

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 543.429.2

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ФАКТОР В ДВОЙНОМ
ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОМ РЕЗОНАНСЕ

А. Чернявский^{1,2,3}, А. М. Козодаев^{1,2,3}, И. С. Кожокару^{1,2},
С. В. Большедворский^{1,4}, П. Г. Вилюжанина^{1,2,3}, С. М. Дрофа^{1,2,3,4},
С. Я. Килин^{5,6}, А. Н. Смолянинов⁴, В. В. Сошенко^{1,4}, А. В. Акимов^{1,2,4}

Двойной электрон-электронный резонанс – это импульсный метод электронного парамагнитного резонанса, позволяющий измерять расстояние между спинами, а также концентрацию спинов в ансамбле. Данная работа посвящена исследованию поведения сигнала в случае, когда спины случайно распределены в пространстве, а оси их квантования не совпадают. Моделирование задачи, а также численный расчёт показали, что скорость спада сигнала уменьшается на 14% в случае спинов, направленных под углом 109.5 градусов друг к другу, как в случае азотно-вакансионных центров окраски в алмазе. При определении концентрации с помощью двойного электрон-электронного резонанса данный фактор должен быть учтен.

Ключевые слова: азотно-вакансионный центр окраски в алмазе, NV центр, спиновое эхо, двойной электрон-электронный резонанс.

Введение. Двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР) – это метод, основанный на явлении электронного спинового эха, который нашёл широкое применение как

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т 53; e-mail: soshenkovv@lebedev.ru.

² Российский квантовый центр, 143025 Россия, Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1.

³ МФТИ, 141701 Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

⁴ ООО “Алмазные Сенсоры”, 121205 Россия, Москва, ул. Нобеля, 9.

⁵ НИЯУ “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

⁶ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости, 68.

для определения расстояния между радикалами в молекуле, так и для определения концентрации парамагнитных атомов в образце. Идея метода состоит в том, чтобы измерить изменение сигнала спинового эха одного ансамбля спинов, в зависимости от того, в какой момент инвертируется ориентация спинов другого ансамбля. В обзоре [1] подробно рассмотрена динамика ДЭЭР для следующих случаев: хаотически распределённые по образцу исследуемые парамагнитные центры, ось квантования которых совпадает с осью квантования спинов, на которых реализуется эхопоследовательность, и случайно ориентированные исследуемые центры. Чаще всего методом ДЭЭР исследуются парамагнитные центры с одним неспаренным электроном и спином $S = 1/2$. Если парамагнитный центр содержит два неспаренных электрона, спины которых складываются так, что суммарный электронный спин системы $S = 1$, между ними возникает дипольное взаимодействие, которое приводит к расщеплению между уровнями $|m_s = 0\rangle$ и $|m_s = \pm 1\rangle$. Если расщепление Зеемана значительно меньше, чем расщепление в нулевом поле, ось квантования такой системы будет связана с осью симметрии парамагнитного центра, независимо от направления внешнего поля. Это имеет место в азотно-вакансионных центрах окраски в алмазе (NV) [2, 3], которые представляют собой пару: замещающий атом азота и вакансия, находящиеся в соседних узлах решётки. Прямая, на которой лежат атом азота и вакансия, является осью квантования для NV центра. В решётке алмаза возможны четыре ориентации NV центра, которые направлены под углом 109.5° друг к другу. Магнитные резонансы можно разрешить в спектре, что позволяет селективно манипулировать ансамблями NV центров [4], в том числе использовать ДЭЭР последовательность для определения концентрации NV центров в образце [5]. В подобном случае в результаты эксперимента нужно вносить поправку на ориентационный фактор.

В данной работе было рассмотрено влияние угла между спинами (рис. 1(a)) на скорость спада сигнала ДЭЭР. Введён фактор для скорости спада сигнала ДЭЭР в зависимости от угла между спинами. Произведён численный расчёт этого фактора для различных углов между спинами. Расчёт верифицирован с помощью независимого моделирования ДЭЭР эксперимента методом Монте-Карло для различных углов между спинами.

Теория. Эксперимент ДЭЭР (рис. 1(b)) является расширением спинового эха. В случае классического ЭПР эхоимпульс, испущенный образцом в резонатор в конце эксперимента, детектируется напрямую, в случае же оптического детектирования последний $\frac{\pi}{2}$ -импульс проецирует состояние на базис собственных векторов, чтобы затем зарегистри-

стрировать разность населённостей верхнего и нижнего уровня. На рис. 1(b) приведена последовательность импульсов в эксперименте ДЭЭР для случая оптического детектирования. В спиновом эхе (импульсы MW1) происходит подавление неоднородного уширения ансамбля, вызванного в том числе окружением из парамагнитных центров. Если во время формирования эха инвертировать состояние части окружения при помощи π -импульса (MW2), то неоднородное уширение, вызванное именно этой частью окружения, не будет подавлено. Характерный распад когерентности можно зарегистрировать в эхосигнале (рис. 1(c)) при сканировании момента времени, в который произведена инверсия состояния окружения. Далее будем называть спинами A те, на которых реализуется эхопоследовательность, а спинами B – выделенную часть окружения. Скорость распада когерентности в ДЭЭР зависит от силы взаимодействия между спинами A и B , а для случая ансамблей спинов – от концентрации спинов B (рис. 1(b)). В случае одного спина A и одного спина B сигнал ДЭЭР имеет вид осцилляций на частоте дипольного взаимодействия [1]:

$$D(T) = \cos \left(\frac{\gamma_e^2 \hbar}{r^3} A(\theta, \varphi, \beta) T \right), \quad (1)$$

где $\{r, \theta, \varphi\}$ – представление радиус-вектора спина B в сферической системе координат, связанной со спином A , γ_e – гиромагнитное отношение электронного спина, \hbar – постоянная Планка, $A(\theta, \varphi, \beta)$ – угловой фактор дипольного взаимодействия, а β – угол между осями квантования спинов (рис. 1). В случае сонаправленных спинов ($\beta = 0$) $A(\theta, \varphi, \theta) = 3 \cos^2(\theta) - 1$.

Дальнейшие выкладки были проведены в работе [6] для случая $\beta = 0$, в данной работе результат был обобщён на случай $\beta \neq 0$. Чтобы получить сигнал ДЭЭР для случая двух ансамблей, нужно произвести усреднение по всевозможным взаимным конфигурациям спинов A и B . В пределе большого количества спинов B получим:

$$D(T) = \exp \left(-\frac{N_B}{V} \left\langle 1 - \cos \left(\frac{U_{\text{dip}} T}{\hbar} \right) \right\rangle_{\theta, \varphi, r} \right), \quad (2)$$

где N_B – количество спинов B в объёме V , по которому производится усреднение в сферических координатах, U_{dip} – энергия дипольного взаимодействия. Усреднение по радиус-вектору даёт:

$$\left\langle 1 - \cos \left(\frac{U_{\text{dip}} T}{\hbar} \right) \right\rangle_r = \int_0^\infty r^2 \left(1 - \cos \left(\frac{\gamma_e^2 \hbar}{r^3} A(\theta, \varphi) T \right) \right) dr = \frac{\pi}{6} |\gamma_e^2 \hbar A(\theta, \varphi) T|. \quad (3)$$

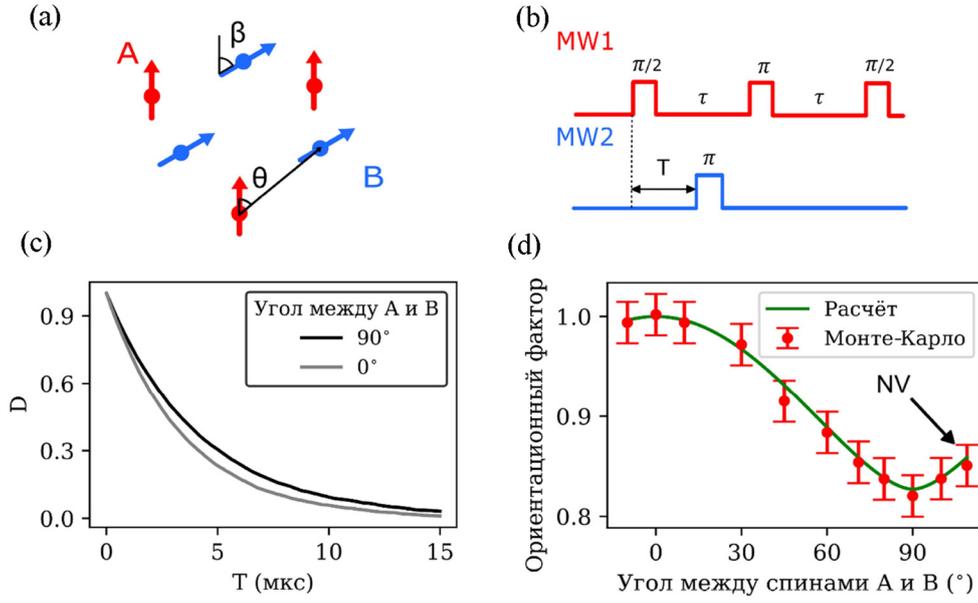


Рис. 1: (a) схема расположения спинов A и B; (b) последовательность импульсов в ДЭЭР; (c) примеры зависимостей $D(T)$ для случаев, когда угол между спинами 0° и 90° , здесь T – момент приложения импульса на спинах B; (d) зависимости ориентационного фактора от угла между спинами, посчитанные численным интегрированием и полученные моделированием. Значения нормированы полученным в (5) числом.

При усреднении угловой части нужно получить функцию $A(\theta, \varphi)$ для разных ориентаций спинов B $A(\theta, \varphi) = 3(S_A, n)(S_B, n) - (S_A, S_B)$, где $n = (\sin \theta) \cos(\varphi), \sin(\theta) \sin(\varphi), \cos(\theta))^T$ – нормированный вектор, соединяющий спины A и B, $S_A = (0, 0, 1)^T, S_B = (0, \sin(\beta), \cos(\beta))^T$ – единичные векторы спинов A и B. Тогда

$$A(\theta, \varphi, \beta) = 3 \cos(\theta) (\cos(\theta) \cos(\beta) + \sin(\beta) \sin(\theta) \sin(\varphi)) - \cos(\beta). \quad (4)$$

Усреднённый по сфере угловой фактор будем называть ориентационным фактором $I(\beta)$. В случае $\beta = 0^\circ$ ориентационный фактор легко считается [6]:

$$I(\beta = 0^\circ) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |A(\varphi, \theta, \beta = 0^\circ)| \sin(\theta) d\theta d\varphi = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \approx 9.67. \quad (5)$$

Отсюда получается, что спад сигнала ДЭЭР:

$$D(T) = \exp\left(-\frac{8\pi^2 \gamma_\epsilon^2 \hbar}{9\sqrt{3}} N_B T\right). \quad (6)$$

Ориентационный фактор для $\beta = 90^\circ$ также рассчитывается аналитически:

$$I(\beta = 90^\circ) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |A(\varphi, \theta, \beta = 90^\circ)| \sin(\theta) d\theta d\varphi = 8. \quad (7)$$

Для произвольного угла β ориентационные факторы были рассчитаны численно, результаты приведены на рис. 1(d). Например, для $\beta = 109.5^\circ$ численный расчёт дал результат $I(109.5^\circ) = 8.3067$, что отличается от (5) на 14.13% в меньшую сторону.

Моделирование. Для сравнения с результатами теоретических расчётов было проведено моделирование эксперимента ДЭЭР методом Монте-Карло. Для этого в кубе со стороной $l = 0.4$ мкм случайным образом было расположено некоторое количество точек, в которых находятся спины B . Число спинов B взято случайным образом согласно распределению Пуассона, среднее значение $N_B = n_B V$ зафиксировано, значение концентрации было выбрано $n_B = 1.75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, тогда $N_B \approx 10^4$. Выбранное значение соответствует типичной концентрации NV центров в алмазе 1 ppm. Такая конфигурация спинов наводит в центре куба магнитное поле. В центр куба поместим спин A . Вклад в сигнал ДЭЭР от спина A : $D_i(T) = \cos(B_{i,z} \gamma_e T / \hbar)$, где $B_{i,z}$ – это проекция поля на ось спина A суммарного поля, создаваемого спинами B в i -той реализации опыта. После $5 \cdot 10^4$ реализаций со случайным расположением спинов B было произведено усреднение сигналов от спинов A : $D(T) = \langle D_i(T) \rangle$ и получена экспоненциально спадающая зависимость с коэффициентом из формулы (6), как и предсказывает теория. Для получения зависимости ориентационного фактора от угла между спинами, угол наклона спинов B варьировался от -10° до 109.5° и с помощью аппроксимации измерялась скорость спада $D(T)$. Результат приведён на рис. 1(d). В случае NV центров в алмазе, ориентированных вдоль разных кристаллографических осей под углом 109.5° , ориентационный фактор ДЭЭР оказался равным $I(109.5^\circ) = 8.27 \pm 0.1$. В случае перпендикулярно расположенных спинов: $I(90^\circ) = 7.94 \pm 0.1$.

Выводы. Для описания вклада угла между спинами в сигнал ДЭЭР введён ориентационный фактор коррекции скорости спада ДЭЭР. В случае разных ориентационных ансамблей азотно-вакансионных центров в алмазе с углом между осями квантования в 109.5° фактор приводит к коррекции скорости спада в 14.1(1)% в сторону уменьшения. Численный расчёт подтверждён моделированием методом Монте-Карло, который показал уменьшение ориентационного фактора на 14.6(1)%, что хорошо согласуется, учитывая погрешность этого метода. Таким образом, при использовании методов измерения концентрации парамагнитных частиц по скорости спада сигнала ДЭЭР, следует

учитывать то, под каким углом друг к другу расположены измеряющие и измеряемые спины.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение/грант № 075-15-2024-556).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Y. D. Tsvetkov, M. K. Bowman, Y. A. Grishin, Pulsed electron-electron double resonance. – Cham, Switzerland : Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05372-7>.
- [2] W. M. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, et al., Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics **85**(20), 205203 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205203>.
- [3] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, et al., Phys. Rep. **528**, 1 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001>.
- [4] J. M. Schloss, J. F. Barry, M. J. Turner, R. L. Walsworth, Physical Review Applied **10**(3), 034044 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.034044>.
- [5] A. Chernyavskiy, I. S. Cojocar, S. M. Drofa, et al., Diamond and Related Materials, **160**, 113063 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.113063>.
- [6] F. H. Cho, V. Stepanov, C. Abeywardana, S. Takahashi, In Methods in enzymology **563**, 95 (2015). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2015.07.001>.

Поступила в редакцию 21 ноября 2025 г.

После доработки 5 января 2026 г.

Принята к публикации 6 января 2026 г.