qubits).

In this report, we demonstrate a promising perspectives in applications of ferroelectric materials in QIP, as a media for hosting spin-qubits that can be substantially more energy efficiently controlled by electric fields. For measurements, classical PbTiO_3 and incipient (also called as quantum paraelectrics) SrTiO_3 and KTaO_3 ferroelectrics weakly doped with Fe^{3+} or Mn^{2+} spins were used. The spin-electric coupling was measured by utilizing both the continuous wave and pulse time-resolved electron spin resonance (EPR) technique at temperatures down to 3.5 K and electric fields of 0–50 kV/cm. High frequency rapid scan electron spin resonance spectrometer (THz-FRASCAN-ESR) operating at frequencies up to 1 THz was used as well [1]. Our measurements show a significant (up to three orders of magnitude) amplification of the spin-electric coupling in quantum paraelectrics as compared to conventional dielectrics. The effect is related to the very high dielectric permittivity (up to 25 000 in SrTiO_3) of quantum paraelectrics. Moreover, it is found that the same amplification is valid for microwave pulses used in coherent manipulation of spin ensembles at *ns* timescale. Applied microwave power decreases to milliwatts as compared to the tens–hundreds of watts used for spins in conventional materials [2]. The amplification of microwave magnetic field is explained by huge displacement current and that in turn creates the secondary magnetic field. We believe that a wide spectrum of ferroelectric materials, spanning inorganic oxides to polymeric systems such as polyvinylidene fluoride, presents an attractive platform to explore electric field control of magnetic properties for quantum applications.

1. O. Laguta, A. Sojka, A. Marko, and P. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.*, **120**: 120502 (2022).
2. V. Laguta, V. Bovtun, M. Kempa, O. Laguta, P. Neugebauer, M. Simenas, J. Banys, and S. Kamba, *Appl. Phys. Lett.*, **123**: 214001 (2023).

Можливості використання ЕПР для вивчення мікровезикуляції клітин крові

В.П. Берест

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

Одразу після відкриття у середині минулого століття явища ЕПР вивченням парамагнітних центрів у природних об'єктах почали опікуватись в Харківському університеті. На кафедрі технічної фізики досліджували будову й фізичні властивості складних діелектриків за допомогою методів резонансної радіоспектроскопії та розроблених релаксаційних методів. На кафедрі радіоспектроскопії, яка 1978 року виділилася в кафедру біофізики, проводились фундаментальні дослідження в області радіофізичної біології, вивчався зокрема вплив іонізуючого опромінення на амінокислоти і білки, клітинна проникність, процеси комплексоутворення методами електронного парамагнітного резонансу і ядерного магнітного резонансу; досліджувався вплив зовнішніх чинників (низьких температур, іонізуючого, лазерного і мікрохвильового випромінювання) на фізичні процеси в біологічних системах. У цьому напрямі багато зробили доц. Ткач В.К., доц. Кононенко К.І., доц. Степин Л.Д., доц. Ніколов О.Т., доц. Ємець Б.Г. і багато інших. Останніми роками метод електронного парамагнітного резонансу використано для вивчення механізмів міжмолекулярних взаємодій у біологічних мембранах за допомогою нітроксидних спінових міток з високочастотним ЕПР та двовимірним перетворенням Фур'є для визначення відстаней між білками та ліпідами, відстеження просторової динаміки білків, характеризувати динамічну структуру мембранних доменів, розрізняти анулярні та об'ємні ліпіди біомембран [1, 2]. Спектроскопію ЕПР також використовували для вивчення процесу старіння та розвитку вікових захворювань застосовуючи сайт-специфічну спінову мітку чутливу до окисної модифікації ліпідів мембран мітохондрій.

Вивчення мікровезикуляції еритроцитів є важливою та актуальною задачею сучасних біомедичних досліджень. Еритроцитарні мікровезикули (ЕМВ), є мембранними структурами, що відщеплюються від еритроцитів у відповідь на різні фізіологічні та патологічні стимули. Вони відіграють важливу роль у міжклітинній комунікації та можуть впливати на різні біологічні процеси, такі як коагуляція, запалення та імунна відповідь. ЕМВ можуть слугувати біомаркерами різних захворювань та станів, таких як: гемолітичні анемії, серцево-судинні захворювання, неврологічні розлади. Розуміння механізмів мікровезикуляції може допомогти у розробці нових терапевтичних підходів. ЕМВ мають потенціал стати біомаркерами для ранньої діагностики та моніторингу лікування різних захворювань. Їх легко виявити в крові, і зміни в їхньому кількісному та якісному складі можуть відображати патологічні зміни в організмі. Існує можливість вивчення мікровезикуляції клітин, зокрема еритроцитів, з використанням спектроскопії електронного парамагнітного резонансу CW-EPR. Показано чутливість сигналу ЕПР інтегральних білків, помічених сайт-спрямованим спіновим маркуванням (SDSL) в X-діапазоні до мембранної топології зокрема до вирівняних ліпідних бішарів [3]. Отже, вивчаючи динаміку спектрів кількох маркерних білків еритроцитарної мембрани, визначаючи відстані та вимірюючи мікрор'язкість оточення зонду можна визначити розмір везикули, у якій знаходиться білок. Кількісний склад утворених везикул також можливий з використанням даного підходу. Вивчається перспектива біофізичного використання спектроскопії електронного спінового резонансу у сканувальній тунельній мікроскопії [4] для дослідження електронної структури окремих магнітних атомів і молекул на поверхнях, зокрема на поверхні біологічної мембрани.

1. Sahu ID, Lorigan GA. Electron Paramagnetic Resonance as a Tool for Studying Membrane Proteins. *Biomolecules*. 2020; 10(5):763.
2. Singewald K, Lawless MJ, Saxena S. Increasing nitroxide lifetime in cells to enable in-cell protein structure and dynamics measurements by electron spin resonance spectroscopy. *J Magn Reson*. 2019 Feb;299:21-27.
3. Sahu I, Lorigan G. (2020). Electron Paramagnetic Resonance as a Tool for Studying Membrane Proteins. *Biomolecules*. 10. 763.
4. Ast C.R., Kot P., Ismail M., de-la-Peña S., Fernández-Domínguez A.I., Cuevas J.C. Theory of electron spin resonance in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Res*. 2024. Vol. 6, Iss 2. P. 023126.

