

## תהודה מגנטית אלקטרונית (ESR) – חלק א'

רשימת מונחים שיש להכיר לפני קריאת התדריך: *unpaired electron*, רדיקל חופשי, פיצול זימן (Zeeman), התפלגות בולצמן, פרמיאביליות, *Electron Paramagnetic ,Radio Frequency Resonance*.

### מטרת הניסוי

מדידת המקדם הקבוע של הסליל החיצוני, בשיטת תהודת סחריר (ספין) האלקטרון (*ESR – electron spin resonance*)

### מבוא

תהודת ספין האלקטרון היא שיטה בה חוקרים תכונות של חומרים בעלי אלקטרונים לא מזווגים. בתהודת ספין האלקטרון (ESR) נמדדת בליעת אנרגיה ע"י אלקטרונים בלתי מזווגים הנמצאים בשדה מגנטי. לכל אלקטרון מספר ספין קוונטי חצי שלם  $s = \frac{1}{2}$  עם היטלים לכיוון הציר המועדף (הנבחר לרוב כ-  $\hat{z}$ ) של  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . לכל אלקטרון מומנט מגנטי מתאים:

$$(1) \quad \vec{\mu} = -g\mu_B \vec{s}$$

כאשר  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0.927 \cdot 10^{-23} \frac{J}{T}$  הוא המגנטון של בוהר, ו- $g$  הוא קבוע הפיצול. עבור אלקטרון חופשי  $g = 2.0023$ . הגדרנו את ה- $g$ -factor של האלקטרון להיות חיובי ולכן ב-(1) מופיעה סימן מינוס. בנוכחות שדה מגנטי חיצוני  $\vec{B}$  המומנט המגנטי של האלקטרון יתיישר במקביל ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) או באנטי-מקביל ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) לשדה המגנטי. האנרגיה  $U$  במצבים השונים נקבעת לפי אפקט זימן:

$$(2) \quad U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\mu_B m_s B$$

כאשר נבחר כי ההיטל  $m_s$  הוא ההיטל של  $s$  בכיוון  $\vec{B}$ . לאלקטרונים ספין  $s = \frac{1}{2}$ , אזי,  $m_s$  יכול לקבל אחד משני ערכים  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . מכאן, ההפרש בין שתי רמות האנרגיה האפשריות הוא:

$$(3) \quad \Delta U = U\left(\frac{1}{2}\right) - U\left(-\frac{1}{2}\right) = g\mu_B B$$

התפלגות האלקטרונים בשתי רמות האנרגיה (ניתנת בשיווי משקל לפי הסטטיסטיקה של בולצמן) היא כזו שהרמה התחתונה ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) מאוכלסת יותר מהרמה העליונה ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ).

\*\*\*

**שאלה:** תאריכו את הפולריזציה ספין ב  $B = 1T$  לפי

$$\frac{P_{\uparrow} - P_{\downarrow}}{P_{\uparrow} + P_{\downarrow}}$$

כאשר למשל:

$$P_{\uparrow} = \mathbb{P}\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$$

\*\*\*

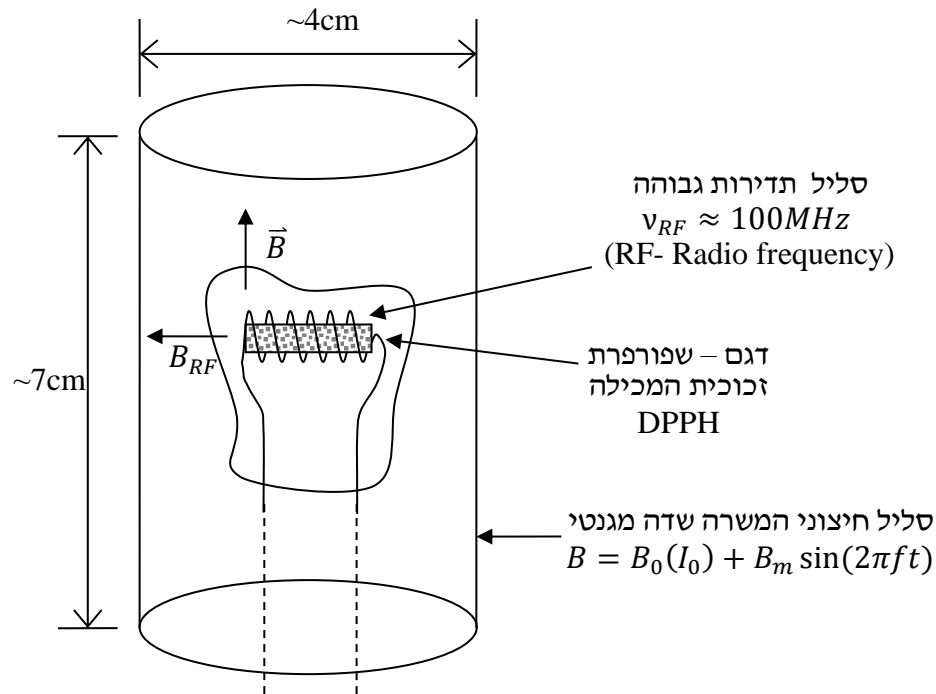
תחת קרינה אלקטרומגנטית חיצונית קלאסית, ההסתברות למעבר שווה בשני הכיוונים (למה?).  
להיווצרות קו בליעה חייבים שיתקיימו בחומר תהליכים לא אלסטיים של איבוד אנרגיה. תהליכים כאלה קיימים בגלל אינטראקציית ספין – מסילה (בין תנועה של אלקטרון והספין שלו). כתוצאה מכך, תהיה בליעת אנרגיה בדגם.

אספקת האנרגיה לדגם (מקור הפוטונים) מבוצעת באמצעות הפעלת שדה אלקטרומגנטי בתדירות  $\nu_{RF}$ , (Radio frequency) בעל מישור קיטוב המאונך לכיוון השדה המגנטי  $B$  (איור 1). תנאי התהודה הוא:

$$(4) \quad \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B} \stackrel{\text{def}}{=} B_{res} = B$$

כאשר  $h = 6.624 \cdot 10^{-34} J \cdot s$  הוא קבוע פלנק. בניסוי זה נשנה את השדה המגנטי  $B$  ובעזרתו את רמות האנרגיה. זאת בניגוד למקובל בספקטרוסקופיה בה משנים את  $\nu_{RF}$ .

המערכת הניסויית



איור 1: סכמה של מערכת הסלילים בניסוי. בסליל החיצוני 4 שכבות של 110 ליפופים (בסה"כ 440 ליפופים). מתח החילופין בסליל החיצוני הוא בתדירות  $f = 50\text{Hz}$ . את השדה המגנטי במרכז הסליל ניתן לחשב בקירוב של סליל דק

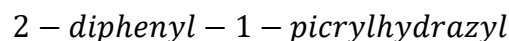
סופי:  $B = \mu_0 NI / \sqrt{h^2 + D^2}$  כאשר  $N$  – מספר הליפופים,  $h$  – גובה של הסליל (0.07 מטר) ו- $D$  – הקוטר הממוצע שלו (0.04 מטר).

מערכת הניסוי מתוארת באופן סכמתי באיור 1. המערכת מורכבת משני סלילים: סליל חיצוני (גדול) וסליל פנימי לתדירות גבוהה (קטן). בתוך הסלילים מוצב הדגם. הזרם הזורם בסליל החיצוני (הגדול) יוצר את השדה המגנטי  $H = kI$  שמקביל לציר  $\hat{z}$ . אנו משתמשים במערכת יחידות MKS ולכן  $B = \mu_0 H = \mu_0 kI$ . ניתן להזרים בסליל החיצוני זרם חילופין  $I_m$  בתדר  $f = 50\text{Hz}$  וכן זרם ישר  $I_0$ . זרם החילופין מוזרם במהלך כל הניסוי ואילו את הזרם הישר נזרים רק בחלק מהניסוי. ניתן לקבוע את האמפליטודה של זרם החילופין וכן את זו של הזרם הישר (ללא תלות). השדה המגנטי הכולל בכוון האנכי המתקבל הוא:

$$(5) \quad B = \mu_0 k \cdot (I_0 + I_m \sin(2\pi ft))$$

בתוך הסליל החיצוני מוצב סליל התדירות הגבוהה. בסליל קטן זה מוזרם זרם חילופין היוצר שדה אלקטרומגנטי  $B_{RF}$  בתדירות קבועה  $\nu_{RF} \approx 100\text{MHz}$ . המערכת מייצרת את תנודות ה-RF באמצעות מעגל פנטודה (נורה עם חמש אלקטרודות) עם משוב חיובי היוצר את התנודות ומהווה מחולל תדר. התדירות המדויקת רשומה על כל מערכת. תדירות זו מושפעת במקצת מקבל משתנה שממוקם במערכת ה-oscillator feedback - ונועד לכיון של מערכת ה-Feedback. ניתן לשנות את הקיבול של קבל זה באמצעות חוגה (ראו איור 4, החוגה השחורה שבקדמת מתנד ה-ESR). על כל מכשיר יש מדבקה בה רשומים שני תדרים המתאימים לשני ערכים נתונים של חוגת הקבל. יש להניח תלות ליניארית של התדר בערך החוגה בתחום שבין שני הערכים המצוינים, כדי לחשב לפיהם את התדר לכל ערך ביניים של החוגה (לבצע אינטרפולציה ליניארית). השדה של התדירות הגבוהה ניצב לשדה של הסליל החיצוני. אנו נניח כי השדה מקביל לציר  $\hat{x}$ .

הדגם נתון בתוך סליל התדירות הגבוהה. הדגם הוא פחמימן מוצק הנקרא:



או בקיצור DPPH. DPPH מכיל רדיקלים חופשיים, שלהם אלקטרונים בלתי מזווגים (*unpaired electrons*). הצימוד בין אלקטרונים אלה לבין הסריג האטומי הוא חלש, ולכן ערכו של  $g$  עבור אלקטרונים ב-DPPH קרוב לערכו של  $g$  עבור אלקטרונים חופשיים:

$$g(\text{DPPH}) = 2.0036 \pm 0.0002$$

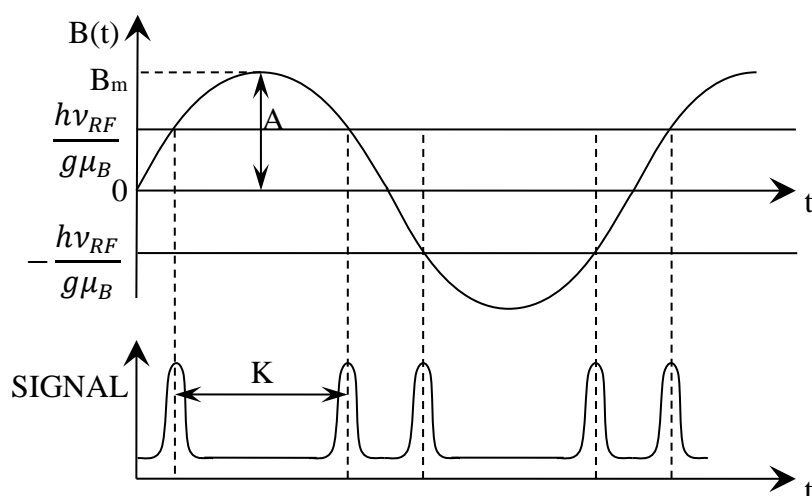
**שאלה:** כיצד מזהה מערכת הניסוי את מצב התהודה (הספק מקסימאלי של בליעת אנרגיה ע"י הדגם בגלל מעבר אלקטרונים מרמה נמוכה לרמה גבוהה)?

**תשובה:** הדגם נמצא בתוך סליל התדירות הגבוהה שמהווה חלק ממעגל תהודה RLC טורי, עם תדירות עצמית של  $\frac{1}{\sqrt{LC}}$ . כשהשדה המגנטי  $B$  מביא את הרמות למצב של תהודה, משתנה הסוספטיביליות המגנטית

של דגם ה-DPPH בליבת הסליל, וזו בתורה משנה את ההשראות של הסליל ואת ההתנגדות האפקטיבית שלו (אם נמדל את הסליל כסליל מעשי).

ההתנגדות האפקטיבית של הסליל היא פונקציה של בליעת האנרגיה ע"י הליבה. במצב תהודה ההתנגדות במעגל ה-RLC גדלה וגורמת להגדלת אמפליטודת התנודה. המשוב החיובי של המחולל האחראי ליצירת תנודות ה-RF מתעצם באופן מתכונתי להתנגדות זו. המחולל מייצר אות שעובר מעגל מיישר-מתח ומגבר תדרים נמוכים ואז מובל דרך קבל טורי ליציאת המכשיר. באופן זה, האות המתקבל ביציאה פרופורציונאלי להספק של הבליעה המתרחשת בליבת הסליל.

בגלל האופן בו מעגל המדידה המסוים הזה פועל, מדידת התהודה חייבת להיות דינאמית ולא סטטית. הדבר נגרם מכך שקבל הטורי הממוקם ביציאת המכשיר, חוץ מלוודא שהמתח הגבוה באנודה לא יגיע למגעים של יציאת המכשיר, גם חוסם אותות קבועים (DC) מלהגיע ליציאה. לכן, אם מביאים את המערכת למצב תהודה סטטי לא יתקבל אות ביציאה. יש "לחלוף" על פני מצב התהודה באופן דינאמי כדי למדוד את אות התהודה. במערכת המעבדה, זה נעשה על ידי שינוי השדה המגנטי באופן מחזורי (מודולציה) בתדר איטי יחסית של 50 הרץ. כיוון שהשדה משתנה בזמן, פער האנרגיה בין רמות הספינים נמצא רק זמן קצר במצב התהודה ומיד יוצא ממצב זה ולכן בליעת התהודה חוזרת על עצמה עד ארבע פעמים במחזור אחד של שדה המודולציה.



איור 2: השדה המגנטי של סליל הגדול כתלות בזמן (משטנה בתדירות  $50\text{Hz}$ ), ואות הבליעה כמוצג על מסך האוסצילוסקופ כתלות בזמן כאשר  $I_0 = 0$ .

במערכת הניסיונית ניתן כאמור לשנות הן את  $B_0$  והן את  $B_m$ . כפתור ה-MODULATION בספק הכוח של ESR, משנה את האמפליטודה של גל הסינוס ב- $B$ , כלומר הוא מקטין או מגדיל את  $B_m$ . בהתאם לכך משתנים (איור 2) המרחקים בין הסיגנלים על צג הסקופ (הפרשי הזמן בין קבלת התהודה). מתקבל סיגנל של תהודה כאשר פער האנרגיה בין שתי רמות הספינים (הנקבע ע"י השדה שיוצר הסליל החיצוני) מתאים לתדירות  $\nu_{RF}$  של השדה האלקטרומגנטי המסופק ע"י סליל התדירות הגבוהה (לפי משוואה 4).

הזרם הישר  $I_0$  העובר בסליל החיצוני קובע את השדה המגנטי  $B = \mu_0 H$ . על ידי הוספת הזרם הקבוע  $I_0$  תעלה הסינוסואידה באיור 2 בהתאם. אם  $B_0$  יתלכד עם  $\frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$  נקבל חיתוך של הסינוסואידה עם הקו  $\frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$  בדיוק בצמתים של הסינוס. נקודות אלה נמצאות במרחקים שווים ושנוי האמפליטודה של המודולציה אינו משנה אותן.

מכאן שניתן לזהות את הזרם בו מתקיים  $B_0 = \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$  על ידי התנאים הבאים:

א. יש רק שני שיאי בליעה בכל מחזור של  $B_m$ .

ב. המרחק בין שיאי הבליעה שווה.

ג. המרחק בין שיאי הבליעה בלתי תלוי במשרעת של  $B_m$ .

שימו לב: אם שדה המודולציה חזק מידי אתם יכולי לקבל שיאי בליעה נושפים נוספים.

## ספרות עזר

קריאת חובה:

1. Elementary Modern Physics / Atam P, Arya (1974), 6.3-6.4 סעיפים
2. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel 3<sup>rd</sup> ed (1996) ch. 16 pp. 501-510

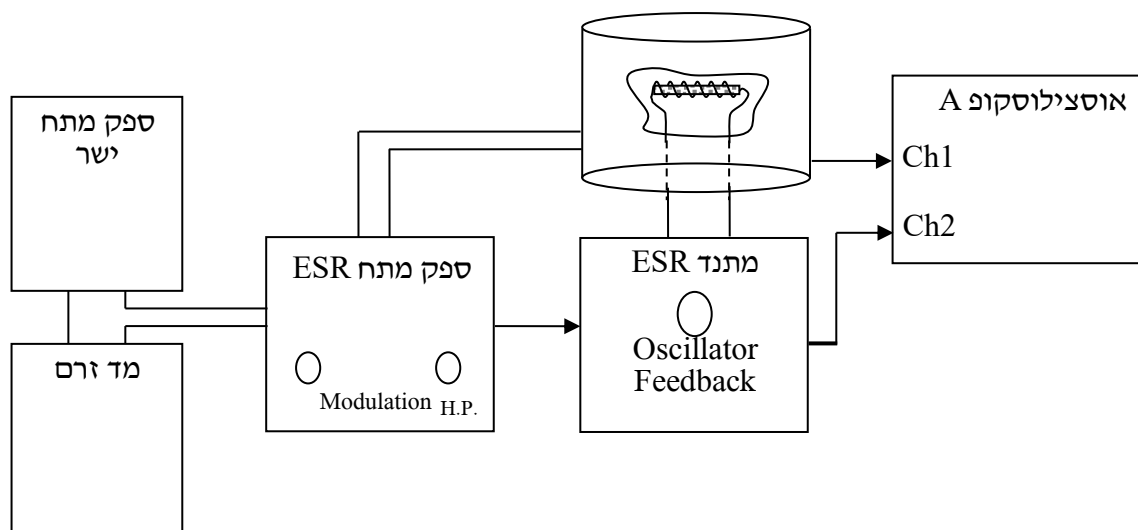
הרחבה:

1. Halliday, Resnick, "Physics" Chap' 37-7 Wiley (3rd Ed.)
2. Dekker, "Solid State Physics" Chap' 20, Prentice – Hall

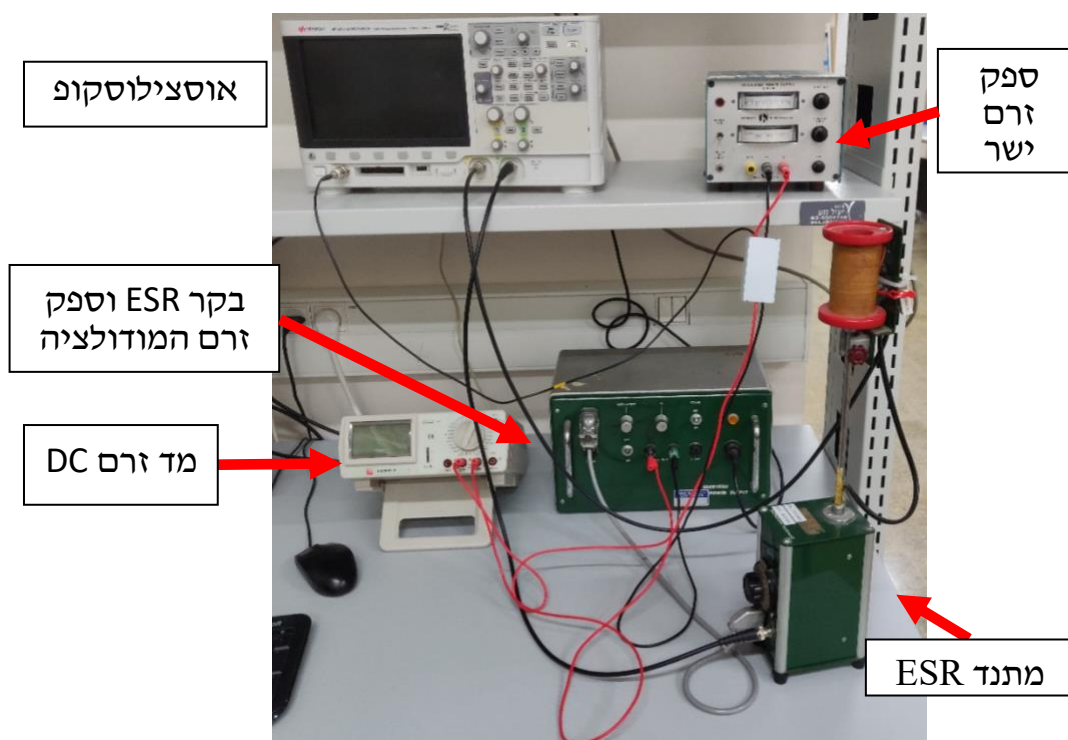
**באתר הקורס קיימת מצגת לניסוי, מומלץ מאוד להתבונן בה.**

## שאלות הכנה

1. חלקיק בעל ספין  $s=3/2$ , קבוע פיצול של  $g = 2$  ומגנטון בוהר של  $10^{-23} \frac{J}{T}$  נמצא בסביבה של שדה מגנטי של  $3T$ . מהי התדירות המינימאלית הדרושה לקיום מצב תהודה, מהו אורך הגל המתאים?
2. מה תפקידו של השדה האלקטרומגנטי בתדר גבוה RF (Radio Frequency) הנוצר בסליל התדירות הגבוהה?
3. בניסוי ESR מדוע חשוב שהדגם יהיה במרכז הסליל החיצוני?
4. מה צפוי לקרות לאות הנמדד בניסוי ESR ככל שנוריד את טמפרטורת הדגם?
5. מה הוא כיוונו של השדה המגנטי המשתנה בתדר  $\nu_{RF}$  ביחס לשדה החיצוני? נמקו. מה יקרה אם השדות אינם מכוונים בהתאם?



איור 3: תיאור סכמתי של מערכת הניסוי.



איור 4: צילום של מערכת הניסוי



איור 5: צילום של דגם DPPH הממוקם בתוך סליל (לרוב מוסתר)

## מהלך הניסוי

### כיוון המערכת לקבלת אות בליעת ESR

- (1) הפעילו את האוסצילוסקופ ואת ספק ה-ESR. הדליקו גם את מתג המודולציה בספק ה-ESR.
- (2) לאחר שהסקופ סיים להידלק, פתחו את התוכנה "Keysight BenchVue".
- (3) בערוץ 1 של הסקופ דוגמים את הזרם שזורם בסליל החיצוני על ידי מדידת המתח הנופל על נגד המחובר אליו בטור. הנגד הטורי שעליו הסקופ מודד את המטח עם התנגדות של כ- $0.82\Omega$  עם שגיח יחסית של 5%, נרצה למדוד אותו עם דיוק יותר טוב על ידיה הזרמת זרם ישר מספק זרם (מודולציה מחובה). תשתמשו בערך ההתנגדות הזאת בהמשך.
- (4) ודעו שהאוסצילוסקופ נמצא ב- Normal mode.
- (5) בערוץ 2 של הסקופ מודדים את אות התהודה של האוסצילטור, המתקבל ממעגל ה-Feed-Back. וודאו שהoutput מחובר לערוץ 2 בסקופ.
- (6) לקבלת אות הבליעה, הגדילו את ה-MODULATION למקסימום, כך שהשדה בסליל החיצוני "יסרוק" את תחום האנרגיות הגדול ביותר. קבעו את **הסקאלה של ציר הזמן** בסקופ להיות בסביבות  $5ms/square$  כדי שתוכלו לראות בבירור את המודולציה (שהיא בתדר של 50Hz).
- (7) כדי להתאים את תדר מעגל ה-LC לזיהוי הבליעה אתם משנים את הקבל C. קיבול הקבל נשלט על ידי החוגה של OSCILLATOR FEEDBACK. תשחקו אתו כדי לראות אות בליעה מקסימאלי
- הערה:** במצב זה המתנד רגיש להפרעות מהסביבה. על מנת להתמודד עם כך, ניתן להיעזר בכפתור ה-H.T. בספק הכוח של ESR. כפתור זה מאפשר כיוון עדין של כפתור ה-OSCILLATOR FEEDBACK במתנד.
- (8) כדי לדעת את תדר התהודה מדויק יותר רשמו את ערך החוגה של OSCILLATOR FEEDBACK. על קופסת המתנד ESR רשומים שני ערכי תדירות ושני ערכי קיבול יחסי. תשתמשו בהם כדי למצוא

את התדר  $\nu_{RF}$  על ידי התאמה לינארית. זה התדר של הסליל הקטן עימו תעבדו למשך כל הניסוי. חשבו את עוצמת השדה המגנטי  $B_{res}$  שייצור תהודה בתדר זה.

(9) וודאו ששני האותות מוצגים בבירור על הסקופ. שימו לב שרכיב ה-DC (השדה הקבוע) בסליל החיצוני הוא 0, מכיוון שספק המתח הישר אינו פועל.

**מדידת  $k$  לפי מודולציה מינימאלית עבור תהודה**

- (1) שנו את המודולציה ומצאו את הערך הגבולי של  $B_m$  בו מתחיל אות הבליעה.
- (2) הציגו את האותות שמופיעים בסקופ ברזולוציה מקסימאלית ובעזרת התוכנה שמרו את האותות במצב זה. אם התחלת הבליעה אינה "חדה", שמרו מספר מצבים שמתארים את "תהליך" התחלת הבליעה. התייחסו גם למינימום וגם למקסימום בערוץ  $X$ . שמרו נתונים גם מצב בו המודולציה גדולה בהרבה מהערך המינימלי הדרוש ליצירת תהודה.
- (3) טענו את האותות למחשב והציגו אותם בגרף. מתוך הגרף, העריכו את המתח שבו מתרחשת התהודה וחשבו ממנו את הזרם הזורם בסליל החיצוני.
- (4) מצאו את  $k$  מתוך הקשר  $H = kI$ . נדגיש כי היחס בין  $H$  ו- $I$ , אותו סימנו ב- $k$ , הוא פקטור גאומטרי הנובע ממידות הסליל. בהתאם, יחידותיו הן  $[k] = 1/m$ .

**מדידת  $k$  בעזרת זרם ישר**

בסעיף זה אתם מזרימים זרם ישר בסליל החיצוני ומכוונים אותו כך שרכיב ה-DC ( $B_0$ ) בשדה המגנטי של הסליל החיצוני יהיה שווה ל- $B_{res}$ . על ידי מדידת הזרם הישר במצב זה ניתן לחשב את  $k$ .

- (1) סובבו את הגבלת המתח בספק ה-DC ל-0 והפעילו אותו.
- (2) הפעילו את מד הזרם הדיגיטאלי. וודאו כי מד הזרם במצב מדידת זרם ישר של עד 2A.
- (3) **שימו לב! אין להעלות את הזרם מעל  $I_0 = 600mA$ .** כדי לכוון הגבלת זרם תעשו כדלקמן:

- a. תעלו את המתח באיטיות ותעקבו אחר הזרם על בספק.
  - b. אם הגעתם עד 0.6 A תסובבו את הכפתור של הזרם עד שהוא יתחיל להורי את הזרם מתחת ל-0.6 A.
  - c. אם לא הצלחתם על ידי העלאת מתח להגיע ל-0.6 A תעלו את הזרם עם חוגה של הזרם.
- (4) נרצה להגיע למצב תהודה שבו  $B_0 = B_{res} = \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$  כפי שמפורט במבוא לשם זיהוי מצב זה נבדוק את התנאים הבאים:

- a. מרחק שווה בין השיאים.
  - b. המרחק בין השיאים בלתי תלוי במשרעת המתח על הסליל החיצוני  $B_m$ .
  - c. השיאים מתקבלים בנקודות ההתאפסות של המודולציה.
- (5) שנו את הזרם  $I_0$  ומצאו את הזרם בו מתקיימים התנאים למעלה. שמרו את האותות במצב זה וצרו את הגרף שלהם. רשמו גם את הזרם מהמולטימטר.

(6) מצאו את  $k = \frac{H}{I_0} = \frac{1}{\mu_0} \frac{B}{I_0}$  ממדידה זו והשוו למדידה הקודמת.



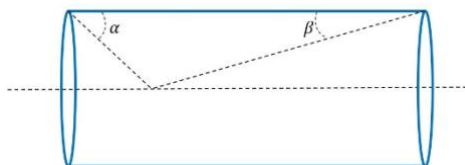
### זיהוי תהודה בשיטת XY

- 1) העבירו את האוסילוסקופ למצב XY וודאו שערוץ 1 הוא בצימוד DC וסובבו את כפתור המודולציה למינימום.
  - 2) שנו את הזרם  $I_0$  עד לקבלת תמונה סימטרית מהקצוות. הגדילו את הרזולוציה ככל הניתן כדי לדייק בקביעת מצב זה. רשמו את הזרם במצב הסימטרי  $I_0$  ושמרו את האותות במצב זה (כיוון שהאוסילוסקופ לא מאפשר שמירה במצב XY, לכן צריך לחזור למצב Normal).
  - 3) מצאו את  $k$  והשוו למדידות הקודמות.
- בנוסף: שנו את הצימוד של ערוץ X ל-AC. כיצד ניתן להסביר את הצורה המתקבלת?

### חלק ד': סיכום

- 1) השוו את התוצאות המתקבלות בכל המדידה.
  - 2) מהם מקורות השגיאה העיקריים בכל אחת מן השיטות?
  - 3) באיזו שיטה הייתם בוחרים בכדי למדוד את  $k$ ? נמקו.
  - 4) השוו את התוצאות לערך מחושב של  $k$ .
- אתם יכולים להיעזר בנוסחה לחישוב של שדה מגנטי על ציר מרכזי בסליל סופי ודק (שכבה בודדת של ליפופים).

$$B = \frac{\mu NI}{2L} (\cos(\alpha) + \cos(\beta))$$



ממדי הסליל בניסוי: אורך  $70\text{mm}$  קוטר החיצוני  $43\text{mm}$  וקוטר הפנימי  $38\text{mm}$ .  
 הערה: מותר לקחת  $\alpha$  ו  $\beta$  ממוצעים. בסליל החיצוני 4 שכבות של 110 ליפופים (בסה"כ 440 ליפופים)