

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. A 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, mely mérete a jel hullámhosszának nagyságrendjébe kell essen, viszont praktikai okokból nem lehet sem 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.

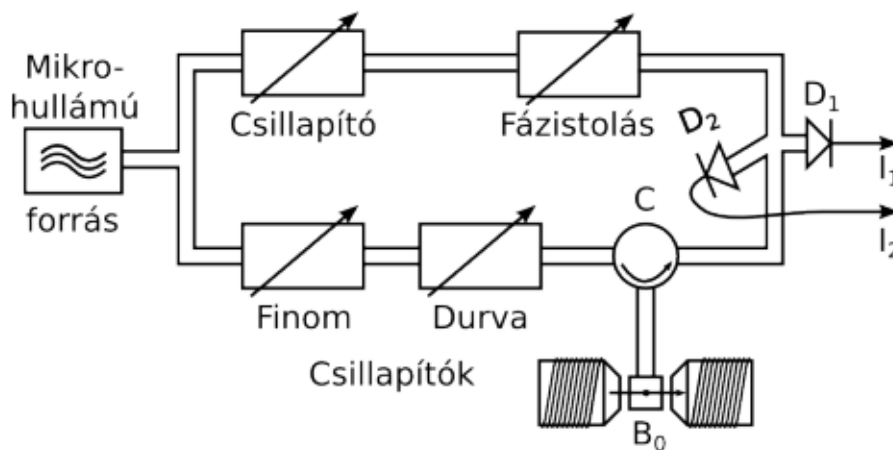
A mérés során a sztatikus mágneses tér változtatása mellett mértük az abszorpciót (pontosabban annak deriváltját). Mivel a jel rendkívül kicsi a zaj erősségéhez képest, ezért szükséges volt egy zajsűrítő technika, az ún. *lock-in* módszer használata. A módszer lényege, hogy egy periodikus jelet viszünk 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 vonalszélesség (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?

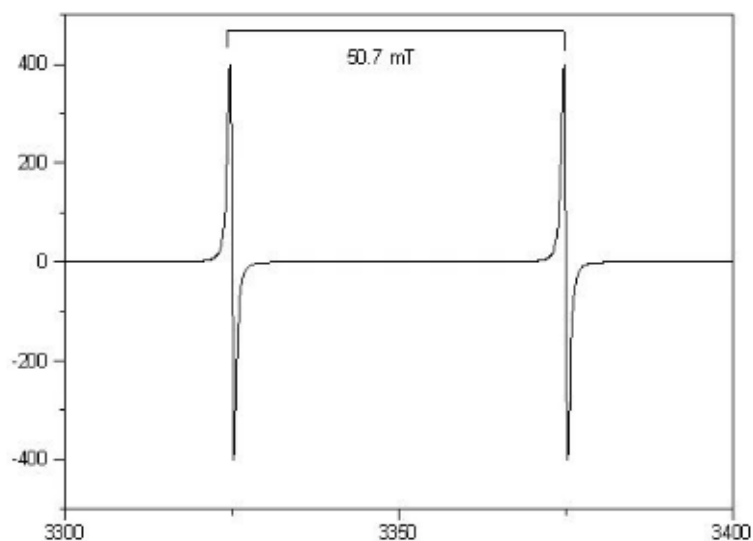
A (2)-ben található levezetés és a végső képlet alapján látszik, hogy a vonalak egyenlő távolságra kell elhelyezkedjenek, hiszen a szomszédos vonalak között csak $\Delta m_I = \pm 1$ lehet a különbség. Azonban, ahogy az (2)-ben is ki lett emelve, csak a egyik komponenst vettük figyelembe az energiaszintek 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 (3).

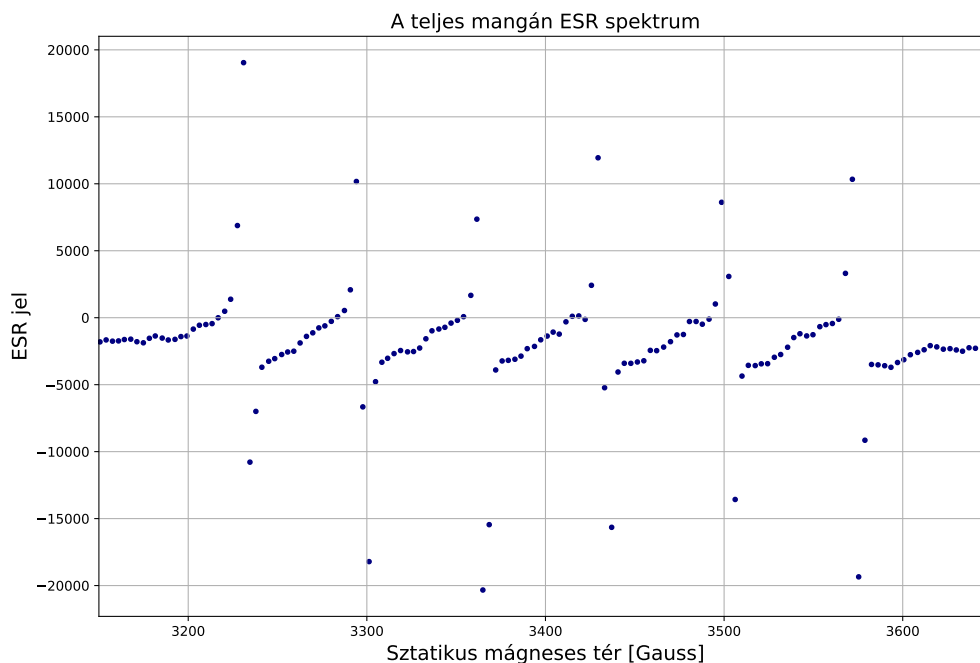
4. Kiértékelés

4.1. Mérés menete

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 $5/2$.

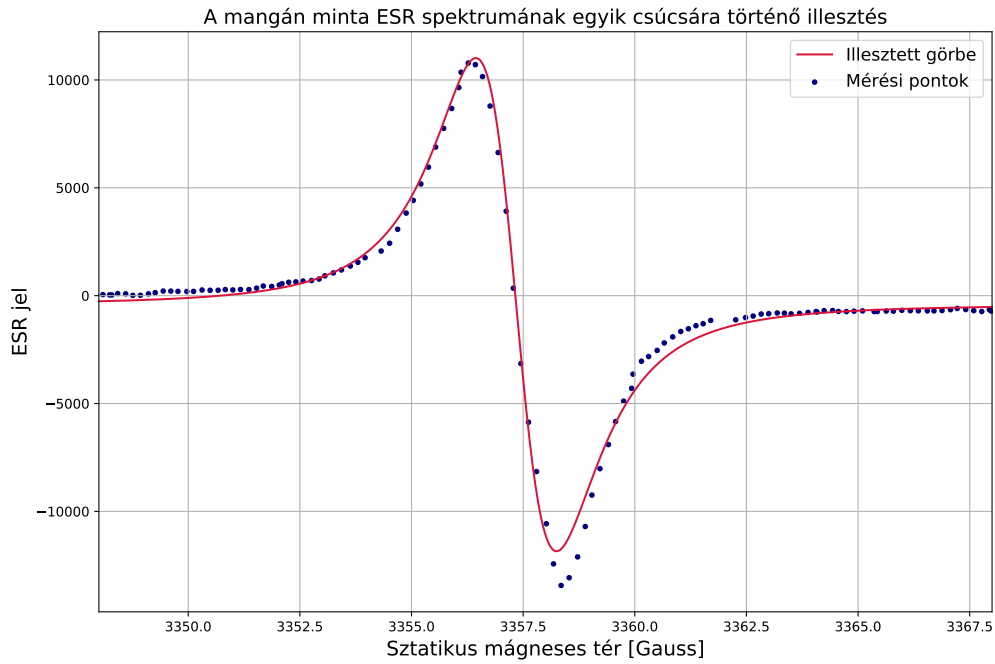
A felvett csúcsra Lorentz-görbe deriváltakot illesztettem, melynek képlete:

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

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.

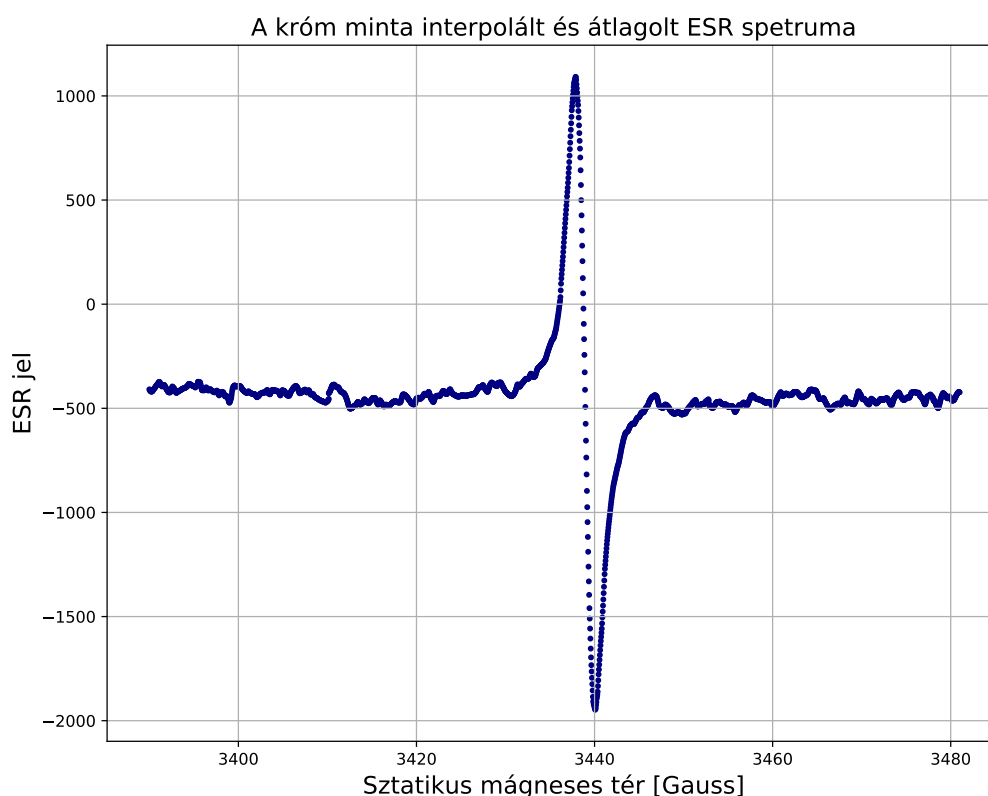


4. ábra. A mangán minta ESR spektrumában látható egyik csúcs illesztése. A méréshez a mérőprogramon belül az érzékenységet 5 mV-ra állítottuk, a többi beállítás megfelelt a korábbiaknak.

Az illesztési paraméterek a fenti jelöléseknek megfelelően:

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

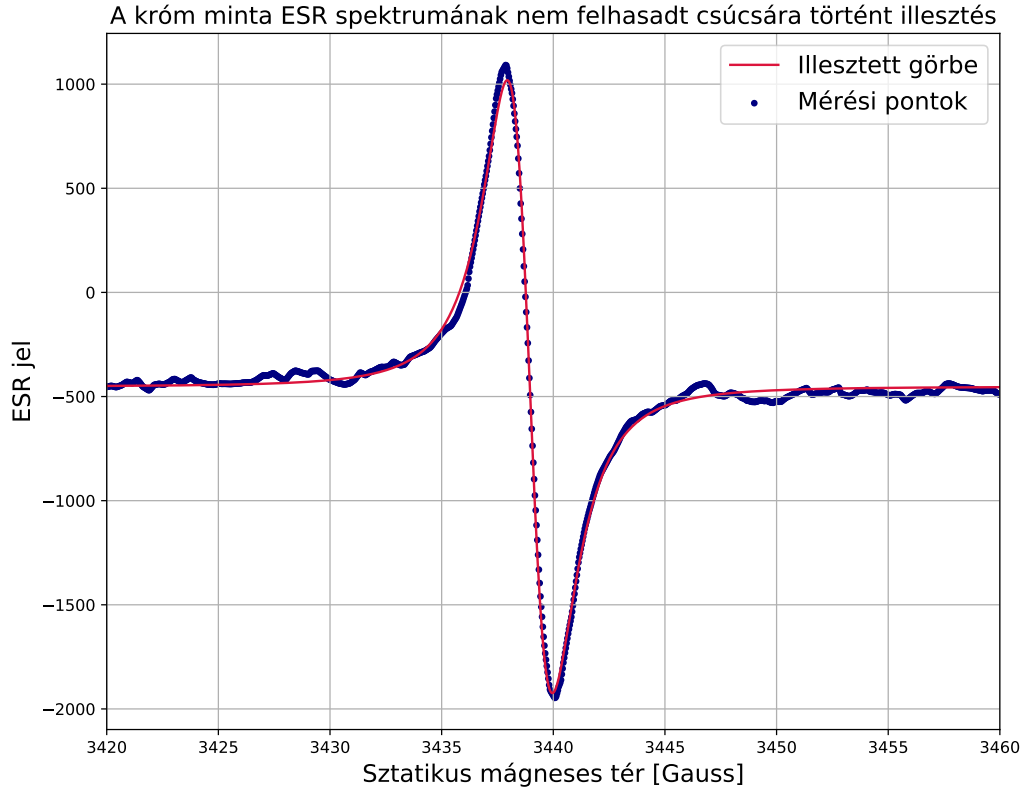
A mangán g-faktorának és hiperfinom felhasadási együtthatójának kiszámításához szükségünk van a gerjesztő mágneses tér frekvenciájára is. Azonban nem csak a mangán mintán végeztünk mérést, hanem egy króm mintán is, amelyet a kalibrációra használhatunk, mivel ismert volt a benne levő krómatomok száma, 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:

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

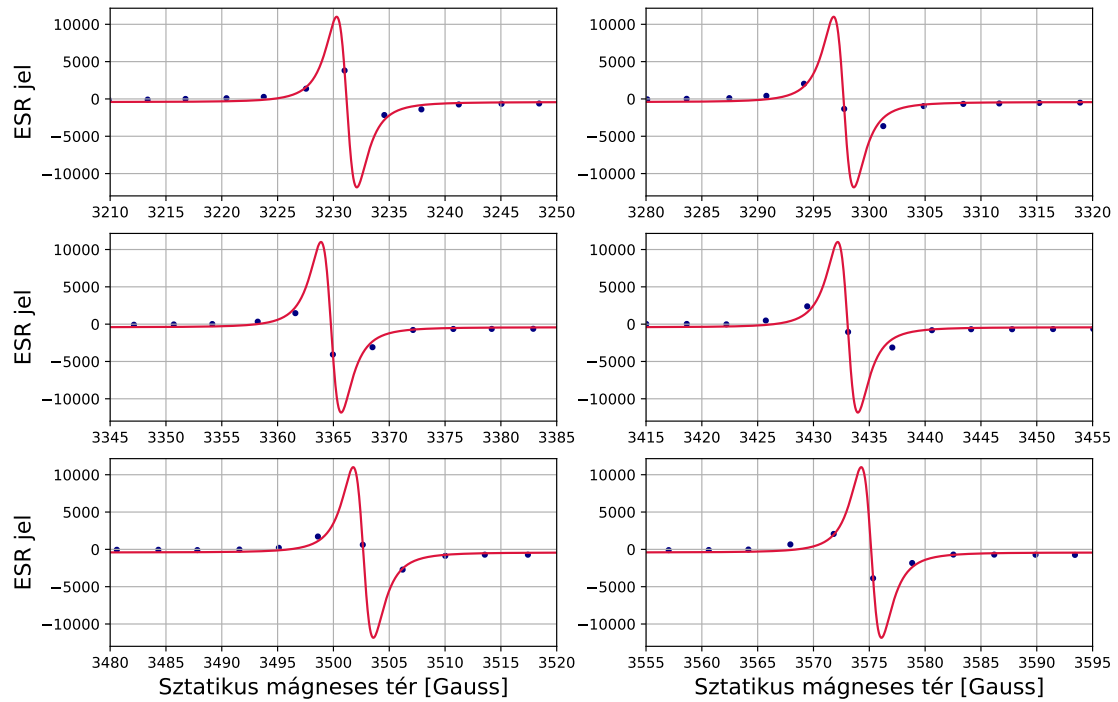
Mivel a króm g-faktorát ismertnek tekinthettük ($g_{Cr}=1.98\pm0.0001$), így használhattuk a rezonanciafeltételt a gerjesztő tér frekvenciájának meghatározásához:

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

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 feltevessel 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 a teljes tartomány adatsorát 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

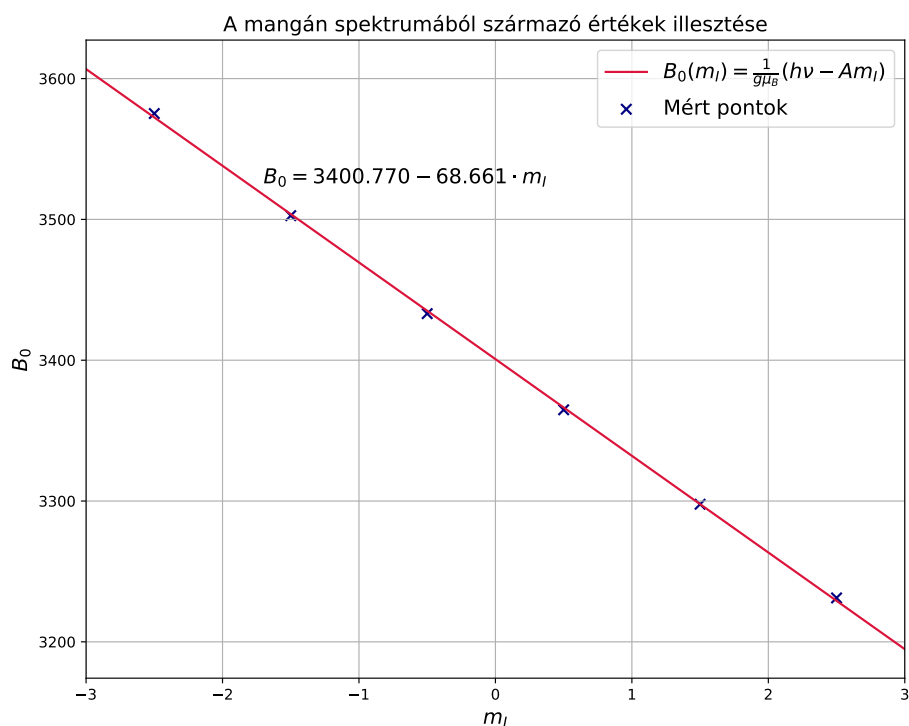
m_I	x_0 [G]	$x_{0,\text{err}}$ [G]
-5/2	3575.181	0.0184
-3/2	3502.675	0.0192
-1/2	3433.072	0.0196
1/2	3364.789	0.0234
3/2	3297.711	0.0144
5/2	3231.191	0.0173

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 egyenes alakját 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:

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

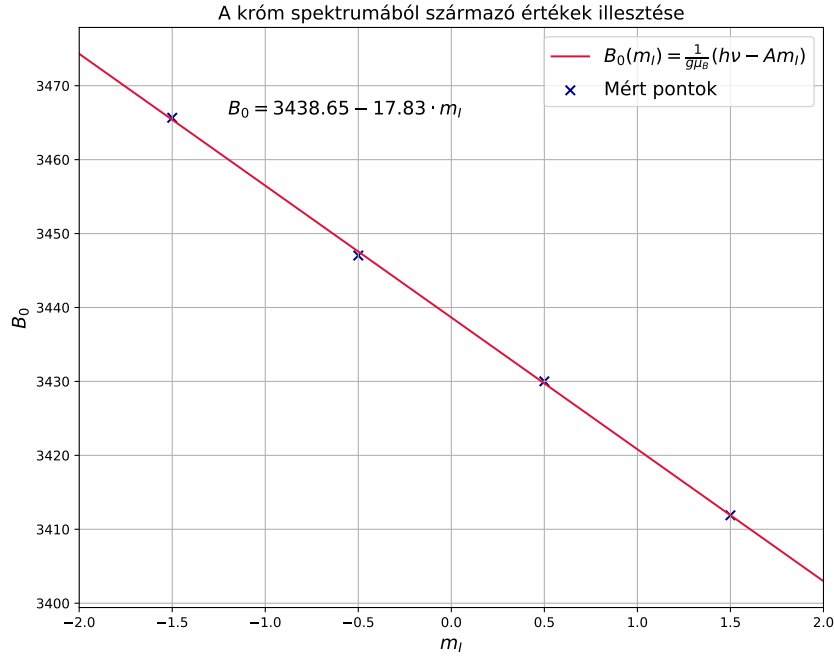
4.3. ^{53}Cr hiperfinom kölcsönhatási együtthatója

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:

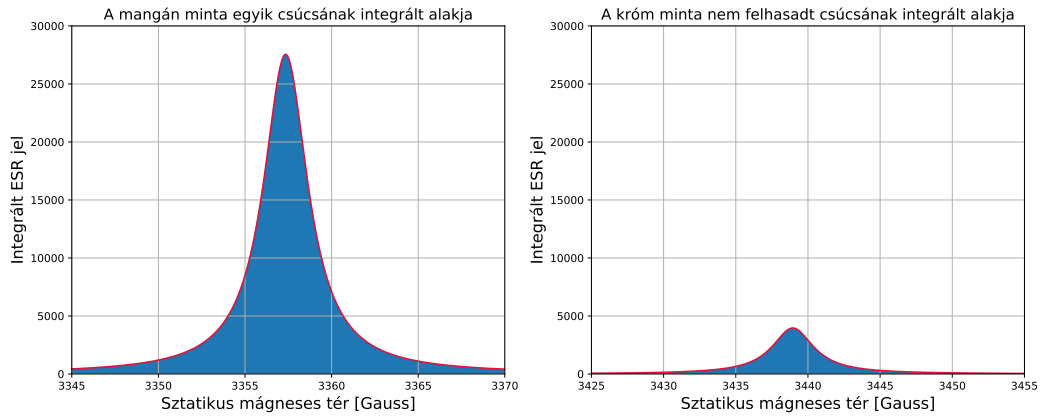
- $a = 17.83 \pm 0.208$ G
- $b = 3438.65 \pm 0.232$ G

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 csúcs-alakkal 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 integrál-jával 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 hiper-finom 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>
- (3).: <http://www.egyankosh.ac.in/bitstream/123456789/15798/1/Unit-11.pdf>