

## 7. ELEKTRONSKA SPINSKA RESONANCA (ESR)

### 7.1 Uvod

Za spektroskopijo z elektronsko spinsko resonanco se pogosto uporabljata sinonimna izraza elektronska paramagnetna resonanca (EPR) ali elektronska magnetna resonanca (EMR). Magnetna resonančna spektroskopija se imenuje, ker merimo prehod med energijskimi nivoji prostih elektronov v magnetnem polju. Osnovni principi so podobni kot pri jedrski magnetni resonanci (NMR), le da so pri elektronski resonanci frekvence prehodov mnogo višje, večinoma se dela v mikrovalovnem frekvenčnem področju (do 30GHz). Zanimivi so pa tudi poizkusi pri nižjih frekvencah in odgovarjajočem nižjem magnetnem polju.

ESR se uporablja za študij prostih radikalov pri kemičnih reakcijah pa tudi pri stabilnih spojinah. EPR signal dajo paramagnetne soli; poogleneli materiali, nekateri polimeri; zlasti pa je uporabna za študij strukturnih defektov v kristalih (F in V centri).

Elektron je delec s spinom  $S = 1/2$  in ima magnetni moment, katerega velikost bi bila po "klasični teoriji" ena Bohrov magneton  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,27 \times 10^{-24} \text{J/T}$ , kjer je  $e$  osnovni naboj elektrona,  $\hbar$  Planckova konstanta in  $m_e$  masa elektrona. V zunanjem magnetnem polju  $B_0$  sta možni dve orientaciji: paralelno s poljem  $m_s = \frac{1}{2}$  in antiparalelno s poljem  $m_s = -\frac{1}{2}$  ( $m_s$  je magnetno kvantno število). Med tema dvema stanjema je energijska razlika  $\Delta E$ :

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g\mu_B B_0, \quad (1)$$

kjer je  $g$  Landejev faktor in je za prost elektron enak 2 (oziroma bolj natančno  $g = 2,0023193$  zaradi relativističnih efektov). Landejev faktor je odvisen tudi od kemične vezave in elektronskega okolja. Prehode med tema nivojema lahko vzbuja z elektromagnetnim sevanjem, katerega frekvenca izpolnjuje pogoj (velja izbirno pravilo  $s_m = \pm 1$ )

$$\Delta E = g\mu_B B_0 = h\nu \quad (h \text{ je Planckova konstanta}) \quad (2)$$

Tako dobimo zvezo med frekvenco in resonančno vrednostjo magnetnega polja. Resonančna frekvenca  $\nu$  je torej funkcija magnetne poljske gostote  $B_0$ , za prost elektron dobimo razmerje  $\nu/B_0 = 28,026 \text{ GHz/T}$  (Za primer protonske jedrske magnetne resonance so resonančne frekvence približno 650-krat nižje;  $\nu_{\text{NMR}}/B_0 = 42,5 \text{ MHz/T}$ ).

Energijska razlika  $\Delta E$  je razmeroma majhna v primeru z vidno ali infrardečo spektroskopijo, zato so signali precej šibki. Relativna populacija obeh energijskih nivojev, ločenih z energijsko razliko  $\Delta E$  je dana z Boltzmannovo porazdelitvijo:

$$n_2/n_1 = \exp(-\Delta E/k_B T) = \exp(-h\nu/k_B T), \quad (3)$$

kjer je  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1,39 \times 10^{-23} \text{ J/T}$ ) in  $T$  absolutna temperatura.

Npr. pri frekvenci  $\nu = 100 \text{ MHz}$  in sobni temperaturi je relativna razlika  $\frac{n_2 - n_1}{n_1} \approx 2 \times 10^{-5}$ . Neto absorpcija radiacije in s tem občutljivost je odvisna od razlike populacij  $n_2 - n_1 = \Delta n$ ; torej čim višja je frekvenca in z njo magnetno polje, tem večja je občutljivost. Zaradi interakcij elektrona s kristalno mrežo, z drugimi elektroni ali jedri, resonančne črte niso ostre ampak razširjene ali razcepljene.

## 7.2 Aparatura

Vzorec DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) se nahaja v tuljavi resonančnega kroga regenerativnega oscilatorja. Ko doseže zunanje magnetno polje  $B_0$  vrednost, ki izpolnjuje resonančni pogoj nastopi absorpcija visokofrekvenčnega valovanja (Q-faktor nihajnega kroga se zniža) in amplituda oscilacij oscilatorja pade. Usmerimo jih z diodo in opazujemo na osciloskopu. Merjenje precej olajšamo z modulacijo magnetnega polja, amplituda le te je mnogo manjša od statične komponente polja (slika 2), frekvenco izberemo primerno, npr. 215 Hz. Dvakrat v periodi polje preide resonančno točko in absorpcijski signal se pojavi na osciloskopu. To velja, če je amplituda modulacije večja od širine črte. Običajna pa je manjša, v tem primeru dobimo signal modulacijske frekvence, katerega amplituda je proporcionalna odvodu absorpcijske črte v odvisnosti od statične komponente polja. Signal, ki ga opazujemo na osciloskopu, je šibek in le malo izstopa iz šuma. Da izboljšamo razmerje signala proti šumu, uporabimo fazni detektor.

Fazni detektor<sup>1</sup> lahko uporabljamo pri merjenjih, kjer je na razpolago referenčni signal  $U_{ref} = U_0 \cos(\omega t + \phi)$ . V našem primeru je to napetost, ki napaja modulacijske tuljave. Signal  $U_{sig} = A(t) \cos(\omega t)$  je usmerjen izhod regenerativnega oscilatorja delno prekrit s šumom in iste frekvence  $\omega$ ; med njima je fazna razlika  $\phi$ . Osnova delovanja faznega detektorja je, da napravi produkt obeh signalov kot analogni množilec:

$$U_{out} = U_{ref} U_{sig} = A(t) \cos(\omega t + \phi) \cos(\omega t), \quad U_0 = 1 \quad (4)$$

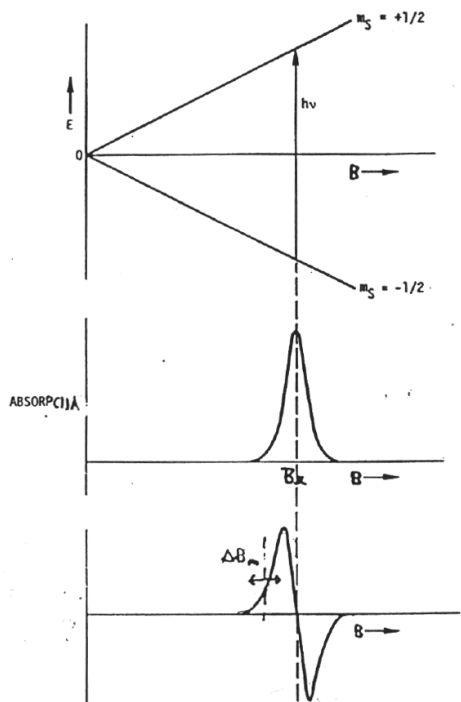
$$U_{out} = \frac{1}{2} A(t) [\cos \phi + \cos(2\omega + \phi)] \quad (5)$$

Vidimo, da nosilna frekvenca signala  $A(t)$  ni več  $\omega$  ampak nič. Če izhodni signal filtriramo z RC filtrom, člen z  $2\omega$  odpade in tudi vse komponente v  $A(t)$  s frekvenco, večjo od  $1/RC$ . Tipična vrednost  $RC$  je ls; torej fazni detektor prepušča frekvenčni pas širine 1 Hz okrog modulacijske frekvence  $\omega$ . Izhod regenerativnega oscilatorja ima frekvenčno širino nekaj kHz (to opazujemo na osciloskopu). Teoretično izboljšanje razmerja signala proti šumu:

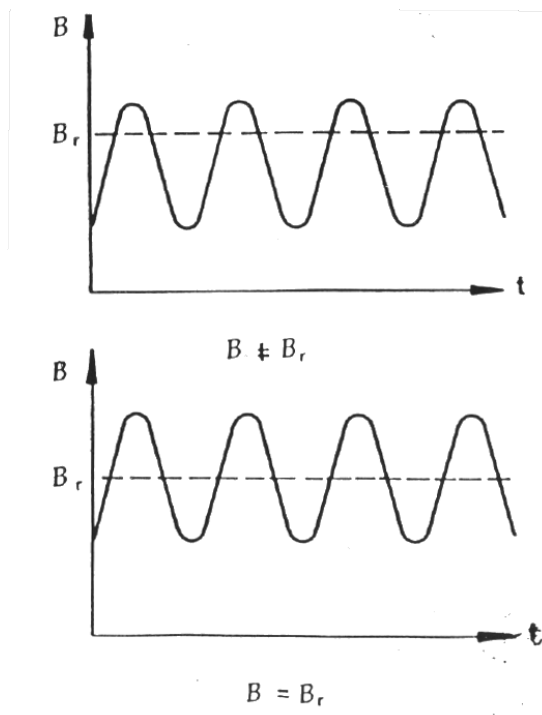
$$\frac{(S/N)_{\text{fazni detektor}}}{(S/N)_{\text{reg.osc.}}} = \sqrt{\frac{(\Delta f)_{\text{fazni detektor}}}{(\Delta f)_{\text{reg.osc.}}}} \approx 50 \quad (6)$$

---

<sup>1</sup>Za boljše razumevanje delovanja faznega detektorja za študente univerzitetnega programa priporočamo še branje navodil vaje »Fazno občutljivi ojačevalnik«.



**Slika 1:** a) diagram energijskih nivojev prostega elektrona v magnetnem polju, b) ESR absorpcija r.f. energije v odvisnosti magnetnega polja, c) amplituda ESR signala na izhodu detektorja je proporcionalna odvodu absorpcijske črte.



**Slika 2:** Magnetno polje  $B$  sestoji iz istosmerne komponente  $B_{DC}$  in izmenične  $B_{AC}$ , tako da je  $B = B_{DC} + B_{AC}$ . Statično polje  $B_{DC}$  spreminjamo s tokom, ki napaja elektromagnet.

## 7.3 Naloga

1. Z vzorcem DPPH kot merjencem določi g-faktor prostega elektrona in razmerje  $B/\nu$ .
2. Izmeri širino absorpcijske črte

## 7.4 Navodilo

1. Z osciloskopom direktno izmeri frekvenco regenerativnega oscilatorja. Izračunaj magnetno poljsko gostoto tuljave z izrazom  $B_0 = N\mu_0 I/d$ , kjer je  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{Vs/Am}$ , število ovojov tuljave  $N = 1557$ ,  $d$  diagonala tuljave in  $I$  tok skozi tuljavo.

Namig: Če boš za izračun  $d$  uporabil polmer ali premer tuljave, preštej, koliko navojov tuljave vidiš.

2. S faznim detektorjem izmeri odvod absorpcijske črte tako, da spreminjaš tok  $I$  v majhnih korakih in z osciloskopom odčitavaš izhod faznega detektorja. Širina absorpcijske črte  $\Delta B$  je definirana kot razmik med ekstremoma odvoda.

Napetost v odvisnosti od toka meri pri treh različnih frekvencah oscilatorja (npr. 80, 85, 90 MHz).

