

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики



Лабораторная работа 10.1

Электронный парамагнитный резонанс

Авторы:
Ирина Веретененко
Б06-804

1 Введение

Цели работы:

- исследовать электронный парамагнитный резонанс в молекулеДФПГ
- определить g-фактор электрона
- измерить ширину линии ЭПР

В работе используются: ампула с образцом (порошокДФПГ), колебательный контур (катушка индуктивности, конденсатор, антенна, генератор высокой частоты Г4-116, детектирующий диод), вольтметр GDM-8145, источник постоянного тока GRP-30H10D, частотометр GFC-8010H, осциллограф INSTRON GDS-620, фазовращатель, трансформатор ЛАТР, резисторы, основные катушки, модуляционные катушки

1.1 Физические причины возникновения резонансного поглощения в парамагнетике.

- Магнитный резонанс - явление поглощения веществами электромагнитного излучения в намагниченном состоянии. В данной работе рассматривается явление электронного парамагнитного резонанса - магнитного резонанса, обусловленного переворотом спина неспаренных электронов под действием магнитного поля.
- Парамагнетики - это вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле в направлении внешнего поля H : намагниченность (магнитный момент единицы объема) $\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} = \chi \vec{H}$, для парамагнетиков магнитная восприимчивость $0 < \chi < 1$). Магнитные моменты молекул парамагнетиков создаются неспаренными электронами. Проявление магнитного момента у электрона связано с тем, что электрон является заряженной частицей, и при вращении электрона вокруг своей оси (спиновое движение) возникает магнитное поле, направленное вдоль оси вращения.

При помещении парамагнитного образца в магнитное поле магнитные моменты неспаренных электронов ориентируются в этом поле двумя способами - по полю и против поля. Таким образом, если в исследуемой системе имеются неспаренные электроны, наложение внешнего магнитного поля приводит к разделению электронов по группам: магнитные моменты одних электронов ориентированы по полю, других - против.

В магнитном поле магнитный диполь обладает потенциальной энергией

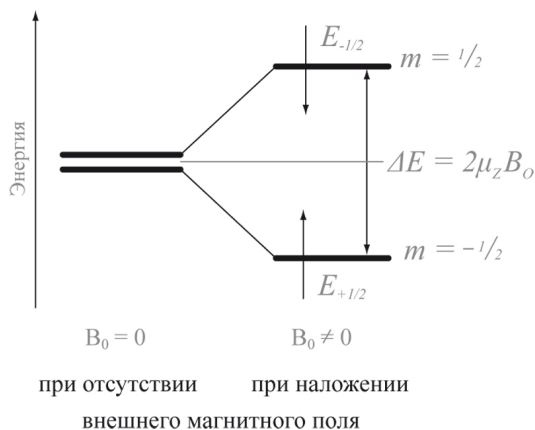


Рис. 1: Схема резонансного поглощения электромагнитного излучения для изолированного спина $S=1/2$

$$U = -(\vec{\mu}, \vec{B}) = -\mu_z B$$

Проекция магнитного момента (в том числе и спинового) квантуется $\mu_z = -gm_b m_s$, где g - фактор Ланде (константа, связывающая механический и магнитный моменты), $m_b = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ - магнетон Бора, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ - спиновое квантовое число (рассматриваем случай спинового магнетизма, поэтому полный механический момент примерно равен спинового). Тогда разность энергий уровней

$$\Delta E = 2U = 2gm_b \frac{1}{2} B = gm_b B$$

- Направим на получившуюся систему из двух типов электронов высокочастотное электромагнитное излучение w_0 . Тогда в случае $\hbar w_0 = \Delta E = gm_b B$ возникнут вынужденные электронные переходы между данными состояниями (условие резонанса). Переходы с одинаковой вероятностью будут происходить как из нижнего состояния в верхнее, так и наоборот. Однако, число переходов снизу вверх больше числа переходов сверху вниз, поскольку в соответствии с законом Больцмана заселенность нижнего уровня выше. Переходы из верхнего состояния в нижнее происходят с испусканием энергии, а переходы из нижнего в верхнее - с поглощением. Но поскольку число переходов снизу вверх больше, то в целом при выполнении условия резонанса в образце будет наблюдаться поглощение высокочастотного излучения.

1.2 Процессы релаксации и ширина ЭПР

- В отсутствие взаимодействия атомов или молекул парамагнетика между собой и с термостатом, спиновые подуровни имели бы нулевую ширину. Тогда после поглощения кванта энергии электромагнитного поля спин оставался бы в высокоэнергетичном состоянии бесконечное время (или до индуцированного взаимодействием с другим фотоном резонансной частоты процесса излучения).
- Эта картина, очевидно, не учитывает спонтанные переходы между подуровнями. Спонтанные переходы связаны с тем, что в реальных системах всегда есть процессы релаксации, которые стремятся поддерживать термодинамически равновесную заселённость спиновых подуровней. Эти процессы обеспечивают конечное время жизни в возбуждённом состоянии, что означает размытие этого уровня до полосы некоторой конечной ширины (рис.2).

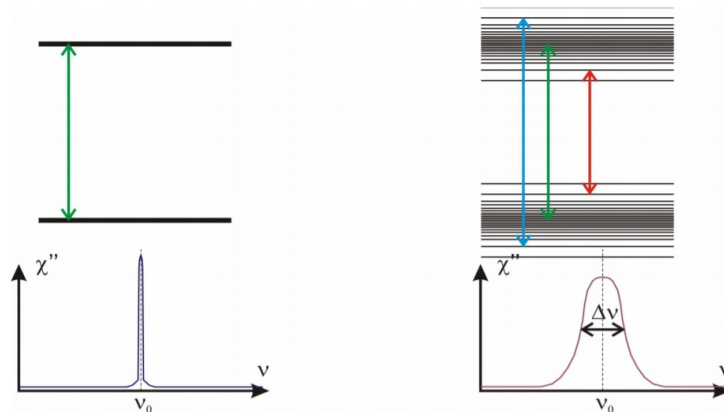


Рис. 2: Размытие спиновых подуровней из-за процессов спин-спиновой релаксации, возможные резонансные переходы и форма линии поглощения

- Резонансное поглощение тогда возможно в некотором интервале частот вблизи резонансной (либо, при измерении на постоянной частоте, в некотором интервале полей вблизи резонансного) и наблюдаемая линия магнитного резонанса приобретает конечную ширину. Этот вывод не зависит от подробностей того, как именно устроены процессы релаксации. Из ширины линии ЭПР можно извлечь некоторую информацию об этих процессах, что является одним из применений метода ЭПР.
- Выделяют два вида процессов релаксации:
 - спин-решётчную релаксацию, когда энергия возбуждённого спинового состояния отдаётся в колебания решётки
 - спин-спиновую релаксацию, связанную с взаимодействием спинов друг с другом (например диполь-дипольным)

Такое разделение связано с тем, что во множестве случаев характерные времена установления теплового равновесия в подсистеме взаимодействующих магнитных моментов оказываются много меньше, чем время окончательной термализации этих магнитных моментов с решёткой кристалла, в котором они находятся. Эти два вида процессов релаксации можно различить по их температурной зависимости: при температурах порядка дебаевской и выше вероятность спин-фононного процесса увеличивается с температурой, а вероятность спин-спиновой релаксации обычно остаётся постоянной.

2 Экспериментальная установка

2.1 Исследуемое вещество

В данной работе будет исследоваться электронный парамагнитный резонанс в молекуле дифенилпикрилгидразила (ДФПГ, DPPH).

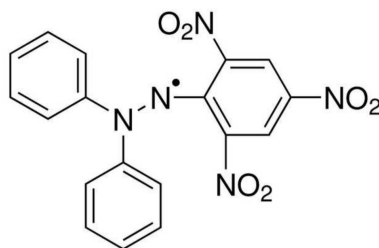


Рис. 3: Химическая структура молекулы ДФПГ

У нее есть 1 неспаренный электрон, на котором можно наблюдать явление ЭПР. У ДФПГ практически отсутствует орбитальный магнетизм, поэтому g-фактор, полученный на ДФПГ, практически совпадает с g-фактором свободного электрона: $g_{dpph} = 2.0036$

2.2 Установка

- Генератор ВЧ Г4-116 создает переменное ЭМ поле ~ 100 МГц. С выходом генератора соединена антенна, излучающая ЭМ поле, которое возбуждает колебания в контуре.
- Последовательный колебательный контур состоит из катушки индуктивности (в которую помещают образец) и плоского конденсатора с изменяемой емкостью (за счет поворота штока).

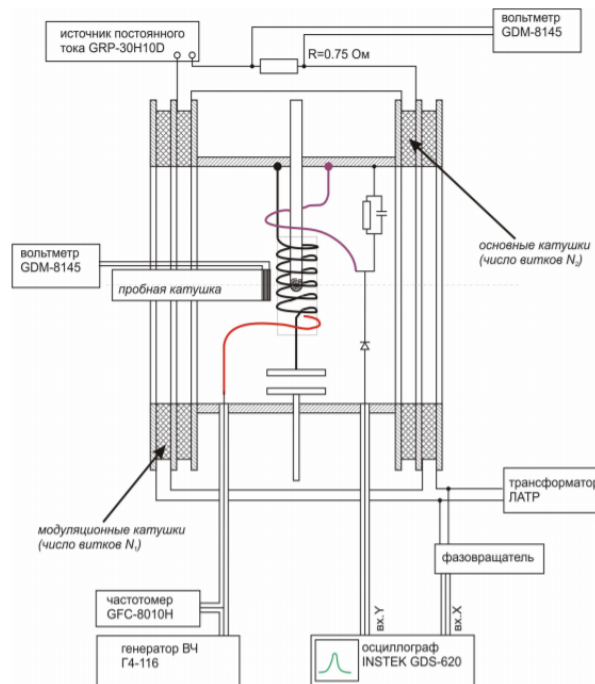


Рис. 4: Экспериментальная установка

- Колебания ЭДС индукции в контуре детектируются диодом, измеряемая при помощи осциллографа огибающая этого сигнала пропорциональна квадрату амплитуды колебаний поля в катушке.

Колебательный контур задает резонансную частоту поглощения ω_0

- Постоянное магнитное поле создаётся пропусканием тока от источника постоянного тока через основные катушки. Вольтметр измеряет падение напряжения на резисторе в цепи основных катушек.

Катушки задают резонансное значение магнитного поля B_0

- Модуляционные катушки создают модулирующее переменное магнитное поле. Оно заставляет основное магнитное поле 2 раза за период точно проходить через значение B_0 . Если расстояние между пиками на экране осциллографа одинаково, то значение постоянного магнитного поля подобрано точно (см.рис 5)

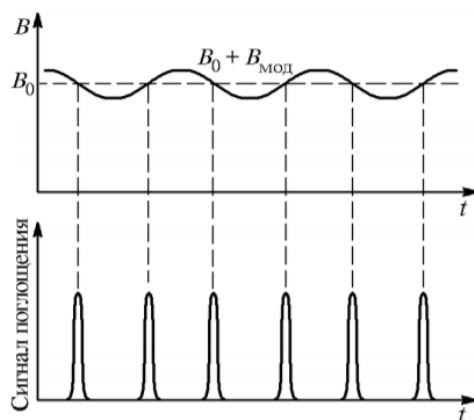


Рис. 5: Сигналы поглощения ЭПР при временной развертке луча осциллографа в случае, когда магнитное поле точно подобрано

Колебательный контур находится в состоянии резонанса с $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, поэтому его добротность $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$, где $R = R_0 + R_{\text{эпр}}$ - полное сопротивление контура.

- R_0 - сопротивление цепи
- $R_{\text{эпр}}$: поглощение в образце можно рассматривать как появление дополнительного сопротивления (чем больше поглощение, тем больше это сопротивление)

. Поэтому, при возникновении поглощения (резонанса ЭПР) Q снижается (т.к. R увеличивается), поэтому наблюдаем уменьшение амплитуды сигнала.

3 Результаты эксперимента и обработка данных

3.1 Получение сигнала ЭПР на свободном радикале ДФПГ и измерение g-фактора электрона

- При выключенном магнитном поле настроим колебательный контур на резонансную частоту. Определим эту частоту по лимбу генератора ВЧ (частотомера в нашей установке не было). Погрешность измерений обуславливается ценой деления грубой настройки генератора.

$$\nu_0 = (124 \pm 2) \text{ МГц}$$

Теперь ДФПГ находится внутри катушки контура в ЭМ излучении именно такой частоты.

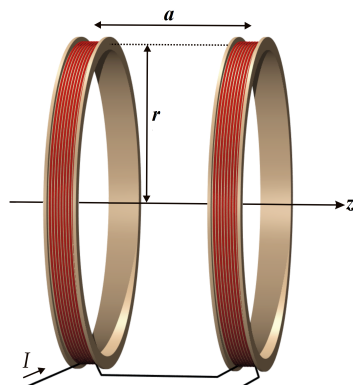
- Включим магнитное поле (постоянное от основных катушек и модулирующее переменное от модулирующих катушек). Меняя напряжение на основных катушках, найдем сигнал ЭПР.
- Определим резонансное значение B_0 двумя способами

1. Теоретическое определение Образец ДФПГ помещен в центре между двумя катушками, создающими магнитное поле. По закону Био-Савара-Лапласа поле 1 витка с током I радиуса R на оси витка на расстоянии x от центра витка

$$B_1 = \frac{\mu_0 r^2 I}{2(r^2 + x^2)^{3/2}}$$

Тогда поле от N витков, расположенных близко друг к другу

$$B_n = \frac{\mu_0 r^2 IN}{2(r^2 + x^2)^{3/2}}$$



Поле, создаваемое катушками:

$$B = \frac{\mu_0 r^2 IN}{2} \left(\frac{1}{(z^2 + r^2)^{3/2}} + \frac{1}{((a - z)^2 + r^2)^{3/2}} \right)$$

В центре между катушками $z = a/2$, $d = 2r$:

$$B = 2 \frac{\mu_0 d^2 IN}{(a^2 + d^2)^{3/2}}$$

Параметры основных катушек (т.к. когда поле между катушками $B = B_0$, то поле от модулирующих катушек 0 (см. рис.5), поэтому их не рассматриваем) : $N = 4500$, $d = 290\text{мм}$, $a = 44\text{мм}$

Ток в катушках определяется по падению напряжения на резисторе $R = 0.75\text{Ом}$, включенным последовательно между катушками.

Измеренное падение напряжения $V = (23.21 \pm 0.05)10^{-3}\text{В}$ (погрешность вольтметра).

Тогда $I = \frac{V}{R}$, $\sigma I = \frac{I}{V} \sigma V \Rightarrow I = (30.95 \pm 0.06)10^{-3}\text{А}$

$\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}\text{Н/А}^2$

Тогда

$$B_0 = 2 \frac{\mu_0 d^2 IN}{(a^2 + d^2)^{3/2}}, \sigma B_0 = B_0 \frac{\sigma I}{I} \Rightarrow B_0 = (1.17 \pm 0.02)10^{-3}\text{Тл}$$

2. Экспериментальное определение Экспериментальное измерение B_0 проводится с помощью пробной катушки и вольтметра.

- Заметим показания вольтметра, измеряющего падение напряжения на резисторе, включенном последовательно между катушками (по этому вольтметру определяется постоянный ток $I_0 = \frac{V_0}{R}$, $R = 0.75\text{Ом}$).
- Переключим катушки на переменный ток ($I(t) = I_m \cos(wt)$). Меняя положение движков трансформатора добьемся, чтобы эффективное значение падения напряжения (показываемое вольтметром при измерении в переменном режиме) было равно падению напряжения при постоянном токе.

$$V_{eff} = \bar{V} = V_0 \Rightarrow I_{eff} = \bar{I} = \frac{I_m}{\sqrt{2}} = I_0$$

- При постоянном токе $B \sim I \Rightarrow B_0 \sim I_0$
При переменном токе $B \sim I \Rightarrow B(t) = B_m \cos(wt)$, $B_{eff} = B_0$
- При внесении пробной катушки (число витков n , площадь поперечного сечения S) в полученное переменное магнитное поле в ней возникает ЭДС индукции. Согласно закону электромагнитной индукции Фарадея

$$\epsilon = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d(nBS)}{dt} = -nS(-wB_m \sin(wt)) = nSwB_m \sin(wt)$$

- Тогда показание вольтметра, подключенного к пробной катушке

$$V = |\bar{\epsilon}| = nSWB_0$$

- $V = (10.4 \pm 0,2)10^{-3}\text{В}$ (приборная погрешность), $\nu = 50\text{Гц}$ - сетевая частота. Параметры пробной катушки $n = 45$, $d = (14.5 \pm 0.1)10^{-3}\text{м}$. Тогда

$$B_0 = \frac{V}{nSw} = \frac{2V}{\pi^2 n d^2 \nu}, \sigma B_0 = B_0 \sqrt{\left(\frac{\sigma V}{V}\right)^2 + 4\left(\frac{\sigma d}{d}\right)^2}$$

. Тогда

$$B_0 = (4.4 \pm 0.1)10^{-3}\text{Тл}$$

3. Значения B_0 , определенные двумя методами, не совпадают. Согласно достоверным источникам информации (бабкам-лабкам), основные катушки много раз перематывались, поэтому число витков в них, скорее всего, не соответствует указанному на установке. К тому же, расстояние между катушками взято из старого лабника, поэтому оно с большой вероятностью так же неверно (мы хотели измерить его, но нас не пустили). Поэтому, для дальнейших расчетов берем значение, полученное вторым способом.

- Рассчитаем g-фактор электрона: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с, магнетон Бора (в Си) $m_b = \frac{e\hbar}{2m_e} = 927.4 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл

$$g = \frac{\hbar w_0}{m_b B_0} = \frac{h \nu_0}{m_b B_0}, \sigma g = g \sqrt{\left(\frac{\sigma \nu_0}{\nu_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma B_0}{B_0}\right)^2}$$

$$\boxed{g = (1.99 \pm 0.06)}$$

Экспериментально определенное значение совпадает с теоретическим с хорошей точностью, подтверждается спиновый характер магнетизма ДФПГ.

3.2 Определение ширины линии ЭПР

- Получив сигнал ЭПР, переключим осциллограф с временной развертки на развертку от модуляционных катушек. Поле в установке $B = B_m \cos(wt)$
- Аналогично предыдущему пункту определим B_m с помощью пробной катушки. Показания вольтметра пробной катушки $V = \bar{V} = nSwB_m \overline{\sin(wt)} = nSwB_m \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$B_m = \frac{\sqrt{2}V}{nSw} = \frac{2\sqrt{2}V}{\pi^2 nd^2 \nu}, \sigma B_m = B_m \sqrt{\left(\frac{\sigma V}{V}\right)^2 + 4\left(\frac{\sigma d}{d}\right)^2}$$

Показания вольтметра пробной катушки $V = (0.89 \pm 0.15)$ мВ

$$B_m = (5.4 \pm 0.9) 10^{-4} \text{ Тл}$$

По картине, полученной на экране осциллографа, установим ширину линии ЭПР. Полный раз-

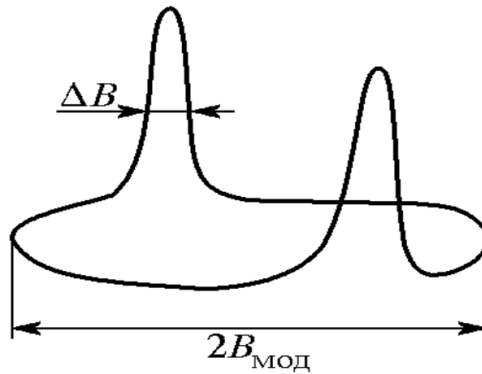


Рис. 6: Сигналы поглощения ЭПР при развертке луча осциллографа напряжением модулирующих катушек

мах горизонтали луча осциллографа $2\Delta L = (7.6 \pm 0.2)$ кл

Ширина линии поглощения на полувысоте кривой поглощения $\Delta l = (1.0 \pm 0.2)$ кл

$$\frac{\Delta B}{2B_m} = \frac{\Delta l}{2\Delta L} \Rightarrow \Delta B = 2B_m \frac{\Delta l}{2\Delta L}, \sigma \Delta B = B \sqrt{\left(\frac{\sigma B_m}{B_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma \Delta l}{\Delta l}\right)^2 + \left(\frac{\sigma 2\Delta L}{2\Delta L}\right)^2}$$

$$\boxed{\Delta B = (1.4 \pm 0.4) 10^{-4} \text{ Тл}}$$

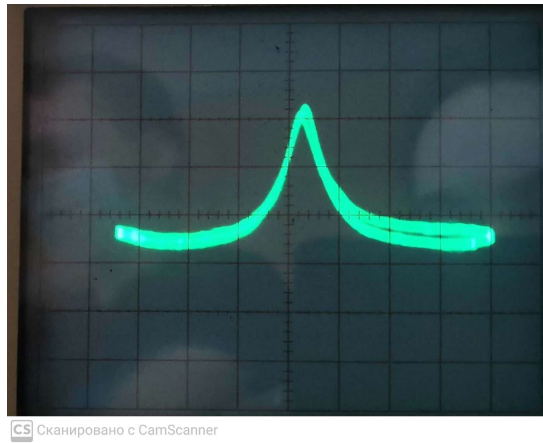


Рис. 7: Изображение на осциллографе (кривая поглощения)

4 Выводы

- В ходе данной работы был получен электронный парамагнитный резонанс на молекулах ДФПГ.
- Определен g -фактор электрона ДФПГ $g = (1.99 \pm 0.06)$, совпадающий с табличным значением в пределах погрешности (и со значением для g -фактора свободного электрона, что подтверждает чисто спиновый характер магнетизма ДФПГ)
- Определена ширина линии ЭПР $\Delta B = (1.4 \pm 0.4)10^{-4}\text{Тл}$