

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

מקור אות תהודת סחריר (ספין) האלקטרון

תהודת סחריר (ספין) האלקטרון היא שיטה בה חוקרים תכונות של חומרים בעלי אלקטרונים לא מזווגים. בתהודת סחריר האלקטרון (ESR) נמדדת בליעת אנרגיה ע"י אלקטרונים בלתי מזווגים הנמצאים בשדה מגנטי.

לכל אלקטרון מספר ספין קוונטי חצי שלם, לדוגמא $s = \frac{1}{2}$ 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 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0.927 \cdot 10^{-20} \frac{erg}{Gauss}$ הוא המגנטון של בוהר, ו- g הוא קבוע הפיצול. עבור אלקטרון חופשי $g = 2.0023$.

בנוכחות שדה מגנטי חיצוני \vec{H} 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:

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

כאשר נבחר כי ההיטל m_s הוא ההיטל של s בכיוון \vec{H} .

בניסוי נניח כי 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:

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

התפלגות האלקטרונים בשתי רמות האנרגיה (ניתנת לפי הסטטיסטיקה של בולצמן) היא כזו שהרמה התחתונה ($m_s = -\frac{1}{2}$) מאוכלסת יותר מהרמה העליונה ($m_s = +\frac{1}{2}$). עם זאת, ההסתברות למעבר מרמה אחת לשנייה היא שווה עבור שתי הרמות (למה?). לכן, אם נגרום למעברים בין הרמות (לדוגמא,

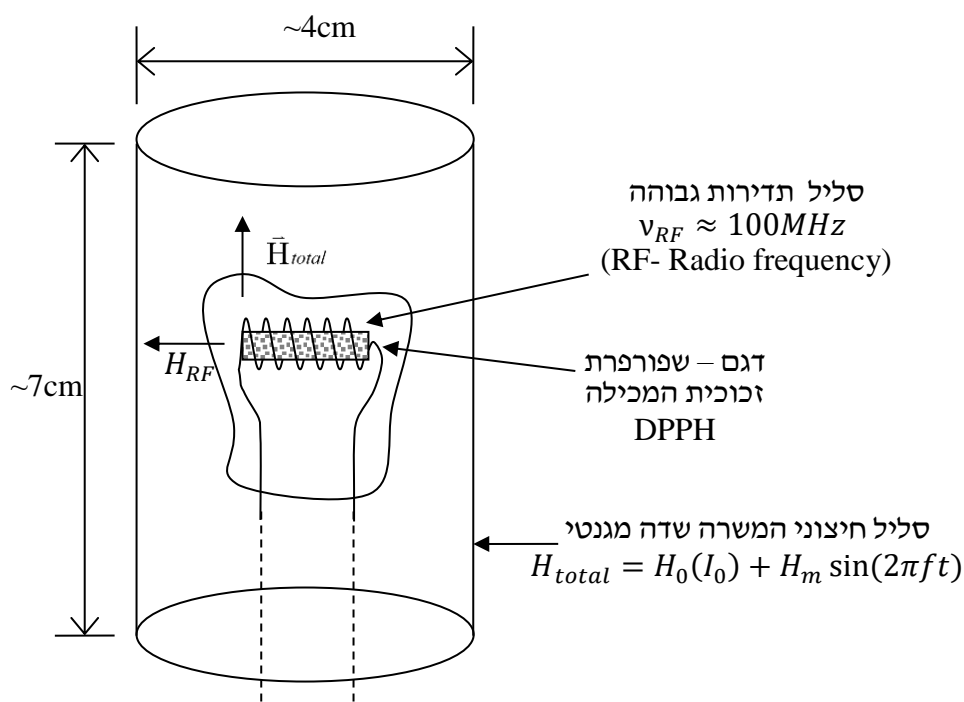
בעזרת פוטונים), יעברו יותר אלקטרונים מהרמה התחתונה לרמה העליונה מאשר בכיוון ההפוך. כתוצאה מכך, תהיה בליעת אנרגיה בדגם.

אספקת האנרגיה לדגם (מקור הפוטונים) מבוצעת באמצעות הפעלת שדה אלקטרומגנטי בתדירות ν_{RF} , בעל מישור קיטוב המאונך לכיוון השדה המגנטי H_{total} (איור 1). תנאי התהודה הוא:

$$(4) \quad \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B} = H$$

כאשר $h = 6.624 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ הוא קבוע פלנק. בניסוי זה נשנה את השדה המגנטי H ובעזרתו את רמות האנרגיה. זאת בניגוד למקובל בספקטרוסקופיה בה משנים את ν_{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 $f = 50 \text{ Hz}$. שדה מגנטי במרכז הסליל ניתן לחשב בקירוב של סליל דק סופי: $B_z = \mu_0 N I / \sqrt{h^2 + D^2}$ כאשר N – מספר הליפופים, h – גובה של הסליל (0.07 מטר) ו D – הקוטר הממוצע שלו (0.04 מטר).

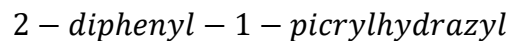
מערכת הניסוי מתוארת באופן סכמתי באיור 1. המערכת מורכבת משני סלילים: סליל חיצוני (גדול) וסליל פנימי לתדירות גבוהה (קטן). בתוך הסלילים מוצב הדגם. הזרם הזורם בסליל החיצוני (הגדול) יוצר את השדה המגנטי $H = kI$ מקביל לציר \hat{z} . ניתן להזרים בו זרם חילופין I_m בתדר $f = 50 \text{ Hz}$ וכן זרם ישר I_0 . 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 בכיוון האנכי המתקבל הוא:

$$(5) H_{total} = k \cdot (I_0 + I_m \sin(2\pi ft))$$

בתוך הסליל החיצוני מוצב סליל התדירות הגבוהה. בסליל קטן זה מוזרם זרם חילופין היוצר שדה אלקטרומגנטי H_{RF} בתדירות קבועה $\nu_{RF} \approx 100MHz$.

המערכת מייצרת את תנודות ה-RF באמצעות מעגל טריודה 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 להתאים את תדר התהודה לתדר המשוב (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:

$$g(DPPH) = 2.0036 \pm 0.0002$$

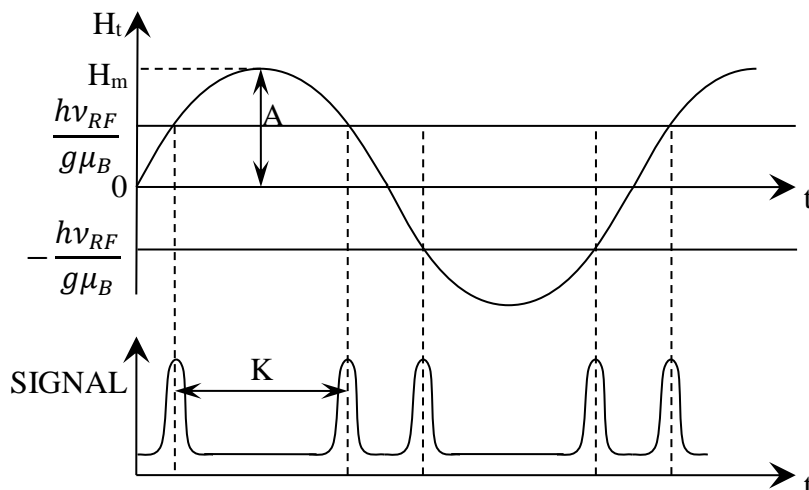
שאלה: כיצד מזהה מערכת הניסוי את מצב התהודה (הספק מקסימאלי של בליעת אנרגיה ע"י הדגם בגלל מעבר אלקטרונים מרמה נמוכה לרמה גבוהה)?

תשובה: הדגם נמצא בתוך סליל התדירות הגבוהה שמהווה חלק ממעגל תהודה RLC טורי, עם תדירות עצמית של $\frac{1}{\sqrt{LC}}$. כשהשדה המגנטי H_{total} 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 נמדד 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 שהקבל 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 (משתנה בתדירות 50Hz), ואות הבליעה כמוצג על מסך האוסצילוסקופ כתלות בזמן כאשר $I_0 = 0$.

במערכת הניסיונית ניתן כאמור לשנות הן את H_0 והן את H_m . כפתור ה-MODULATION בספק הכוח של ESR, משנה את האמפליטודה של גל הסינוס ב- H_{total} , כלומר הוא מקטין או מגדיל את H_m . בהתאם לכך ישתנו (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 ν_{RF} של השדה האלקטרומגנטי המסופק ע"י סליל התדירות הגבוהה (לפי משוואה 4). הזרם הישר I_0 העובר בסליל החיצוני קובע את השדה המגנטי H_0 . על ידי הוספת הזרם הקבוע I_0 תעלה הסינוסואידה באיור 2 בהתאם. אם H_0 יתלכד עם $\frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$ נקבל חיתוך של הסינוסואידה עם הקו $\frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$ בדיוק בנקודות בהן הסינוסואידה שווה ל-0. נקודות אלה נמצאות במרחקים שווים ושנוי האמפליטודה של הגל אינו משנה אותן, כפי שידוע לך מתכונות גל סינוסואידלי.

מכאן שניתן לזהות את הזרם בו מתקיים $H_0 = \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$ על ידי התלכדות של שני שיאים ובכך:

א. המרחק בין שיאי הבליעה שווה.

ב. המרחק בין שיאי הבליעה בלתי תלוי במשרעת של H_0 .

ג. יש רק שני שיאי בליעה בכל מחזור של H_m בזוויות $(0, \pi)$ (שימו לב, הזווית 2π שייכת למחזור הבא).

במערכת הניסוי, ערוץ X מציג את הזרם שזורם בסליל החיצוני וערוץ Y מציג את האות שיוצא מה-oscillator feedback. בשיטת y-t מזהים את קיום תנאי התהודה הנ"ל ע"י צפייה פשוטה באוסצילוסקופ. מדידה בשיטת x-y מאפשרת זיהוי קל ומדויק יותר של קיום התנאים הנ"ל.

מדידה בשיטת x-y :

הערה: ההסבר של שיטה זו מניח הבנה טובה של עקרון העבודה של אוסצילוסקופ. כדאי להשלים ידע זה לפני שתמשיך (למשל על ידי חיפוש "XY mode on oscilloscope").

באופן תמציתי, במצב x-y של האוסצילוסקופ הקרן זזה בציר x בהתאם למתח הכניסה ב-x, במקום שציר זה יציג את הזמן t, וכך האות המוצג הוא המתח בערוץ Y כתלות במתח בערוץ X.

נעביר את האוסצילוסקופ למצב x-y ונקטין את כפתור המודולציה ל-0 (במצב זה מודולציה מינימלית אך לא אפסית) ועל ידי שינוי של זרם DC נגיע למצב שהשיאים של התהודה יהיו במרחק שווה מהקצוות.

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 3rd ed (1996) ch. 16 pp. 501-510

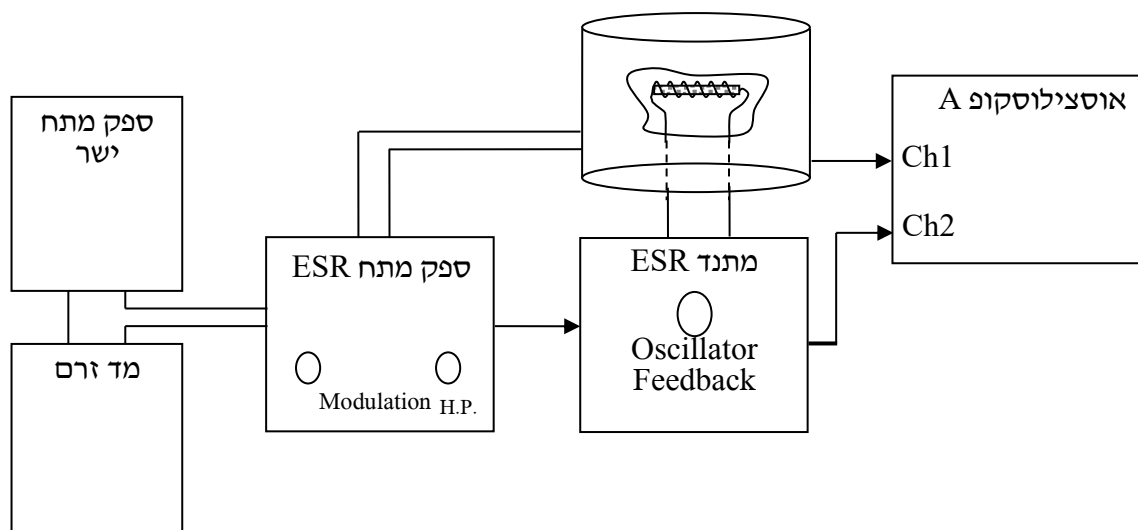
הרחבה:

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

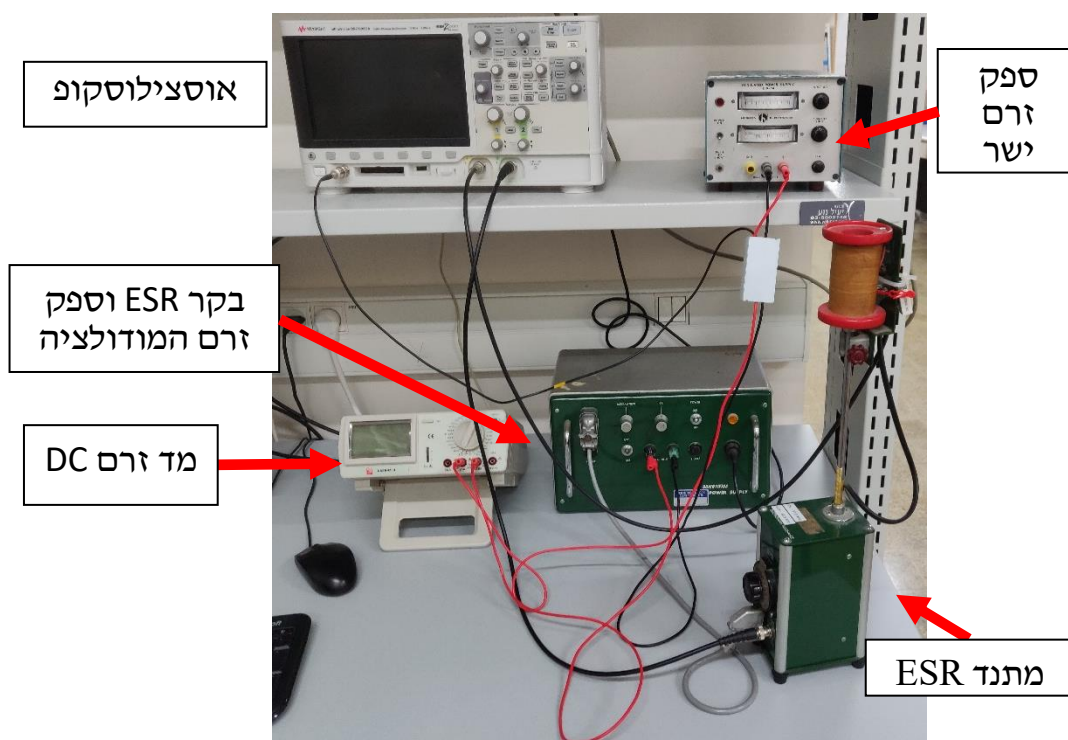
באתר הקורס קיימת מצגת לניסוי, מומלץ מאוד להתבונן בה.

שאלות הכנה

1. חלקיק בעל ספין $s=3/2$, קבוע פיצול של $g = 2$ ומגנטון בוהר של $10^{-20} \frac{erg}{gauss}$ נמצא בסביבה של שדה מגנטי של $3 \cdot 10^4 Gauss$. מהי התדירות המינימאלית הדרושה לקיום מצב תהודה, מהו אורך הגל המתאים?
2. מה תפקידו של השדה האלקטרומגנטי בתדר גבוה (Radio Frequency) RF 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 ν_{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 "Scope". הריבוע לצד שם התוכנה צריך להיות ירוק כדי לציין שיש תקשורת.
 - 3) בערוץ X של הסקופ דוגמים את הזרם שזורם בסליל החיצוני על ידי מדידת המתח הנופל על נגד המחובר אליו בטור. מצאו את הנגד ורשמו את ההתנגדות שלו. השגיאה של ערך ההתנגדות היא 10%.
 - עבור מתח שנמדד על הנגד, מהו הזרם הזורם בסליל החיצוני? כתבו את הפונקציה בקוד שלכם.
 - 4) בערוץ Y של הסקופ מודדים את אות התהודה של האוסילטור, המתקבל ממעגל ה-Feed-Back. וודאו שהoutput מחובר לערוץ Y בסקופ.
 - 5) 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 $\sim 1\text{ms/square}$ כדי שתוכלו לראות בבירור את המודולציה (שהיא בתדר של 50Hz).
 - 6) כדי להתאים את תדר מעגל ה-LC לזיהוי הבליעה אתם משנים את הקבל C. קיבול הקבל נשלט על ידי החוגה של OSCILLATOR FEEDBACK. העבירו אותו למצב מקסימאלי בכיוון השעון ולחצו Auto Scale בסקופ כדי להציג את שני הערוצים. כעת החזירו בהדרגה את OSCILLATOR FEEDBACK עד שניתן יהיה להבחין באות בליעה חד וברור על פני מסך הסקופ.
- 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.

(7) רשמו את ערך החוגה של OSCILLATOR FEEDBACK. רשמו גם את שני הערכים והתדירויות המתאימות להם המצוינים על המתנד. על ידי התאמה לינארית משני הערכים האלו, חשבו את התדר ν_{RF} של המתנד עבור מצב הקבל שיצרתם. זה התדר של הסליל הקטן עימו תעבדו למשך כל הניסוי. חשבו את עוצמת השדה המגנטי H_{res} שייצור תהודה בתדר זה.

(8) 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 H_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 גם מצב בו המודולציה גדולה בהרבה מהערך המינימאלי הדרוש ליצירת תהודה.
- (3) טענו את האותות למטלב והציגו אותם בגרף. מתוך הגרף, העריכו את המתח שבו מתרחשת התהודה וחשבו ממנו את הזרם הזורם בסליל החיצוני.

(4) מצאו את k מתוך הקשר $H = k I$.

מדידת k בעזרת זרם ישר

בסעיף זה אתם מזרימים זרם ישר בסליל החיצוני ומכוונים אותו כך שרכיב ה-DC (H_0) בשדה המגנטי של הסליל החיצוני יהיה שווה ל- H_{res} . על ידי מדידת הזרם הישר במצב זה ניתן לחשב את k .

(1) וודאו שספק ה-DC מחובר לספק ה-ESR, ושהזרם שהוא מספק נמדד במולטימטר. 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 $I_0 = 600mA$.** לשם כיוון הגבלה זו, הסירו את הגבלת הזרם בספק הזרם על ידי סיבוב כפתור CURRENT LIMIT בכיוון השעון כמה שניתן. כעת העלו את המתח עד שהזרם יהיה 0.6A. סובבו את ה-CURRENT LIMIT כדי להגביל לזרם זה. כעת גם אם תנסו להעלות את המתח, זה לא יתאפשר בגלל הגבלת הזרם.

(4) הקטינו את משרעת המודולציה למינימום ובדקו איכותית את השפעת השדה המגנטי H_0 על צורת האותות בסקופ. בדקו איכותית את השפעת משרעת המתח בסליל החיצוני (בעזרת כפתור Modulation) על המרחק בין השיאים בנוכחות H_0 .

(5) במצב תהודה בו $H_0 = \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$ מתקיים:

a. מרחק שווה בין השיאים.

b. המרחק בין השיאים בלתי תלוי במשרעת המתח על הסליל החיצוני.

c. השיאים מתקבלים בנקודות ההתאפסות של המודולציה.

(6) מדוע תנאים אלו יתקיימו במצב $H_0 = \frac{h\nu_{RF}}{g\mu_B}$? הסבירו.

(7) שנו את הזרם I_0 ומצאו את הזרם בו מתקיימים תנאי התהודה. כיצד מזהים זאת בסקופ? איך מוודאים כל קריטריון? מדדו את הזרם במולטימטר והעריכו את השגיאה. שמרו גם את האותות במצב זה וציירו מהם גרף במטלב.

(8) מצאו את k ממדידה זו והשוו למדידה הקודמת.

זיהוי תהודה בשיטת XY

(1) העבירו את האוסילוסקופ למצב x-y וודאו שערוץ X 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 (לשם כך, חזרו 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.

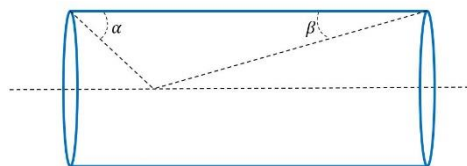
(2) מהם מקורות השגיאה העיקריים בכל אחת מן השיטות?

(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 $70mm$ קוטר החיצוני $43mm$ וקוטר הפנימי $38mm$.
הערה: מותר לקחת α ו β ממוצעים.