

Alkalmazott Fizikai Módszerek Laboratórium

Elektronspin rezonancia

CSÖRNYEI GÉZA

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Fizikus MSc I



'E' mérőcsoport

Mérés dátuma: 2019.09.27.

Mérés vezetője: Kürti Jenő

1. Bevezetés

Mérésünk célja az ESR spektroszkópai módszerrel való megismerkedés, valamint két előre elkészített mangán és króm minta ESR spektrumának felvétele volt. Az felvett spektrumok segítségével kiértékelési feladatként meghatároztuk a mangán g-faktorát, a két minta hiperfinom kölcsönhatási állandóját valamint a mintában található mangán atomok számát.

2. Mérés elve

Az elektronspin rezonancia egy olyan spektroszkópai módszer, amellyel az elektronok energiaszintjeinek mágneses térben történő felhasadása vizsgálható. A módszer lényege, hogy sztatikus tér hatására a kialakuló Zeeman alnívók között megfelelő frekvenciájú elektromágneses hullámok segítségével átmeneteket hozunk létre. Az átmenetek létrejöttének szükséges feltétele, hogy a sztatikus feszítő tér és a gerjesztő elektromágneses tér között teljesüljön az ún. rezonancia-feltétel:

$$h\nu = g\mu_B B_0, \quad (1)$$

ahol h a Planck-állandó, ν a gerjesztő tér frekvenciája, g a vizsgált anyag g-faktora, μ_B a Bohr-magneton és B_0 a sztatikus mágneses tér indukciója. A mérés során néhány tized T indukciójú mágneses térrel és (a rezonanciafeltételből következően) GHz-es nagyságrendű mikrohullámú gerjesztéssel dolgoztunk.

1. kérdés: Miért ilyen frekvencia- és indukciótartományban dolgoznak a tipikus ESR készülékek?

A frekvencia- és indukciótartománynak csupán praktikai okai vannak. A létrehozott oszcilláló jelet egy hullámvezető segítségével juttatjuk a mintához, melynek mérete a jel hullámhosszának nagyságrendjébe kell essen, viszont praktikai okokból nem lehet se túl kicsi, sem túl nagy, az 1-10 cm-es mérettartomány a legpraktikusabb. Ezen felül, mivel a rezonanciafeltétel miatt rögzítve van a moduláló jel frekvenciája és a sztatikus előfeszítő tér indukciója, a mágneses tér létrehozásának nehézségeit is figyelembe kell venni. Néhány T erősségű tér létrehozható még vasmagos elektromágnesekkel, de a tér növeléséhez nagyobb elektromágnesre van szükség, efelett pedig már bonyolultabb módszerek alkalmazása szükséges. Kisebb terek esetén szintén csak praktikai okok limitálják a mérést, itt már problémás lehet a minta pontos behelyezése a mérőeszköz kisebb mérete miatt.

A hiperfinom felhasadás miatt az egyes Zeeman-szintek tovább hasadnak, emiatt az anyag magspinjétől függően több csúcsot is észlelhetünk az ESR spektrumban, ez esetben pedig a rezonancia-feltétel a következő alakot veszi fel:

$$h\nu = g\mu_B B_0 + Am_I, \quad (2)$$

ahol A a hiperfinom kölcsönhatási együttható, m_I pedig a mag mágneses kvantumszáma. A fenti egyenlet értelmében tehát minden Zeeman-nívó annyi vonalra

hasad, ahányféleképpen beállhat a magspin a külső sztaikus tér irányához képest.

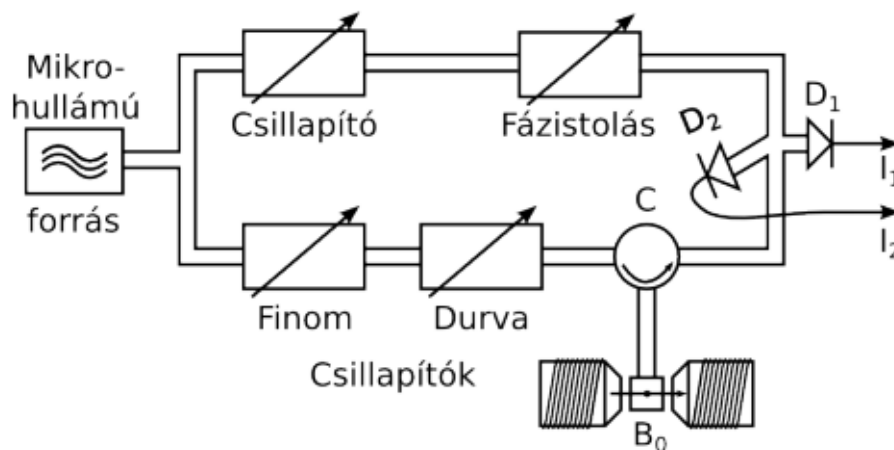
A mérés során a sztatikus mágneses tér változtatása mellett mértük az abszorpciót (pontosabban annak deriváltját). Mivel a jel rendkívül kicsi a zaj erősségéhez képest, ezért szükséges volt egy zajszűrő technika, az ún. *lock-in* módszer használatára. A módszer lényege, hogy egy periodikus jelet viszünk be a mérési folyamatba, majd a kimeneti jelből kiszűrjük a pontosan ugyanígy változó komponenst, így olyan jelet kapunk, mely arányos a vizsgált és a referencia jel szorzatának bizonyos időállandóval kiátlagolt értékével. Ennek segítségével nagyon kis jelek is láthatóvá tehetők a mérés során. A méréshez 99 kHz-es lock-in jelet használtunk.

2. kérdés: Miért pont 99 kHz-es jelet használtunk?

A jóval kisebb frekvenciájú modulálás esetében nehezebb kiszűrni a valódi jelet a zajból, emiatt nagyobb frekvenciákat választanak. A jelen értéknél jóval nagyobb frekvenciák esetében nehezebb meghatározni a jel amplitúdóját (valamint több *lock-in* erősítő esetében az elérhető maximális frekvencia is 100 kHz-es nagyságrendű). Felső határként meg van szabva az is, hogy a moduláló frekvenciának jóval kisebbnek kell lennie, mint a frekvenciaegységekben kifejezett vonalszélességnél (1).

3. Mérési elrendezés

A mérés elrendezése a 1. ábrán látható. Az egyes eszközök rövid leírása megtalálható (2)-ben.



1. ábra. A mérés elrendezése

A mérést számítógépről végeztük. A mérőeszközön állítani lehetett a diódaáramot, a csillapítást valamint a fázist, előbbi kettő beállított értéke a mangán és a króm minta esetében is 112 illetve 210 volt, míg a fázis a mangán esetén a 387, míg a króm minta esetén a 326 értékre lett beállítva.

3. kérdés: Miért (nem) ugyanolyan távolságra vannak a hiperfinom felhasadást szenvedett csúcsok?

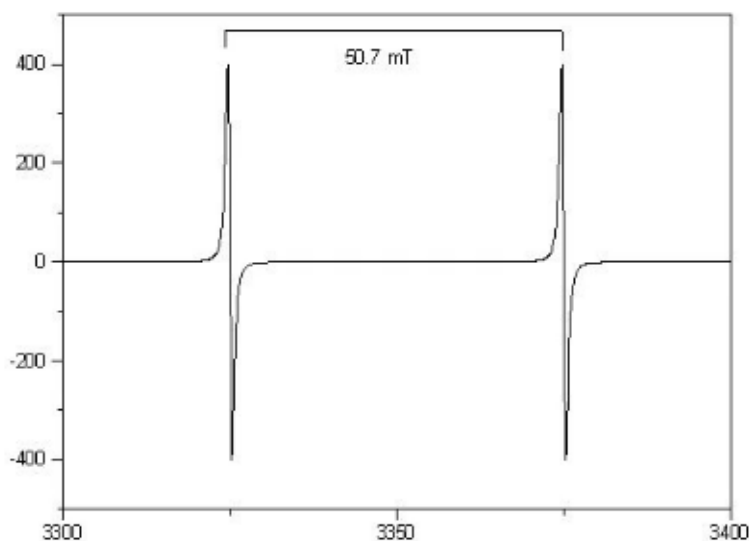
A (2)-ben található levezetés és a végső képlet alapján látszik, hogy a vonalak egyenlő távolságra kell elhelyezkedjenek, hiszen a szomszédos vonalak között csak $\Delta m_I = \pm 1$ lehet a különbség. Azonban, ahogy az (2)-ben is ki lett emelve, csak a egyik komponenst vettük figyelembe az energiaszintek számításához, az erősebb komponenseket elhanyagoltuk. Amennyiben perturbációszámítással figyelembe vennénk azokat is, az esetben látszana, hogy eltérést okoznak, emiatt lesznek eltérések a mért vonalhelyzetek és a számolt energiaértékek között.

4. kérdés: Miért (nem) ugyanakkora a hiperfinom felhasadást szenvedett vonalak amplitúdói?

$I=1/2$ magspinű atomok esetében mint például a ^1H , a ^{19}F vagy a ^{31}P , ha a felhasadást ekvivalens protonok okozzák, akkor az egyes vonalak intenzitása a Pascal-háromszögnek megfelelően fog alakulni. Amennyiben nem ekvivalensek a protonok, az esetben az egyes vonalak intenzitása azonos lesz.

5. kérdés: H atom ESR spektruma

A hidrogénatom ESR spektruma a 2. ábrán látható.



2. ábra. A hidrogénatom ESR spektruma

Ahogy a fenti ábrán is látszik, a hiperfinom felhasadás által két vonal jelenik meg a hidrogén ESR spektrumában, ebből következően a hidrogénatom magspinje $m_I=1/2$. A két ugyanolyan intenzitással rendelkező vonal egymástól 506.8 G-ra helyezkedik el.

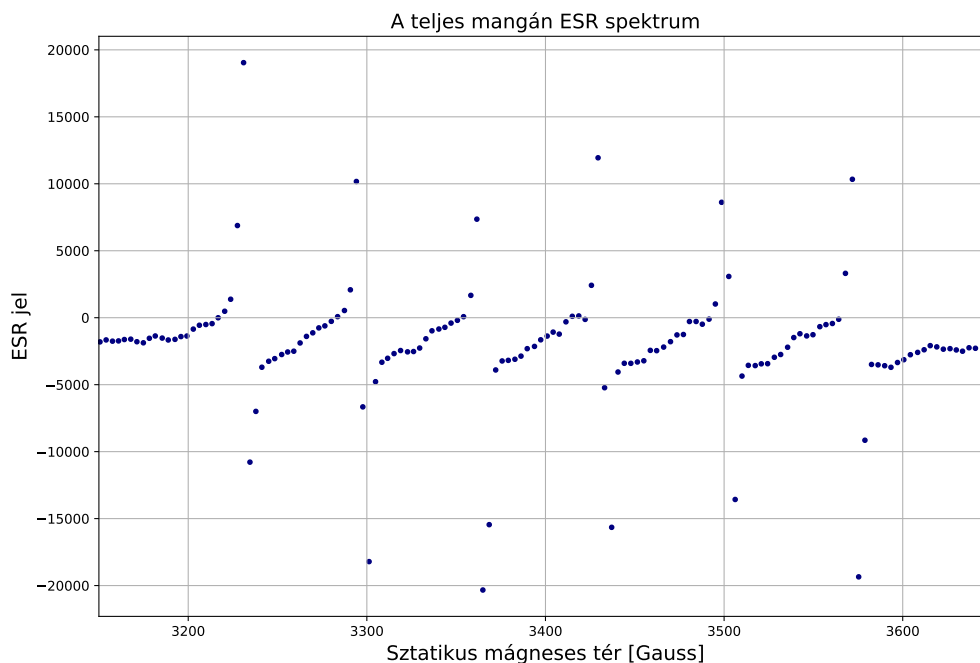
4. Kiértékelés

4.1. Alapvető módszerek

Méréseinket a mangán minta ESR spektrumának felvételével kezdtük. A mérés célja a magnézium g-faktorának és a hiperfinom kölcsönhatási együtthatójának meghatározása volt. A mérés során a mérőprogram beállításai az alábbiak voltak:

- Erősítés: 0 dB
- Érzékenység : 1 mV
- Időállandó : 500 ms
- Meredekség : 24 dB/D
- Moduláló frekvencia : 99000 Hz
- Moduláció amplitudója : 0.198 Gauss

Az egyes spektrumokon a mért diódaáram látható különböző sztatikus mágneses tér indukcióértékek esetére. A mangán minta esetében először olyan indukciótartományban vettük fel a spektrumot, hogy az összes hiperfinom felhasadt csúcs is biztosan látszódjon spektrumon (3. ábra), majd nagyobb felbontással felvettük a csúcsok spektrumait is. Elegendő idő hiányában azonban csak az egyik csúcs részletes spektrumát tudtuk felvenni, ezen spektrum látható a 4. ábrán.



3. ábra. A mangán minta ESR spektrumában látható csúcsok. Hat különböző csúcs látható ebben a spektrumban, ebből következően a mangán magspinje $5/2$.

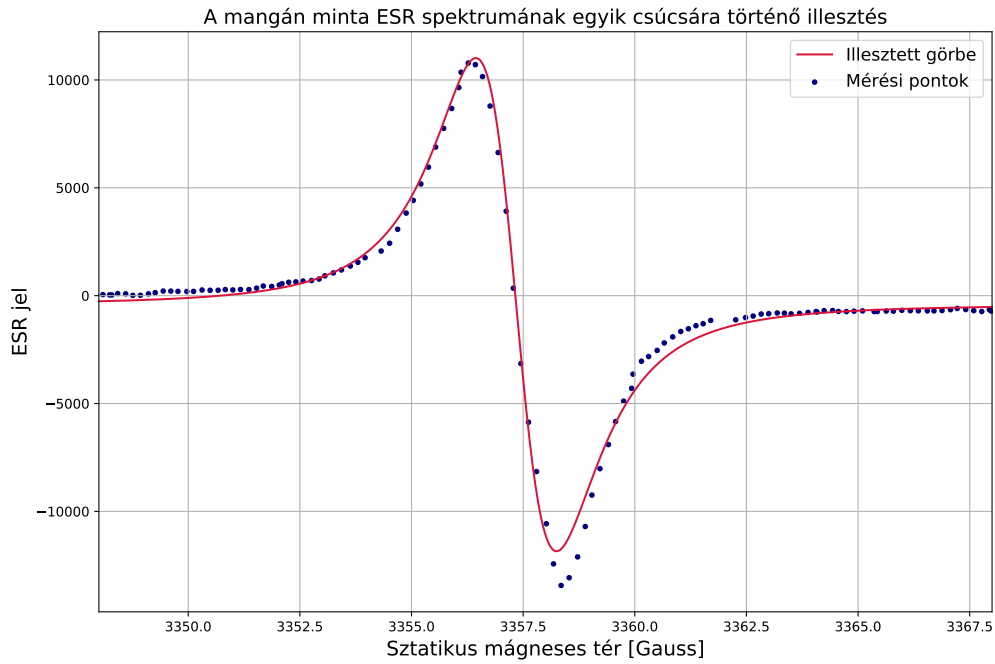
A felvett csúcsra Lorentz-görbe deriváltakot illesztettem, melynek képlete:

$$f'(x) = \frac{2a(x - x_0)}{(b^2 + (x - x_0)^2)^2}, \quad (3)$$

mivel a Lorentz-görbe ennek megfelelő paraméterezésű alakja:

$$f(x) = -\frac{a}{b^2 + (x - x_0)^2}, \quad (4)$$

tehát a derivált illesztésének paramétereiből következtetni tudunk a neki megfelelő Lorentz-görbére is.

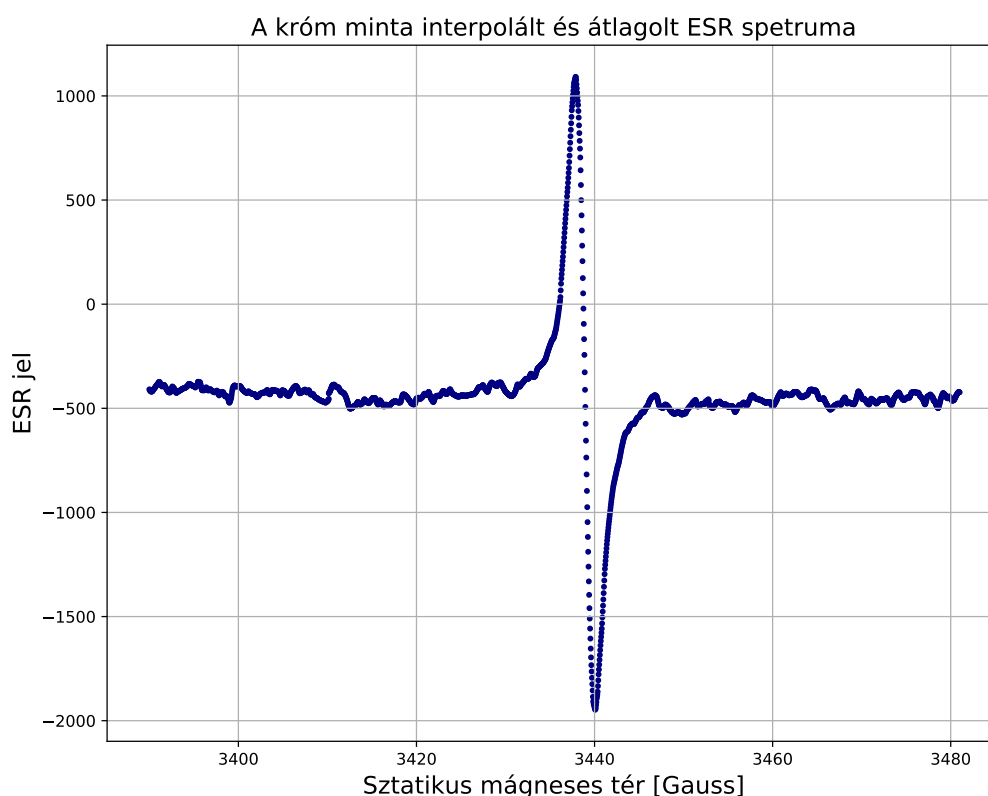


4. ábra. A mangán minta ESR spektrumában látható egyik csúcs illesztése. A méréshez a mérőprogramon belül az érzékenységet 5 mV-ra állítottuk, a többi beállítás megfelelt a korábbiaknak.

Az illesztési paraméterek a fenti jelöléseknek megfelelően:

- $a = -6.7495 \cdot 10^4 \pm 2.179 \cdot 10^3 \text{ 1/G}^2$
- $b = 1.565 \pm 0.019 \text{ G}$
- $x_0 = 3357.44 \pm 9.463 \cdot 10^{-3} \text{ G}$

A mangán g-faktorának és hiperfinom felhasadási együtthatójának kiszámításához azonban szükségünk van a gerjesztő mágneses tér frekvenciájára. Azonban nem csak a mangán mintán végeztünk mérést, hanem egy króm mintán is, amelyet a kalibrációra használhatunk, mivel ismert volt a benne levő krómatomok száma, valamint a króm g-faktora is. A króm minta valójában egy összetétel volt: bár első ránézésre csak egyetlen csúcs látszott a spektrumban, azonban a króm minta két különböző magspinű összetevőből állt: az egyik izotóp magspinje $3/2$ volt, így négy csúcsként jelent meg a spektrumban, míg a másiknak 0 volt, ettől származott a 6. ábrán látható erős csúcs.

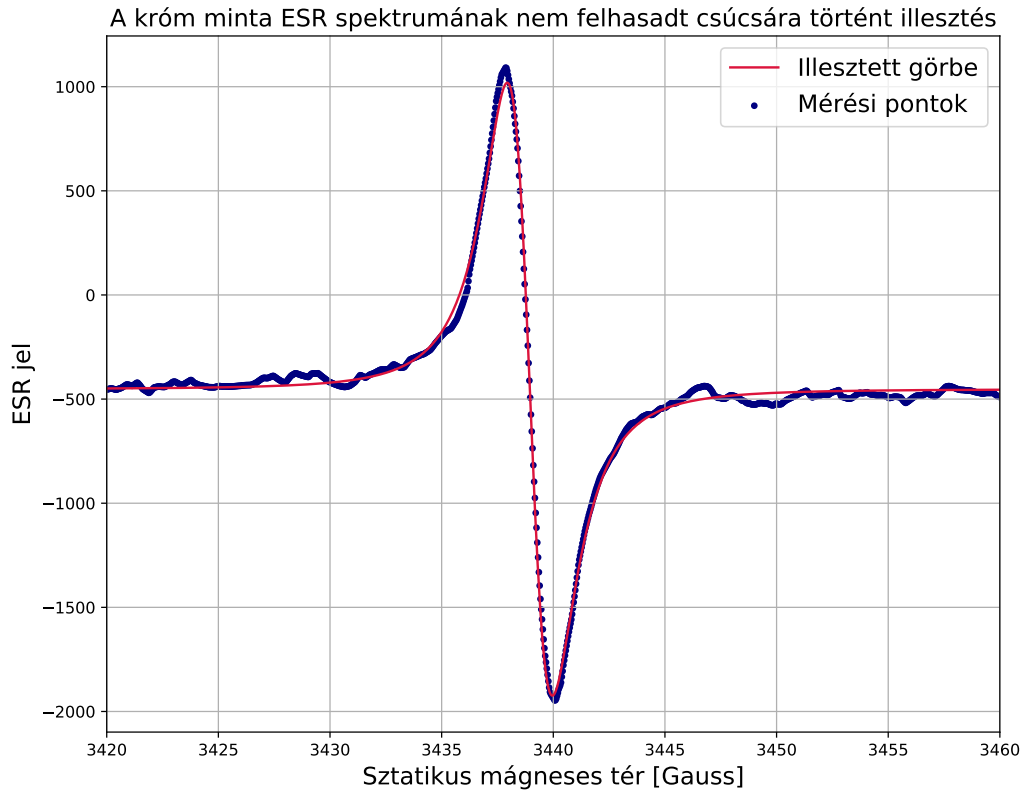


5. ábra. A króm minta ESR spektruma

A hiperfinom felhasadást szenvedett króm izotóp hiperfinom kölcsönhatási együtthatójának meghatározásához mindenképp látnunk kellene a felhasadt csúcsokat a spektrumban. Ennek érdekében a csúcs körül három különböző mérést végeztünk, hogy ezen méréseket összeátlagolhassuk. Mivel a méréseket különböző felbontással végeztük (valamint mivel nem azonos pontokban voltak mintavételezve a spektrumok), szükséges volt az egyes spektrumok újramintavételezése, melyet lineáris interpolációval végeztem. Az egyes spektrumok $500\mu\text{V}$ -os mérés határ mellett lettek felvéve. Az interpolált spektrumokat ezek után összeátlagoltam, így kapva a fentebb látható ábrát.

A kapott átlagspektrumra a már fentebb is látott módon Lorentz-görbe deriváltat illesztettem, hogy a görbe helyét meghatározzam. Az illesztés a 9. ábrán

látható.



6. ábra. A króm minta ESR spektrumának illesztése

Az illesztési paraméterek a (3) képletnek megfelelő jelöléssel:

- $a = -1.213 \cdot 10^4 \pm 8.405 \cdot 10^1 \text{ 1/G}^2$
- $b = 1.750 \pm 4.581 \cdot 10^{-3} \text{ G}$
- $x_0 = 3438.95 \pm 2.291 \cdot 10^{-3} \text{ G}$

Mivel a króm g-faktorát ismertnek tekinthettük ($g_{\text{Cr}}=1.98 \pm 0.0001$), így használhattuk a rezonanciafeltételt a gerjesztő tér frekvenciájának meghatározásához:

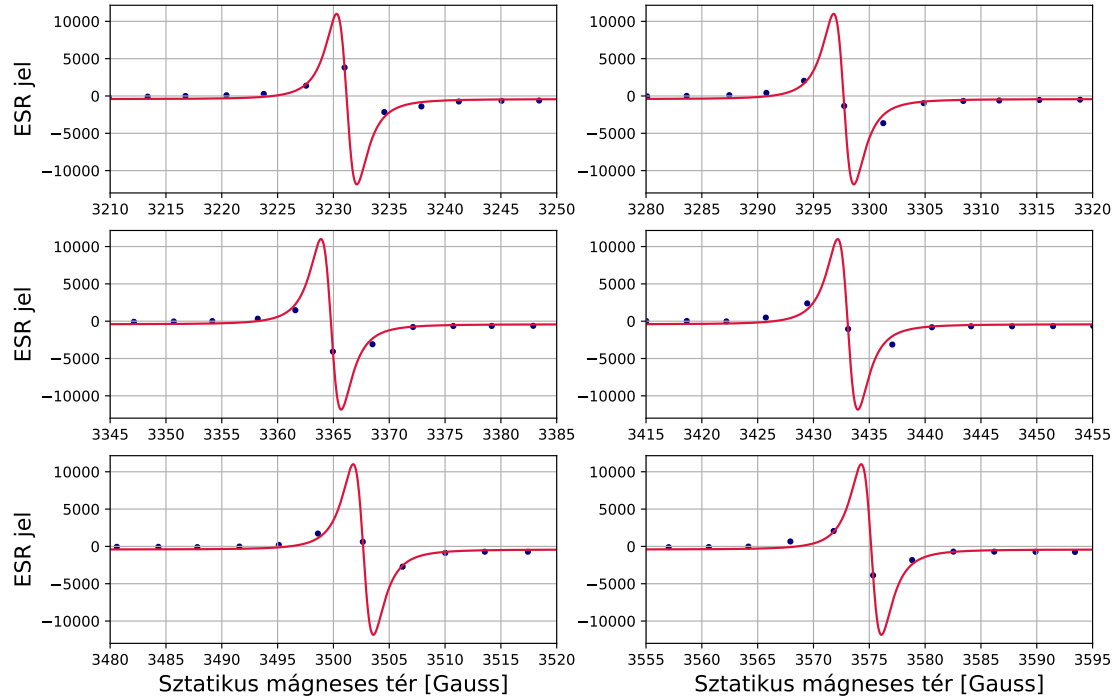
$$\nu = \frac{g\mu_B B_0}{h} \quad (5)$$

A fenti képlettel kapott frekvenciaérték $\nu = 95.389 \pm 0.005 \text{ GHz}$ volt, ami várakozásunknak megfelelően a mikrohullámú tartományba esett. Az érték hibáját az illesztési hiba és a g-faktor relatív hibájának terjedésével számoltam.

4.2. ^{55}Mn g-faktora és hiperfinom kölcsönhatási állandója

A mangán g-faktorának és a hiperfinom kölcsönhatási állandójának meghatározásához szükségünk lenne hasonló illesztésekre a mangán spektrum többi csúcs

esetére is, azonban idő hiányában azokról nem tudtunk spektrumot felvenni. A probléma azonban kiküszöbölhető, amennyiben azon feltevással élünk, hogy az egyes csúcsok formája egyforma: ekkor elegendő a fenti illesztésből kapott paraméterekkel leírt görbét elcsúsztatni más x_0 értékekre. Ezt úgy valósítottam meg, hogy az egyes tartomány adatait felosztottam a csúcsokra, majd a fenti görbét illesztettem mindegyikre úgy, hogy csak a görbe helyét hagytam meg illesztési paraméternek. Az így kapott illesztések a 7. ábrán, míg az illesztésből kapott értékek a 1. táblázatban láthatók.



7. ábra. A mangán spektrumában látható összes csúcs illesztése

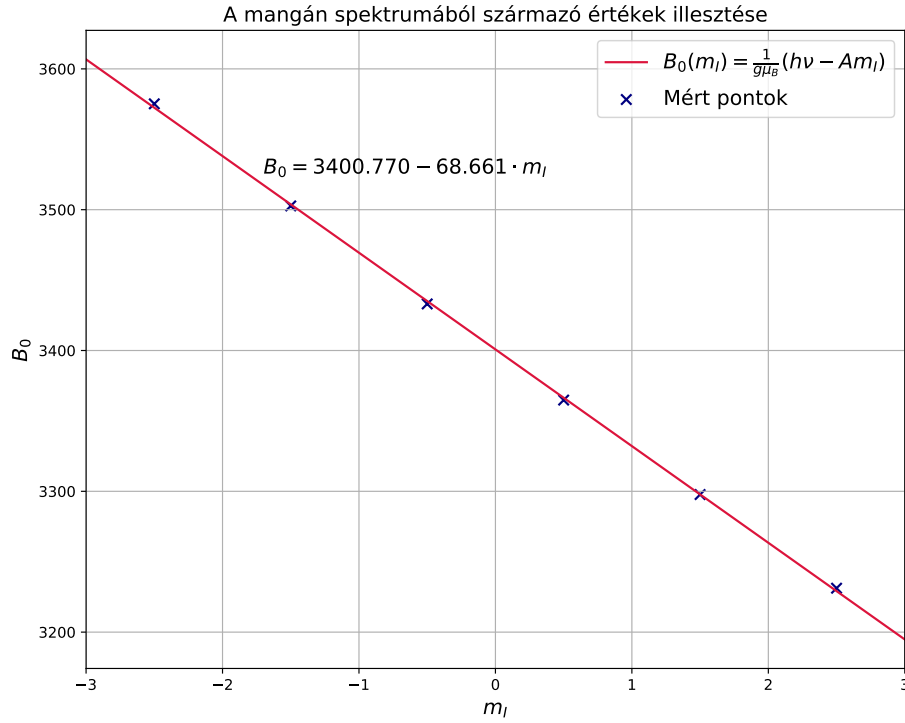
m_I	x_0 [G]	$x_{0, \text{err}}$ [G]
-5/2	3575.181	0.0184
-3/2	3502.675	0.0192
-1/2	3433.072	0.0196
1/2	3364.789	0.0234
3/2	3297.711	0.0144
5/2	3231.191	0.0173

1. táblázat. Az illesztésből kapott sztatikus mágneses indukció értékek és azok hibái. Az egyes magspin-vetület értékeket az (2) egyenlet alapján párosítottam a mágneses indukció értékekhez (kisebb magspin értékhez nagyobb mágneses indukciót várunk a rezonanciafeltétel alapján)

Az 1. táblázatban található értékekre a rezonanciafeltétel alapján $B_0(m_I) = b - a \cdot m_I$ alakú egyenest illesztettem, ugyanis a rezonanciafeltétel alapján

$$B_0(m_I) = \frac{1}{g\mu_B}(h\nu - Am_I). \quad (6)$$

Az így végzett illesztés a 8. ábrán látható.



8. ábra. A mangán minta adatainak illesztése a g-faktor és a hiperfinom kölcsönhatási állandó meghatározásához

Az illesztési paraméterek értékei:

- $a = 68.661 \pm 0.534$ G
- $b = 3400.77 \pm 0.911$ G

Amennyiben összevetjük az elméleti és az illesztett egyenesalakját látszik, hogy $a = \frac{A}{g\mu_B}$ valamint $b = \frac{h\nu}{g\mu_B}$. Ebből következően az ^{55}Mn g-faktora:

$$g_{\text{Mn}} = \frac{h\nu}{\mu_B b} = 2.00267 \pm 0.00055,$$

valamint hiperfinom felhasadási együtthatója:

$$A_{\text{Mn}} = ag\mu_B = 1.275 \cdot 10^{-25} \pm 9.918 \cdot 10^{-28} \text{ J.}$$

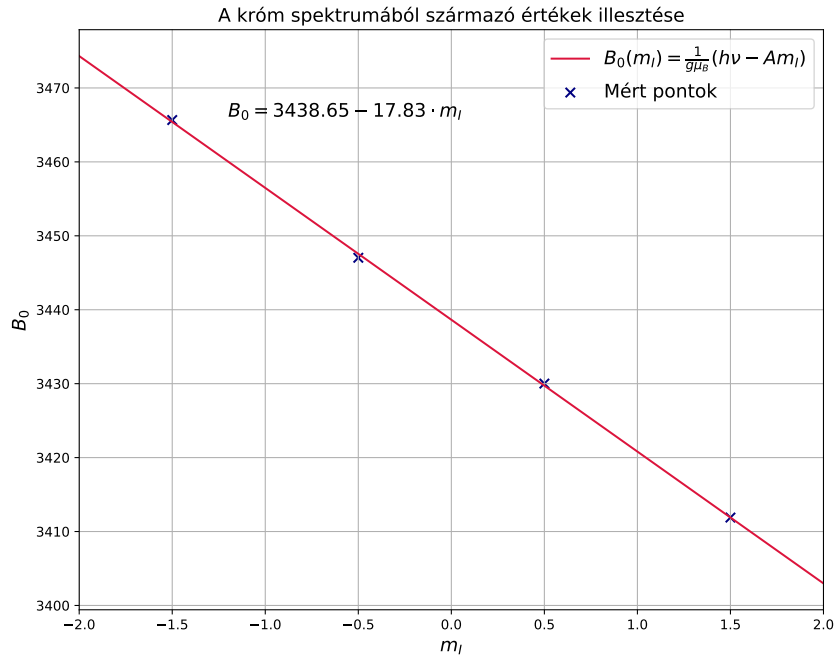
4.3. ^{53}Cr hiperfinom kölcsönhatási együtthatója

A hiperfinom kölcsönhatási állandó számításához először detektálnunk kell a felhasadt csúcsokat. A kiátlagolt spektrumon (6. ábra) olyan kitüremkedéseket kerestem, melyek egymástól egyelő távolságra vannak. Ezen keresést kézi leolvasással végeztem, ennek megfelelően értelemszerűen nagyobb hibát kell becsülni. A leolvasott értékeket és a becsült hibát, melyben figyelembe vettem a csúcs láthatóságát, a 2. táblázat tartalmazza.

m_I	x_0 [G]	$x_{0,\text{err}}$ [G]
-3/2	3411.89	0.5
-1/2	3430.01	0.7
1/2	3447.03	0.7
3/2	3465.66	0.5

2. táblázat. A króm minta ESR spektrumából leolvasott értékek

A táblázatban a korábbihoz hasonló módon egyenest illesztettem, mely illesztés a 9. ábrán látható.



9. ábra. A króm finomszerkezeti együtthatójának meghatározásához készített illesztés

Az illesztési paraméterek:

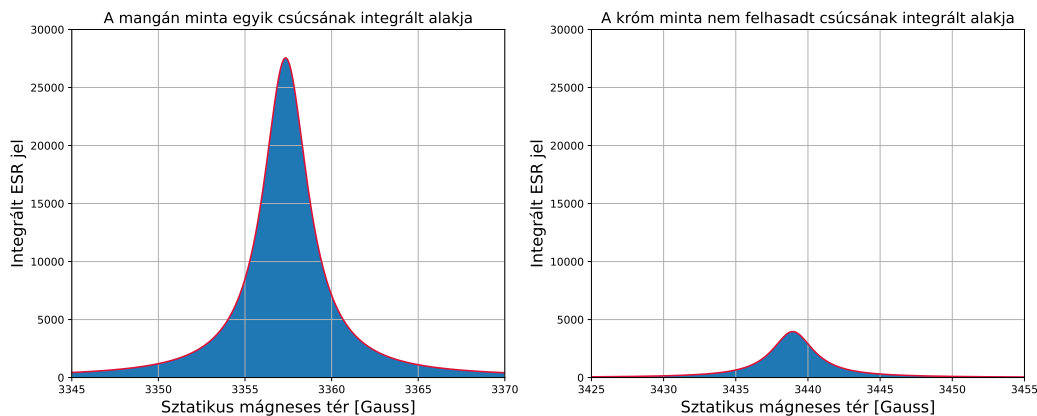
- $a = 17.83 \pm 0.208$ G
- $b = 3438.65 \pm 0.232$ G

Ebből következően a ^{53}Cr hiperfinom kölcsönhatási együtthatója:

$$A_{\text{Cr}} = ag\mu_B = 3.274 \cdot 10^{-26} \text{ J.}$$

4.4. ^{55}Mn atomok számának meghatározása

A mérés kiértékelésének utolsó feladatáént a mintában található mangán atomok számának meghatározását kaptuk. Az atomok száma egyenesen arányos az integrált ESR görbe alatti területtel, azonban a konkrét átváltási faktorokat nem ismerjük. Ennek kiküszöbölésére ismertnek tekintettük a króm mintában található atomok számát, amely $N_{\text{Cr}} = 8.3 \cdot 10^{13}$ volt. Amennyiben kiintegráljuk a mangán spektrumban látható csúcsok alatti területtel és ezt összevetjük a króm minta spektrumában látott csúcs alatti területtel (itt csak a nem felhasadt csúcs alatti területet veszem, a kisebbek ehhez képest elhanyagolható járulékot adnának és bizonytalan lenne az illesztésük), akkor megkapjuk a keresett atomszámot. A görbék alatti területek összevetése látható a 10. ábrán. Fontos, hogy az egyes csúcsokat azonos skálára kell állítani, mivel eltérő érzékenység mellett lettek felvéve a hozzájuk tartozó spektrumok, ennek elmulasztása torzíthatja az eredményeket.



10. ábra. A csúcsok alatt területek összevetése

Mivel a mangán minta spektrumában hat csúcs volt, melyeket ugyanazon csúcsalakkal illesztettem meg, ezért a mangán esetében a számolt terület hatszorosát kell venni, hogy a felhasadt csúcsokat teljes egészében figyelembe vehessem. A két csúcs területének aránya (melyeket a python programcsomag numerikus integráljával számoltam) $\frac{T_{\text{Mn}}}{T_{\text{Cr}}} \approx 6.184 \pm 0.142$ volt, ezáltal a mintában található mangán atomok száma:

$$N_{\text{Mn}} = 6 \cdot 6.184 \cdot N_{\text{Cr}} = 3.080 \cdot 10^{15} \pm 7.083 \cdot 10^{13}.$$

5. Diskusszió

Mérésünk során sikeresen meghatároztuk a ^{55}Mn g-faktorát, mely jó egyezést mutatott az irodalmi értékekkel, valamint meghatároztuk a kapott minták hiperfinom kölcsönhatási állandóját is. Ezen felül a mért spektrumokkal becslést is tudtunk adni a mintában található mangán atomok számára is.

Hivatkozások

(1).: <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/docs/userguide-06.en.pdf>

(2).: <http://metal.elte.hu/oktatas/alkfizlab/meresleirasok/ESRmeres.pdf>