

Työ 1.2

Elektronin spin-resonanssi

Pari 3

Aarno Veitola 1019799
Nuutti Ervasti 1003954

Selostuksen laati *Aarno Veitola*

Mittaukset suoritettu **8. joulukuuta 2022**
Selostus palautettu **28. joulukuuta 2022**

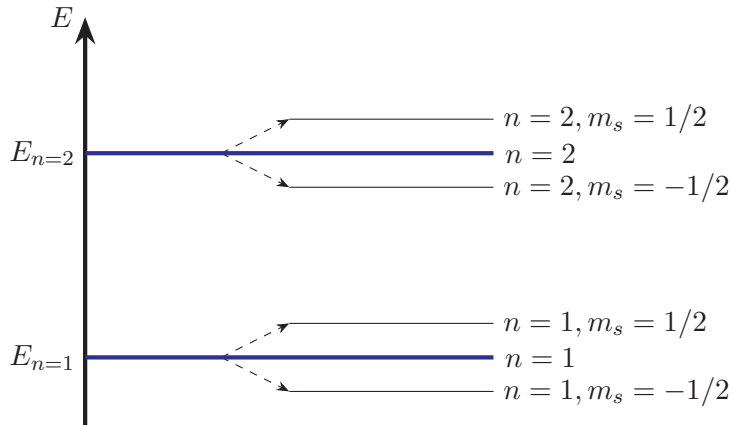
1 Johdanto

Tämän laboratoriokokeen tarkoituksena on tutkia elektronin spin-resonanssia ja samalla määrittää elektronin g-tekijä, joka luonnehtii elektronin sisäistä magneettista momenttia. Elektronin spin-resonanssi (ESR) on Zeemanin ilmiöön perustuva aineen tutkimusmenetelmä, jossa hyödynnetään elektronin magneettista dipolimomenttia. ESR on spektroskooppinen menetelmä, jossa ainetta tutkitaan sen vapaita ulkoelektronien ominaisuuksia hyödyntäen. [1] Edellä mainitulla Zeemanin ilmiöllä tarkoitetaan yleisesti energiatilojen jakautumista ulkoisten tekijöiden vaikutuksesta: kun esimerkiksi elektronin tilan vapausasteiden määrä kasvaa, jakautuvat sallitut tilat uusiin kvanttituneisiin tiloihin. [2]

Elektronin fermioniluonteen takia sen spinkvanttiluku on $m_s = \pm 1/2$, minkä takia elektronin sallitut spin tilat ovat ”spin ylös” ja ”spin alas”. Elektronin energiatilat saadaan kvanttiutumaan ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta, sillä elektroni käyttäytyy sisäisen magneettisen dipolimomenttinsa takia kuin pieni sauvamagneetti. Kun elektroni asetetaan ulkoiseen magneettikenttään, se joutuu vuorovaikutukseen magneettikentän kanssa. Tällöin ulkoinen magneettikenttä ”mittaa” elektronin spinin, jolloin mahdolliset mittaustulokset ovat ”spin ylös” ja ”spin alas”.

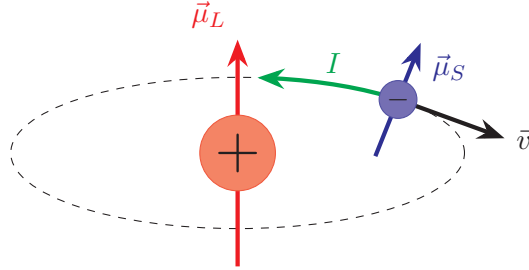
2 Teoria

Tässä laboratoriokokeessa hyödynnämme erityisesti elektronin perustilan jakautumista. Elektronin energiatilojen jakautumista ulkoisessa magneettikentässä on havainnollistettu kuvassa 1.



Kuva 1: Esimerkki elektronin energiatilojen jakautumisesta, jossa elektronin spin-vapausaste jakaa energiatiloja uusiin energiatiloihin.

Ilmiön ymmärtämiseksi tarkastelemme ensin kuvassa 2 esitettyä yksinkertaista vetyatomia.



Kuva 2: Vetyatomin magneettisen dipolimomentin komponentit.

Ytimen magneettinen momentti saadaan kaavasta

$$\mu = IA = I\pi r^2, \quad (1)$$

missä I on atomia kiertävän elektronin aiheuttama virta ja r on elektronin etäisyys ytimeä. [3] Ydintä kiertävä elektroni luo varauksensa takia ytimen ympärille virtasilmukan, joka puolestaan aiheuttaa oikean käden säännön mukaisen magneettisen momentin. Kiertävän elektronin aiheuttama virta on

$$I = -\frac{e}{T} = -\frac{ev}{2\pi r} = -\frac{e}{2m_e} \frac{1}{\pi r^2} m_e r v,$$

missä v on elektronin ratanopeus ja m_e elektronin massa.

Hyödyntämällä liikemäärämomentin määritelmää

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v}$$

ja oikean käden sääntöä, saadaan yhtälö (1) muotoon

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2)$$

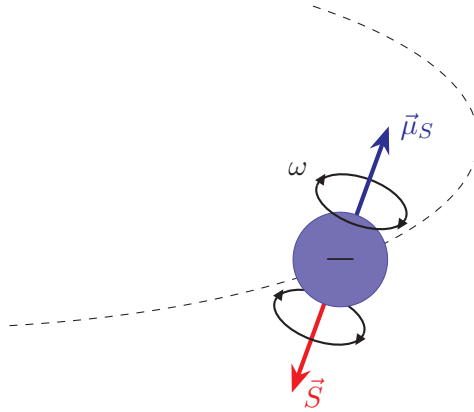
Tarkastellaan nyt kuvassa 3 esitettyä elektronin spinistä aiheutuvaa magneettista dipolimomenttia, joka määritellään kaavalla

$$\vec{\mu}_S = g \frac{q}{2m_e} \vec{S} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S}, \quad (3)$$

missä g on elektronin g-tekijä ja \vec{S} elektronin spin-vektori. [4]

Atomin magneettinen dipolimomentti saadaan orbitaali-liikemäärämomentin ja spin-liikemäärämomentin vektorisummana:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (4)$$



Kuva 3: Elektronin spinistä aiheutuva magneettinen dipolimomentti.

Ulkoisessa magneettikentässä olevan hiukkasen magneettista potentiaalienergiälle [5] saadaan yhtälöä (4) hyödyntämällä

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{B} \quad (5)$$

Elektronin spin-resonanssin tutkimiseksi tutkittavan aineen molekyyliessä on oltava vähintään yksi pariton elektroni. Jos kaikki elektronikuoret ovat täysin miehitettyjä, elektronien liikemäärämomentit kumoavat toisensa, jolloin liikemäärämomentti on nettona nolla. Kuitenkin ideaalisessa tapauksessa uloimmalla kuorella on vain yksi elektroni.

Tässä mittauksessa käyttämämme aine on DPPH (diphenyl-picryl-hydrazyl). DPPH:lla on yksi pariton elektroni molekyyliä kohden, eli sen rakenne on ideaali ESR mittausten suhteen. Lisäksi DPPH:n orbitaali-liikemäärämomentti $\vec{\mu}_L$ on nolla, jolloin yhtälö (5) saadaan muotoon

$$E = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} = g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}, \quad (6)$$

missä $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ on Bohrin magnetoni.

Edetäksemme tarvitsemme mukaan elektronin spin-ominaistilojen kvanttimekaanisen tarkastelun. Oletamme magneettikentän olevan homogeeninen ja valitsemme sen suunta z-akselin suuntaiseksi. Lisäksi mittaamme elektronin spiniä z-suunnassa. Elektronin spin-liikemäärämomenttiin liittyvä energia saadaan kaavasta (5). Kun mittaamme elektronin spiniin liittyvää energiaa, Hamilton operaattori määritellään spin-systeemin energiana:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g \frac{B\mu_B}{\hbar} \hat{S}_z \quad (7)$$

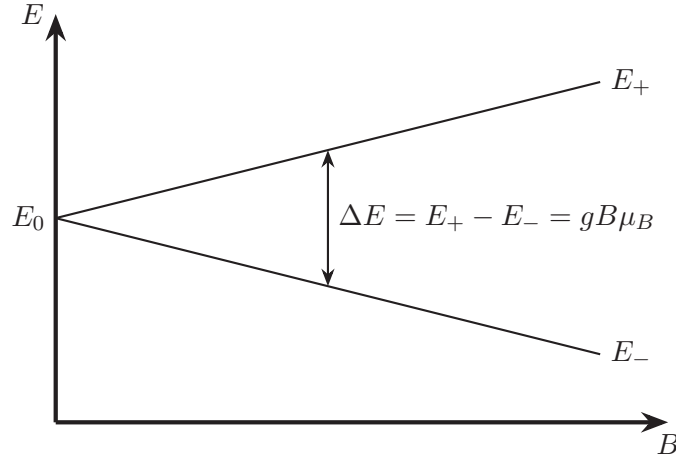
Tiedämme \hat{S}_z operaattorin ominaisarvojen olevan spin-1/2 systeemille $\pm\hbar/2$, jolloin Hamiltonin operaattorin ominaisarvot, eli energian ominaisarvot, ovat

$$E_{\pm} = \pm g \frac{B\mu_B}{\hbar} \frac{\hbar}{2} = \pm g \frac{B\mu_B}{2} \quad (8)$$

Siis mitatessamme molekyylien magneettista potentiaalienergiaa ulkoisessa magneettikentässä energia on kvanttiutunut, jolloin sallitut energiat ovat E_+ ja E_- . Kyseisten energiatilojen välinen energiaerotus on

$$\Delta E = E_+ - E_- = g \frac{B\mu_B}{2} + g \frac{B\mu_B}{2} = gB\mu_B \quad (9)$$

Energiaerotusta on havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 4: Magneettisen potentiaalienergian sallittujen energioiden energiaerotus ΔE .

Ideana mittauksessa on syöttää aineen elektroneille fotonien välityksellä energiaa, jolloin elektroneja siirtyy korkeampaan energiatilaan E_+ . Fotonin energia on

$$E = h\nu, \quad (10)$$

missä ν on fotonin taajuus. Oletamme, että elektroni absorboi fotonin, jolloin yhdistämällä yhtälöt (9) ja (10) saadaan

$$\begin{aligned} h\nu = gB\mu_B &\Leftrightarrow \nu = \frac{g\mu_B}{h}B \\ \Rightarrow \nu &= kB, \end{aligned} \quad (11)$$

missä $k = \frac{g\mu_B}{h}$. Huomaamme nyt, että ulkoisen magneettikentän magneettivuon tiheys B ja syötetyn fotonin taajuus ν ovat suoraan verrannollisia,

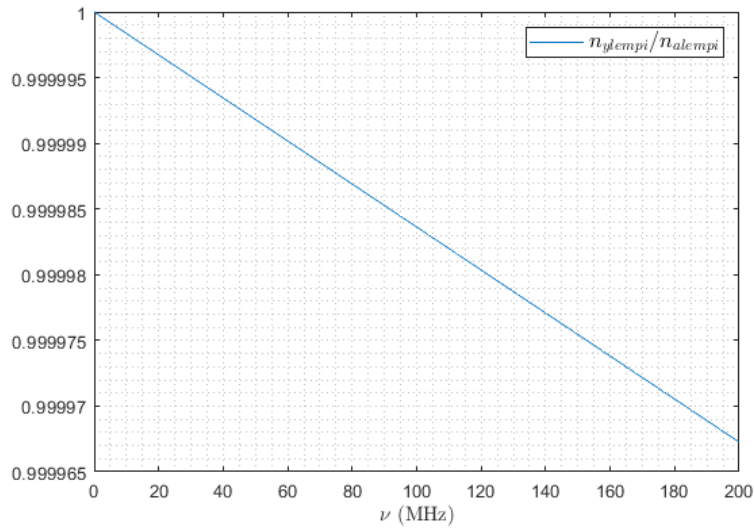
jolloin elektronin g-tekijä g voidaan ratkaista lineaarisen sovituksen kulmakertoimesta:

$$k = \frac{g\mu_B}{h} \Leftrightarrow g = \frac{kh}{\mu_B} \quad (12)$$

Yhtälöt (11) ja (12) kuitenkin pätevät vain yksittäiselle molekyylille, jolla on yksi pariton elektroni. Voimme yleistää tilanteen makroskooppiselle systeemille hyödyntämällä Boltzmannin jakaumaa, jonka mukaan makroskooppisessa määrässä ainetta eri energiatiloissa olevien molekyylien määrille pätee

$$n_{ylempi}/n_{alempi} = e^{-\Delta E/(k_B T)} = e^{-h\nu/(k_B T)}, \quad (13)$$

missä n_{ylempi} on ylemmässä energiatilassa olevien molekyylien määrä, n_{alempi} alemmassa energiatilassa olevien molekyylien määrä, T on lämpötila ja k_B on Boltzmannin vakio. [6] Energiatasojen miehitystä on havainnollistettu kuvassa 5.



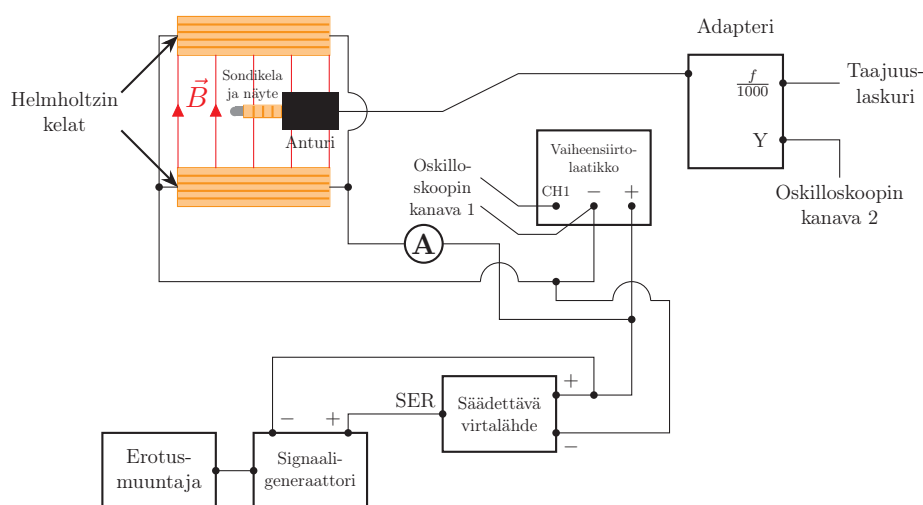
Kuva 5: Ylemmän ja alemman energiatason elektronien miehitysten suhde huoneenlämmössä ($T = 293.15$ K) eri taajuuksien arvoilla ν .

Energiatasojen miehitystä tarkastelemalla huomaamme, että huoneenlämmössä energiatasojen miehityksille voidaan saada aikaan marginaalinen ero, kun taajuus ν on riittävän suuri. Tämä on mittauksen kannalta suotavaa, sillä elektronien siirtymistä energiatasojen välillä on helpompi havaita, kun energiatasojen miehityksien välillä on merkittävä ero.

3 Laitteisto ja menetelmät

3.1 Laitteisto

Toteutamme elektronin g-tekijän mittauksen tutkimalla DPPH-näytteen ulkoelektronien spin-resonanssia homogeenisessä magneettikentässä toistomittauksen avulla. Mahdollisimman homogeenisen magneettikentän saamme aikaan käyttämällä kahta Helmholtzin kela, joiden kunkin säde on $r = 7.2 \text{ cm}$ ja kierrosten lukumäärä $n = 320$. Asetamme kelat etäisyydelle $x = 7.2 \text{ cm}$ toisistaan ja säädämme etäisyyden uudelleen työntömitalla mitaten ennen jokaista mittausta.



Kuva 6: Mittauksessa käytetyn laitteiston kytkentäkaavio

Kytämme Helmholtzin kelat rinnan säädettyyn virtalähteeseen. Virtalähteen ja kelojen välille kytämme virtamittarin, jolla voimme mitata kelojen läpi kulkevaa virtaa. Kytämme virtalähteen SER-porttiin myös signaaligeneraattorin, jolla voimme luoda magneettikenttään pientä sinimuotoista häiriötä.

DPPH-näytteen asetamme anturiin kytketyn sondikelan sisään, jonka asetamme Helmholtzin kelojen keskelle. Käytämme suurta sondikela taajuuksille $15 \text{ MHz} - 34 \text{ MHz}$ ja pientä sondikela taajuuksille $50 \text{ MHz} - 106 \text{ MHz}$. Jotta mittauspisteet olisivat jakautuneet mahdollisimman tasaisesti välille $5 \text{ MHz} - 106 \text{ MHz}$, mittaamme kahdesta pisteestä suurella sondikelalla ja neljästä pisteestä pienellä sondikelalla.

Kytämme Helmholtzin kelat vaiheensiirtolaatikon kautta oskilloskoopin kanavaan 1 ja anturin oskilloskoopin kanavaan 2. Lopuksi varmistamme, että oskilloskooppi on yli metrin etäisyydellä Helmholtzin keloista, jotta ulkoi-

nen magneettikenttä ei häiritse oskilloskoopin toimintaa. Kokeessa käytetty kytkentä on esitetty kuvassa 6.

3.2 Mittausmenetelmät

Yhtälön (11) mukaisen elektronien spin-resonanssin havaitsemiseksi haluamme syöttää näytteeseen radiotaajuuksia sondikelaa hyödyntäen ja löytää syötettyjen fotonien taajuutta vastaavan magneettivuon tiheyden. Kyseisen yhtälön mukaan mittauksessa voidaan käyttää mitä tahansa taajuutta ja magneettikenttää, mutta koska yhtälön (13) mukaan suurilla taajuuksilla energiatasojen miehitysten välille saadaan suurempi ero, käytämme mittauksessa suuria taajuuksia (5 MHz – 106 MHz). Mittaamme kuudella eri taajuudella ν vastaavan magneettivuon tiheyden B .

Jotta kutakin taajuutta vastaavan magneettivuon tiheyden löytäminen olisi helpompaa, luomme signaaligeneraattorin avulla Helmholtzin kelojen läpi kulkevaan sähkövirtaan sinimuotoista häiriötä. Tällöin voimme havaita oskilloskoopin kuvasta, kun oikea magneettikentän tiheys sisältyy sinimuotoisesti aaltoilevan sähkövirran indusoiman magneettikentän tiheyden maksimin ja minimin välille.

Koska kokeen merkittävin virhelähde on kelojen ja anturin asettelu, sekä parametrien asettaminen, toteutamme kokeen toistokokeena toistaen jokaisen mittauksen viisi kertaa. Jokaisen mittauksen välissä asetamme kelojen etäisyyden ja anturin paikan uudelleen. Lisäksi säädämme virran, vaiheensiirron ja oskilloskoopin nollatason joka mittauksella uudelleen. Jätämme virhetarkastelussa huomiotta virta- ja taajuusmittarien virheet, sillä ne ovat pieniä suhteessa kelojen asettamisesta ja oskilloskoopin tulkitsemisesta aiheutuviin virheisiin.

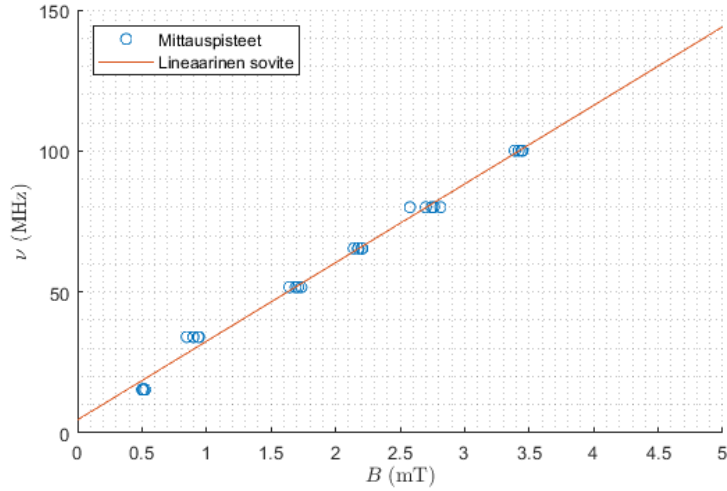
Lineaarisen mallin sovittamiseksi täytyy magneettivuon tiheys määrittää kelojen läpi kulkevasta virrasta. Helmholtzin kelojen läpi kulkevan virran aiheuttaman magneettikentän magneettivuon tiheys saadaan yhtälöstä

$$\begin{aligned} B &= \frac{n\mu_0 I r^2}{2(r^2 + x^2)^{3/2}} + \frac{n\mu_0 I r^2}{2(r^2 + (r - x)^2)^{3/2}} \\ &= \frac{1}{2} n\mu_0 I r^2 \left(\frac{1}{(r^2 + x^2)^{3/2}} + \frac{1}{(r^2 + (r - x)^2)^{3/2}} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

missä r on kelojen halkaisija, x kelojen etäisyys, n kelojen kierrosten lukumäärä, I kelojen läpi kulkeva virta ja μ_0 tyhjiön permeabiliteetti .

4 Tulokset

Sovittamalla yhtälön (11) mukaisen lineaarisen mallin mittauspöytäkirjan (Liite 1) mittausdataan saamme kulmakertoimen arvoksi $k \approx 2.788\,344 \times 10^{10}$ Hz/T ja kulmakertoimen virhearvioksi $\Delta k \approx 4.742\,341 \times 10^8$ Hz/T. Lineaarinen sovite on esitetty kuvassa 7 ja mallin sovittamiseen käytetty Matlab koodi sisältyy liitteeseen 2.



Kuva 7: Taaajuuden ν ja magneettivuon tiheyden B mittausdataan sovitettu lineaarinen sovite.

Elektronin g-tekijän g saamme ratkaistua yhtälöstä (12), kun Bohrin magnetoni on $\mu_B = 9.274\,010\,078\,3 \times 10^{-24}$ J/T ja Planckin vakio $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J/Hz:

$$g = \frac{2.788\,344 \times 10^{10} \text{ Hz/T} \cdot 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J/Hz}}{9.274\,010\,078\,3 \times 10^{-24} \text{ J/T}}$$

$$= 1.992208... \approx 1.992$$

Koska suoritimme mittauksen toistomittauksena, ja koska elektronin g-tekijä g ja kulmakerroin k ovat suoraan verrannollisia, saadaan virhe Δg suoraan kaavan (12) avulla:

$$\Delta g = \frac{\Delta k h}{\mu_B} = \frac{4.742\,341 \times 10^8 \text{ Hz/T} \cdot 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J/Hz}}{9.274\,010\,078\,3 \times 10^{-24} \text{ J/T}}$$

$$= 0.033882... \approx 0.034$$

Nyt siis $g \approx 1.992 \pm 0.034$, eli likimääräisesti $g \in [1.958, 2.026]$.

Todellinen 0.0000000000015 suuruisella epävarmuudella mitattu arvo elektronin g-tekijälle on $g = 2.0023193043622$ [7]. Elektronin g-tekijän todellinen arvo siis sijoittuu hieman mittauksessa määrittämämme virhevälin puolivälin yläpuolelle.

5 Yhteenveto ja pohdinnat

5.1 Virhelähteet

Suurin osa mittauksemme virheestä aiheutuu Helmholtzin kelojen ja näytteen asettelusta. Koska kelat seisovat vapaana pöydällä, on niitä hankala saada joka mittauksella täydellisesti linjaan anturin kanssa. Oletamme myös magneettikentän olevan täysin homogeeninen kelojen välissä, mutta asetellessamme anturia magneettikenttään, voi magneettivuon tiheyden arvot vaihdella eri mittauksissa. Kompensoimme näitä virheitä hyödyntämällä toistomittauksia. Kuitenkin toistomittaus konvergoituu todelliseen mittaustulokseen vasta näytteiden määrän ollessa suuri. Käytimme kokeessa vain viittä toistomittauksia mittauspistettä kohden, jolloin yksittäisen virheellisen asettelman aiheuttaman poikkeaman painoarvo sovitteessa on edelleen merkittävä.

Koska kelat seisovat vapaana pöydällä, on niitä helppo mittauksen aikana vahingossa koskettaa, jolloin mitattaviin pisteisiin syntyy virheellisestä asettelusta johtuvaa systemaattista virhettä. Jos tarkastelemme mittausdataa (Liite 1) ja kuvaa 7, huomaamme, että taajuuden arvolla $\nu = 34.03$ MHz tehdyt mittaukset eivät osu regressiosuoralle yhtä hyvin kuin muut havaintopisteet. Kyseisellä taajuudella mitatessa on siis selvästikin käynyt systemaattinen virhe, joka vaikuttaa suoraan sovitteen tarkkuuteen.

5.2 Mittauksen onnistuneisuus

Kokonaisuudessaan toteutettu laboratoriomittaus tuotti suhteellisen todennukaisen tuloksen yksinkertaisella mittausasetelmalla ja laitteistolla. Mittausaineisto on melko suppea ja siinä esiintyy systemaattista virhettä, mutta tästä seikasta huolimatta mittaus tuotti elektronin g-tekijälle arvon, joka vastaa likimääräisesti g-tekijän todellista arvoa. Tässä mielessä laboratoriomittauksen voidaan todeta onnistuneen erinomaisesti saatavilla olleen laitteiston ja ajan puitteissa.

Viitteet

- [1] E. Crocioni, *Electron spin resonance spectroscopy (ESR/EPR)*, elokuu 2021. url: <https://wiki.aalto.fi/pages/viewpage.action?pageId=165125982> (viitattu 09.12.2022).
- [2] C. Nave, *Zeeman effect*, 2022. url: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/zeeman.html> (viitattu 28.12.2022).
- [3] T. E. of Encyclopaedia Britannica, *Magnetic dipole*, 2022. url: <https://www.britannica.com/science/magnetic-dipole> (viitattu 09.12.2022).
- [4] *Spin magnetic moment*, syyskuu 2022. url: https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_magnetic_moment (viitattu 09.12.2022).
- [5] *Magnetic energy*, lokakuu 2022. url: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_energy (viitattu 09.12.2022).
- [6] *Boltzmann distribution*, marraskuu 2022. url: https://en.wikipedia.org/wiki/Boltzmann_distribution (viitattu 14.12.2022).
- [7] *G-factor*, 2022. url: <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/G-factor.html> (viitattu 19.12.2022).

Liitteet

1. Mittauspöytäkirja

Taajuus (MHz)	Virta (mA)
15.43	271.00
15.43	271.00
15.43	278.00
15.43	265.00
15.43	278.00
34.03	475.50
34.03	498.00
34.03	495.00
34.03	448.00
34.03	474.00
51.71	918.00
51.71	869.00
51.71	895.00
51.71	905.00
51.71	895.00
65.41	1150.00
65.41	1168.00
65.41	1165.00
65.41	1133.00
65.41	1152.00
80.05	1363.00
80.05	1428.00
80.05	1488.00
80.05	1453.00
80.05	1461.00
100.10	1793.00
100.10	1823.00
100.10	1809.00
100.10	1825.00

2. Matlab-lähdekoodi

```
1 clear
2 close all
3
4 %% Ladataan mittausdata ja asetetaan parametrit
5 load('1.2_taajuusmittaukset.mat') % freq (MHz)
6 load('1.2_virtamittaukset.mat')   % current (mA)
7
8 f=freq*10^6; % Taaajuus (Hz)
9 I=current/2*10^-3; % Sähkövirta (A)
10
11 mu_0=1.25663706212*10^-6; % Tyhjiön permeabiliteetti (N/A^2)
12 h=6.62607015*10^-34; % Planckin vakio (J*Hz^-1)
13 mu_B=9.2740100783*10^-24; % Bohrin magnetoni
14 r=0.072; % Kelan säde
15 x=r; % Kelojen etäisyys
16 x_err=0.002; % Kelojen etäisyyden virhearvio
17 n=320; % Kelojen kierrosten lukumäärä
18 B=n*mu_0*I*r^2*(1/(2*(r^2+x^2)^(3/2))+1/(2*(r^2+(r-x)^2)^(3/2)));
19
20 %% Boltzmannin jakauma
21 k_B=1.380649*10^-23; % Boltzmannin vakio (J/K)
22 T=293.15; % Huoneenlämpö
23 nu=linspace(0,200*10^6,500);
24
25 figure
26 plot(nu *10^-6,exp(-h*nu/(k_B*T)))
27 xlabel("$\nu$ + " (MHz)",Interpreter="latex")
28 legend("$n_{\text{ylempi}}/n_{\text{alempi}}$",Interpreter="latex",FontSize=12)
29 grid minor
30
31 %% Lineaarisen mallin sovitus
32 lm=fitlm(B,f);
33
34 intercept=4.622816611452764e+06;
35 intercept_SE=1.021902311133882e+06;
36 k=2.788343959852720e+10;
37 k_SE=4.742340656847302e+08;
38
39 g=k*h/mu_B;
40
41 %% Lineaarisen mallin plottaus
42 figure
43
44 hold on
45 xplot=linspace(0,0.005,100);
46 scatter(B*10^3,f*10^-6)
47 plot(xplot*10^3,(k*xplot+intercept)*10^-6)
48 grid minor
49 xlabel("$B$ + " (mT)",Interpreter="latex")
50 ylabel("$\nu$ + " (MHz)",Interpreter="latex")
51 legend("Mittauspisteet","Lineaarinen sovite",Location="northwest")
```