

Лабораторная работа 5.10.1

Электронный парамагнитный резонанс

Симанович Александр
Б01-108

15.10.2023

Аннотация

В работе экспериментально подтвержден эффект электронного парамагнитного резонанса в молекуле дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Подтверждена теоретическая зависимость резонансной частоты от значения магнитного поля. Получен g -фактор несвязанного электрона в молекуле ДФПГ $g = (1.94 \pm 0.04)$. Оценено время релаксации электрона в молекуле ДФПГ $\tau = (15.0 \pm 1.0)$ нс.

Теоретическое введение

Основы ЭПР

В присутствии внешнего магнитного поля энергетический уровень электрона расщепляется на два подуровня, разность энергий между которыми

$$\Delta E = 2\mu B,$$

где μ – проекция магнитного момента на направление поля.

Переходы между этими двумя уровнями могут возбуждаться внешним электромагнитным полем, если его вектор магнитной индукции перпендикулярен расщепляющему полю, а энергия его квантов равна разности ΔE :

$$\hbar\omega_0 = 2\mu B,$$

Рис. 1: Конфигурация полей и магнитного диполя.

где ω_0 – резонансная частота. Это явление называется *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР).

В большинстве веществ электроны находятся в спаренном состоянии и "переворот" спина невозможен. ЭПР наблюдается только на неспаренных электронах, которые, как известно, определяют свойство парамагнетизма вещества.

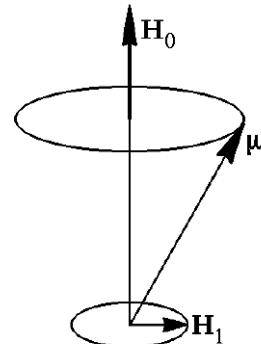
Для электрона выполняется гиromагнитное соотношение:

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_B} = \frac{g\vec{M}}{\hbar} \Rightarrow \frac{\mu}{\mu_B} = \frac{gs\hbar}{\hbar}, \quad (2)$$

где \vec{M} – момент импульса, $s = 1/2$ – спин электрона, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2cm_e}$ – магнетон Бора, g – g -фактор.

Тогда g -фактор выражается как:

$$g = \frac{\hbar\omega_0}{\mu_B B}. \quad (3)$$



Релаксация

При перевороте всех спинов энергия должна прекратить поглощаться. Но этого не происходит, поскольку есть процессы безызлучательного рассеяния энергии: спин-решеточная и спин-спиновая релаксации.

В равновесном состоянии распределение электронов по уровням подчиняется распределению Больцмана:

$$\frac{N_{\text{в}}}{N_{\text{н}}} = e^{-\Delta E/k_{\text{Б}}T}.$$

Под действием внешнего электромагнитного излучения это равновесие нарушается. За счет взаимодействия электронов с другими электронами (спин-спиновое) и решеткой вещества (спин-решеточное) они передают поглощенную энергию в кинематические степени свободы. Отметим, что термин "решетка" не ограничивает нас лишь твердым агрегатным состоянием. Любое взаимодействие спинов с термодинамически равновесной системой является спин-решеточным взаимодействием. Поэтому термин применим и для жидкостей, газов.

Оценим время релаксации через соотношение неопределенностей:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}. \quad (4)$$

ДФПГ

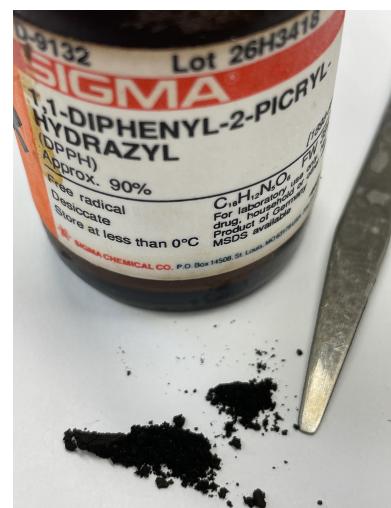
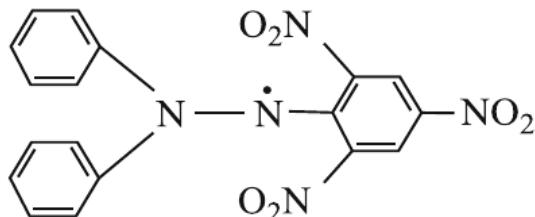


Рис. 2: Дифенилпикрилгидразил. Слева: структурная формула. Справа: образец ДФПГ.

ДФПГ представляет собой органическую молекулу с одним неспаренным электроном атома азота N . Чисто спиновый магнетизм ДФПГ (почти отсутствует орбитальный магнетизм) приводит к тому, что парамагнитный резонанс происходит почти как на свободных электронах, что дает оценку $g = 2.00$.

Методика эксперимента

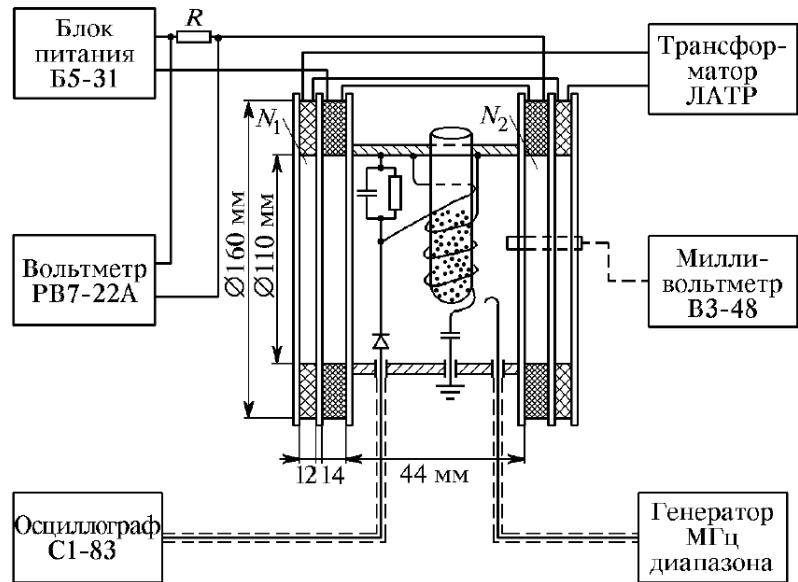


Рис. 3: Схема установки для изучения ЭПР.



Рис. 4: Центральная часть установки.

Наблюдение ЭПР осуществляется измерением поглощения электромагнитного излучения, частота которого равна резонансной (1). Так как поглощение очень мало, необходимо сосредоточить энергию в объеме вещества. В нашей работе это достигается путем использования колебательного контура, в катушке которого расположена пробирка с веществом. Таким образом, при прохождении резонанса будет уменьшаться добротность катушки.

На рис. 3 приведена схема установки. Магнитное поле создается основными катушками, работающими от блока питания постоянного тока, и модулирующими катушками, работающими от ЛАТРа. Образец помещен в катушку колебательного контура радиоспектроскопа. Ось катушки перпендикулярна основному магнитному полю. Генератор МГц диапазона через петлю возбуждает колебания в контуре. Канал X осциллографа подключен к ЛАТРу, для получения развертки. Канал Y осциллографа через петлю связи измеряет колебания в контуре.

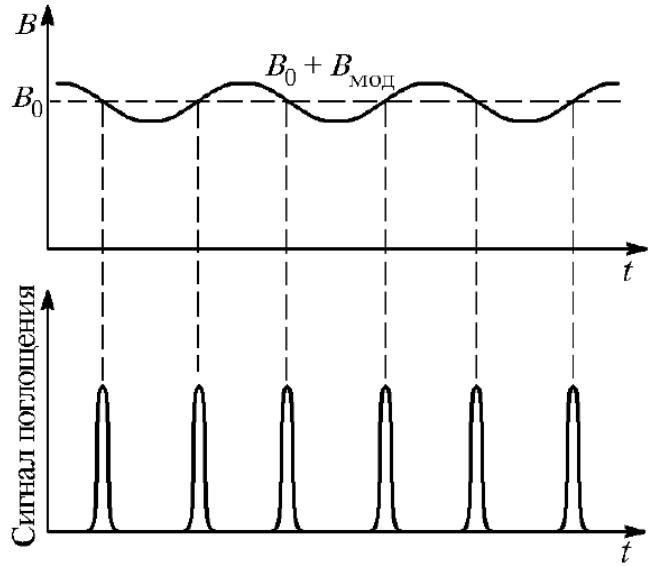


Рис. 5: Сверху: зависимость основного поля от времени.
Снизу: сигналы поглощения, снимаемые петлей связи.

Частота генератора устанавливается в соответствии с (1). Емкость конденсатора колебательного контура настраивается изменением расстояния между пластинами. Таким образом частота колебательного контура уравнивается с частотой генератора. За счет модуляции основного поля два раза за период наблюдается точный резонанс, проявляющийся в увеличении сигнала на петле связи. Для удобства наблюдения измерения проводятся в режиме XY.

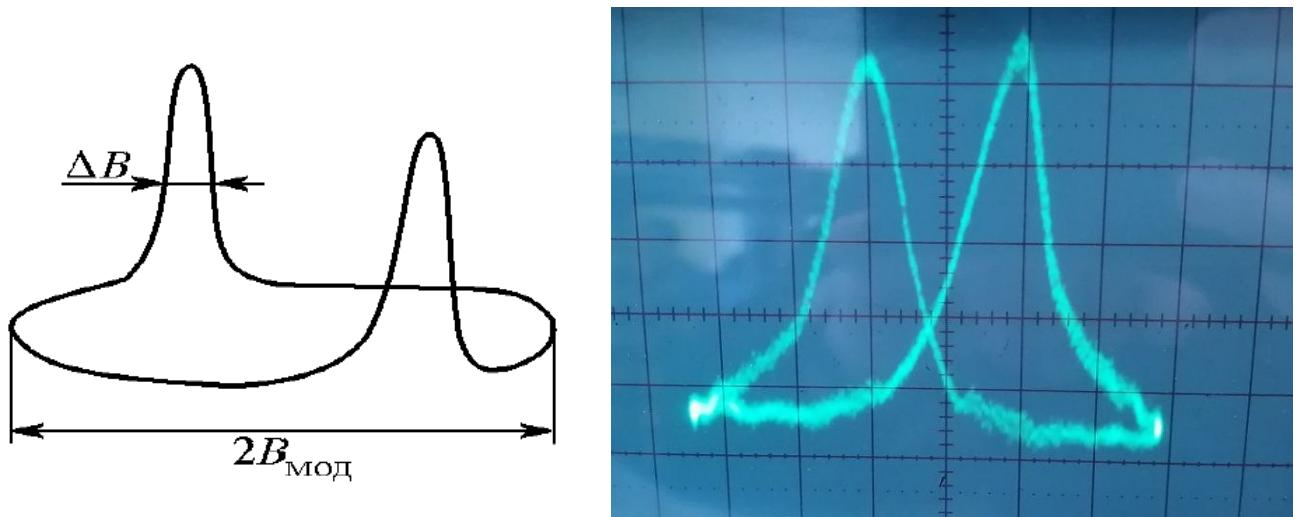


Рис. 6: Сигнал в режиме XY.

Наличие двух сигналов за период объясняется фазовым сдвигом между напряжением и током модулирующих катушек. Для совмещения сигналов используется фазовращатель.

Для градуировки шкалы осциллографа используем следующую технику: изменяем ток, текущий через основные катушки, пока пик ЭПР не сдвинется на две клетки вправо и влево, получая V , V_{left} , V_{right} .

Результаты

Калибровка катушек

Для получения значений основного поля проводится калибровка. Основные катушки подключаются к ЛАТРу для генерации переменного поля. Это поле снимается зондовой катушкой с известными параметрами: $N = 49$ витков, $d = (14.3 \pm 0.1)$ мм. Частота $f = 50$ Гц. Значения напряжений и поля являются действующими.

$$V_{probe} = NB_0 \frac{\pi d^2}{4} 2\pi f \quad \Rightarrow \quad B = \frac{V_{probe}}{N \frac{\pi d^2}{4} 2\pi f}.$$

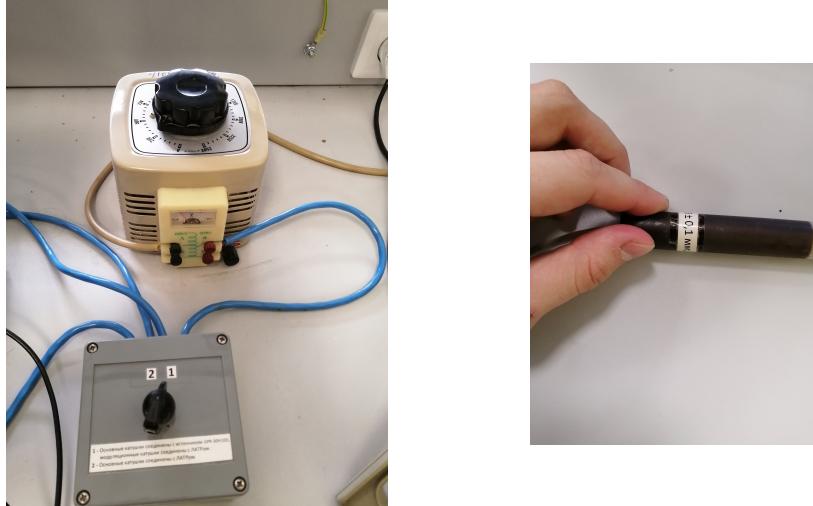


Рис. 7: ЛАТР и зондовая катушка.

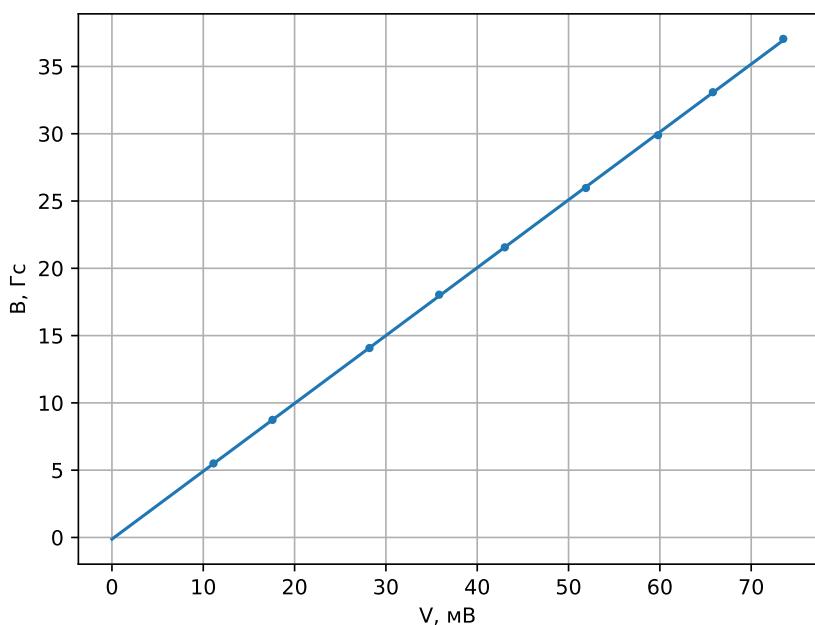


Рис. 8: Зависимость поля от напряжения на измерительном резисторе.

V, мВ	V_{probe} , мВ	B, Гс
11.12	1.36	5.5
17.58	2.16	8.7
28.20	3.48	14.1
35.83	4.46	18.0
43.02	5.33	21.6
51.90	6.42	26.0
59.80	7.39	29.9
65.80	8.18	33.1
73.51	9.16	37.0

Таблица 1: Данные калибровки катушек.

ЭПР

В соответствии с методикой, описанной выше, проведем измерения частоты f электромагнитного излучения от напряжения на измерительном резисторе V . С помощью калибровки получим поля B .

f , МГц	V , мВ	V_{left} , мВ	V_{right} , мВ	B , Гс	B_{left} , Гс	B_{right} , Гс
68.514	49.88	59.75	40.32	25.0	30.0	20.2
78.504	57.24	67.11	48.15	28.7	33.7	24.2
88.697	64.97	74.74	56.22	32.6	37.6	28.2
98.663	71.73	81.01	62.47	36.0	40.7	31.4
108.895	79.12	88.68	70.14	39.8	44.6	35.2
118.613	86.57	95.82	77.32	43.5	48.2	38.9
128.767	94.16	103.58	84.74	47.4	52.1	42.6
138.597	100.75	109.68	91.14	50.7	55.2	45.8
148.547	108.43	117.80	99.21	54.6	59.3	49.9

Таблица 2: Измерения ЭПР.

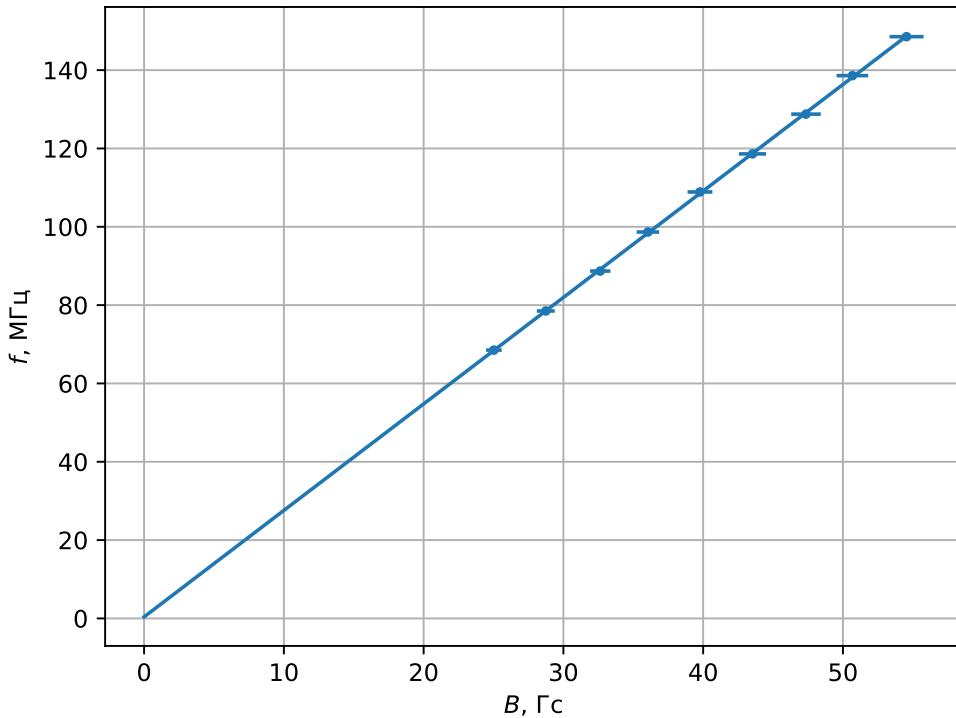


Рис. 9: Зависимость частоты ЭПР от поля.

Полученная зависимость линейна, что соответствует (1). Из наклона графика k и (??) определим:

$$g = \frac{\hbar k}{\mu_B} = (1.94 \pm 0.04).$$

Для ДФПГ g -фактор почти совпадает с g -фактором свободного электрона: $g_{ref} = 2.00$.

Время релаксации

Для оценки времени релаксации получим значения ширины резонансных кривых.

Воспользуемся значениями V_{left} , V_{right} и калибровкой для получения деления осциллографа в единицах измерения поля.

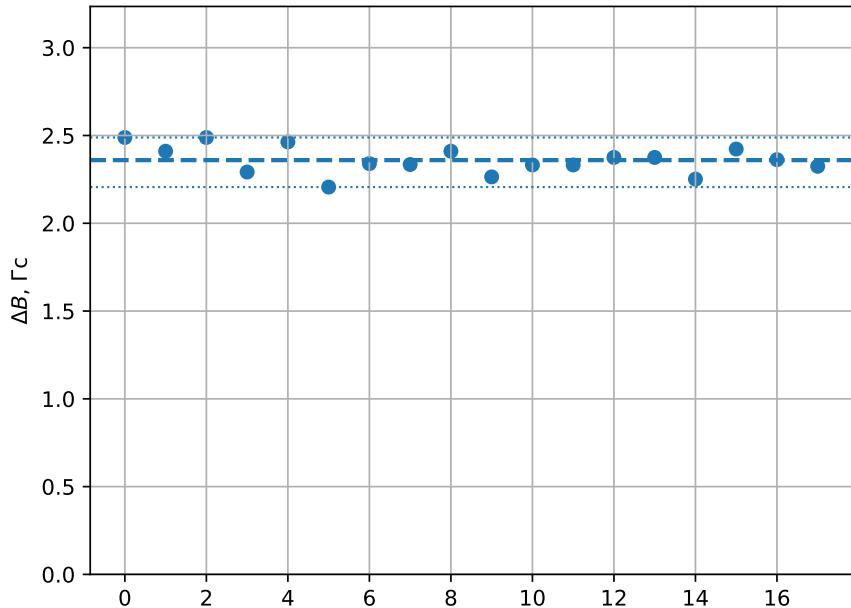


Рис. 10: Значение одного деления осциллографа.

$$\Delta B = (2.36 \pm 0.15) \text{ Гс.}$$

Определим ширины кривых в единицах поля.

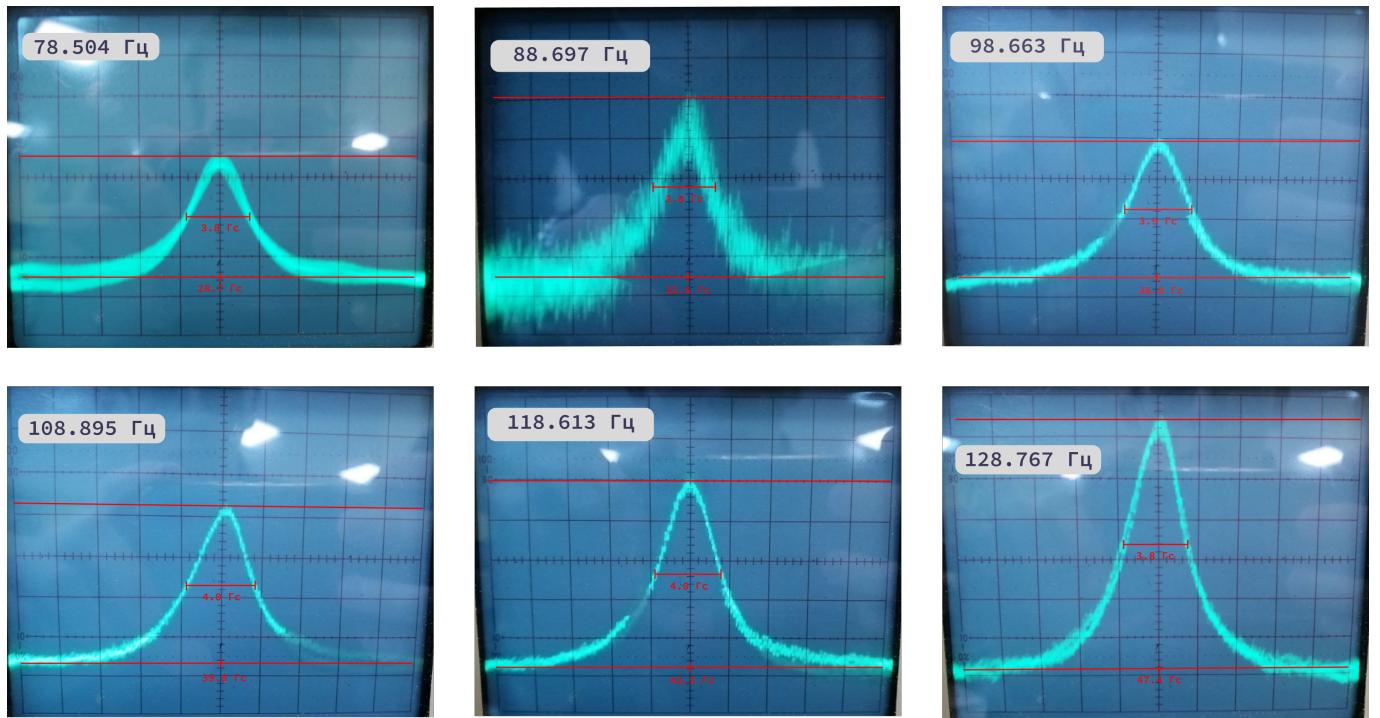


Рис. 11: Резонансные кривые на разных частотах.

Рассчитаем время релаксации (4):

$$\tau = \frac{\hbar}{2\mu\Delta B} = (15.0 \pm 1.0) \text{ нс.}$$

Справочное значение: $\tau_{ref} \sim 60$ нс, совпадает по порядку с полученным в работе.

Заключение и выводы

Работа подтверждает существование электронного парамагнитного резонанса.

Получена зависимость (1), определено значение g -фактора для радикала ДФПГ: $g = (1.94 \pm 0.04)$, близкое к $g_{ref} = 2.00$

По ширине резонансных кривых оценено время релаксации $\tau = (15.0 \pm 1.0)$ нс, совпадающее по порядку величины со справочным $\tau \sim 60$ нс.