

Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny (EPR)

Monika Kubek

Numer indeksu: 270018

Pomiar przeprowadzono dnia 10 IV 2017 roku na II Pracowni Fizycznej Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Przedmiotem zadania było zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego, zwane również elektronowym rezonansem spinowym. Cele zadania to wyznaczenie współczynnika Landego g molekuły DPPH (rodnik 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylowy) i szerokości połówkowej linii absorpcji rezonansowej dla wolnego rodnika DPPH.

I. WSTĘP

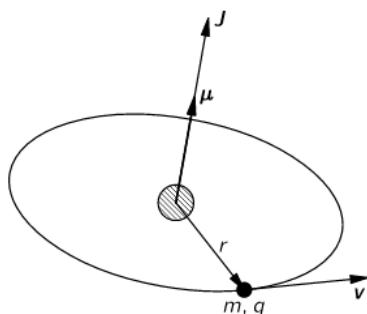
Elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. electron paramagnetic resonance - EPR) jest to efekt przewidziany na początku XX w., a zarejestrowany w 1944 r. Polega na rezonansowym pochłanianiu energii pola elektromagnetycznego w zakresie częstotliwości mikrofal i fal radiowych. Istotą tego zjawiska jest obecność niesparowanego elektronu w układzie - centrum paramagnetycznego. Spektroskopia EPR jest stosowana do badania układów atomów i cząsteczek, które przejawiają właściwości paramagnetyczne. Cząstki te można badać we wszystkich stanach skupienia. Uzyskuje się informacje o tym jaką jest struktura, rozkład niesparowanej gęstości elektronowej, jak wygląda dynamika cząsteczek paramagnetycznych, kompleksów metaloorganicznych z jonami metali przejściowych i lantanowców oraz stanów trypletowych. Dzięki badaniu widm EPR można wyznaczyć współczynnik gromagnetyczny g oraz stałą struktury nadsubtelnej.[1]

Moment magnetyczny i moment pędu

Kiedy naładowana cząstka porusza się po orbicie kołowej (na przykład elektron obiega jądro atomu) to jej moment magnetyczny μ i moment pędu \mathbf{J} pozostają w pewnym stosunku. W przypadku klasycznym jest to

$$\mu = \frac{q}{2m} \mathbf{J}, \quad (1)$$

gdzie q to ładunek cząstki, a m to jej masa.



Rysunek 1: Moment magnetyczny i moment pędu naładowanej cząstki krążącej po orbicie [4].

W przypadku kwantowomechanicznym dla pewnego odosobnionego atomu zwrot momentu magnetycznego jest przeciwny do zwrotu momentu pędu (ujemy ładunek elektronu)

$$\mu = -g \frac{q_e}{2m} \mathbf{J}, \quad (2)$$

pojawia się także dodatkowy czynnik charakterystyczny g zwany czynnikiem Landégo. Przyjmuje on wartość $g = 1$, gdy występuje tylko moment spinowy S , a orbitalny $L = 0$, natomiast gdy $S = 0$ i wypadkowy moment pędu to L , wtedy wartość $g = 2,0023$ [2]. Gdy wartości obydwoj pędów są niezerowe to współczynnik możemy wyliczyć ze wzoru Landégo

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (3)$$

Podobnie w jądrach atomowych protony i neutrony mogą się poruszać po pewnych orbitach i mają także swój spin.

Mamy także skwantowany rzut momentu pędu $m_j \hbar$ na wybraną oś, przyjmijmy oś z , który przybiera wartość z przedziału $-j\hbar, -(j-1)\hbar, \dots, (j-1)\hbar, j\hbar$, gdzie \hbar to stała Plancka $h/2\pi$. Istnieje więc $(2j+1)$ stanów o danej energii.

Atom w polu magnetycznym

Ponieważ moment magnetyczny jest proporcjonalny do momentu pędu to w polu magnetycznym \mathbf{B} (przyjmijmy, że skierowane jest wzdłuż osi z) nastąpi jego precesja (rys. 2). W polu na moment magnetyczny działa pewien moment siły, który dąży do ustawienia go wzdłuż linii pola. Jednak moment pędu sprawia, że układ zachowuje się jak girokop - następuje precesja wokół osi wzdłuż linii pola, której częstotliwość wynosi

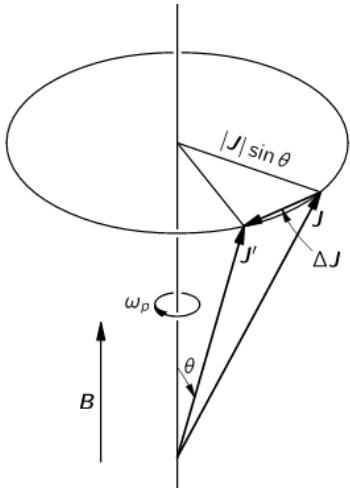
$$\omega_p = g \frac{q}{2m} B. \quad (4)$$

Atom umieszczony w polu magnetycznym będzie miał dodatkową energię zależną od momentu magnetycznego wzdłuż linii pola

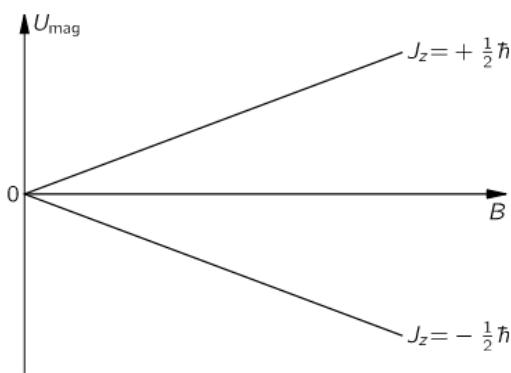
$$U_{mag} = -\mu_z B, \quad (5)$$

korzystając z równania (2)

$$U_{mag} = g \left(\frac{q_e}{2m} \right) J_z B. \quad (6)$$



Rysunek 2: Precesja w polu magnetycznym [4].



Rysunek 3: Dwa stany energetyczne elektronu w polu magnetycznym.

J_z jest całkowitą wielokrotnością stałej \hbar , po wstawieniu której do powyższego wzoru otrzymujemy wyrażenie $\mu_B = q_e \hbar / 2m$ - tzw. magneton Bohra o wartości $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ [8]. Widzimy, że pole magnetyczne usuwa degenerację ze względu na magnetyczną liczbę kwantową m_j . Zatem dla pojedynczego elektronu składowa momentu pędu przyjmuje dwie wartości $m_j = \pm 1/2$, więc obserwujemy dwa możliwe stany energetyczne w polu magnetycznym (rys. 3). Między tymi poziomami mamy przerwę energetyczną $\Delta U_{mag} = \hbar \omega_p$ z czego można wyliczyć częstotliwość rezonansową, zwaną częstotliwością Larmora

$$\omega_p = g \frac{q_e}{2m} B, \quad (7)$$

która jak widać jest taka sama jak uzyskana z analogii do giroskopu (4). Działając na układ falą o odpowiedniej częstotliwości $\omega = \omega_p$ wytwarzamy rezonans i dajemy elektromagnetynowi energię, aby przeskoczył na wyższy poziom w polu - możemy obserwować przejścia między stanami, którym odpowiadają różne wartości liczby m_j .

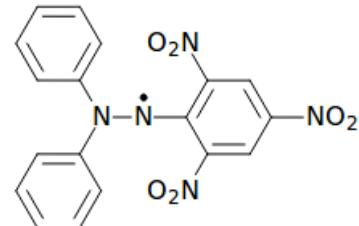
Wiemy już, że moment pędu (a co za tym idzie także i moment magnetyczny) wykonuje precesję wokół osi wyznaczonej przez linie pola magnetycznego. Chcemy teraz móc wpływać na kąt który \mathbf{J} tworzy z osią precesji. Wróćmy do naszej analogii z klasycznym giroskopem. Jeżeli przyłożymy siłę w kierunku precesji to kąt się zmniejszy, jeżeli spróbujemy 'wyhamować precesję' to wektor \mathbf{J} zbliży się do osi, a zatem kąt się zmniejszy. Siła taka musi krążyć razem z wektorem pędu. Kwantowo analogicznie zadziała jednak przyłożone prostopadłe do osi zmienne pole magnetyczne. Jeżeli pole to będzie miało częstotliwość zbliżoną do wartości ω_p to nastąpi rezonans i zaobserwujemy przejścia między poziomami o wartość $\hbar \omega_p$, reguła

$$\Delta m_j = \pm 1. \quad (8)$$

Nie nastąpią natomiast przejścia równe wielokrotności tej wartości.

Rodnik DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylowy)

Rodniki to atomy lub cząsteczki zawierające niesparowane elektrony. Molekuła DPPH jest materiałem organicznym o właściwościach paramagnetycznych, z jednym niesparowanym elektronem mostka azotowego N (rys. 4), który określa jej moment magnetyczny. Została ona bardzo dobrze zbadana i jest obecnie stosowana jako wzorzec częstotliwości w badaniach.

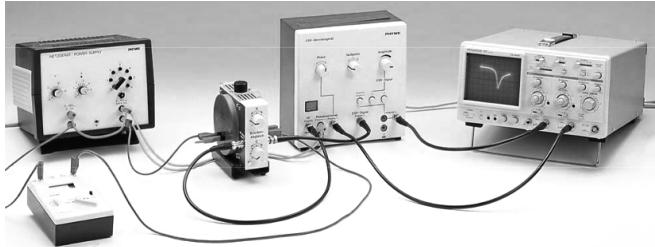


Rysunek 4: Wzór strukturalny cząsteczki DPPH.

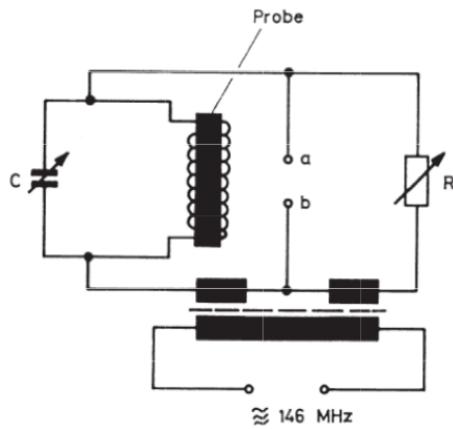
II. APARATURA I POMIAR

Do wykonania ćwiczenia użyto zestawu do pomiaru EPR firmy PHYWE [7]. Składa się on z zasilacza uniwersalnego, rezonatora EPR, zasilacza urządzenia EPR, oscyloskopu i miernika uniwersalnego (rys. 5). W rezonatorze EPR umieszczona jest próbka DPPH. Dodatkowo do pomiaru pola magnetycznego w cewce posłużył magnetometr PHYWE. Zestaw został podłączony według zaleceń z instrukcji.

Sercem układu pozwalającym rejestrować widmo absorpcji rezonansowej pola magnetycznego jest mostek elektryczny w rezonatorze EPR (rys. 6). Zmienne pole magnetyczne o częstotliwości $f = 146 \text{ MHz}$ wytwarzane jest przez cewki Helmholtza o promieniu $r = 4,8 \text{ cm}$ i



Rysunek 5: Układ eksperymentalny EPR [7].



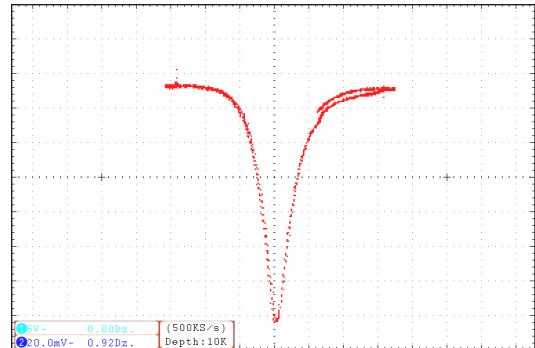
Rysunek 6: Schemat elektrycznego mostka pomiarowego [7]. Składa się z opornika na jednej gałęzi i rezonatora na drugiej. Wartości oporu R opornika i pojemności C kondensatora są dobrane tak, że nie ma napięcia między a i b gdy nie ma rezonansu.

$w = 241$ zwojach. Do tej częstotliwości dostraja się roszczepienie spinowych linii energetycznych. Dodatkowo pole jest modulowane z częstotliwością 50 Hz co pozwala zaobserwować całe widmo absorpcji rezonansowej. Wyypadkowe pole jest superpozycją pola stałego i zmiennego. Regulujemy stałe pole tak, aby zaszła absorpcja rezonansowa. Badana próbka jest umieszczona wewnątrz cewki rezonatora. Jeżeli pole magnetyczne jest odstrojone od absorpcji rezonansowej w próbce to mostek jest w równowadze. Kiedy dostroimy pole to wytracimy mostek z równowagi - między punktami a i b pojawi się napięcie, którego rejestracja da widmo EPR dla próbki. Na osyloskopie obserwujemy sygnał zmiennej napięcia modulującego pole oraz napięcie na mostku elektrycznym. Oba sygnały obserwowane w trybie czasowym oraz „XY“ dają linię widmową.

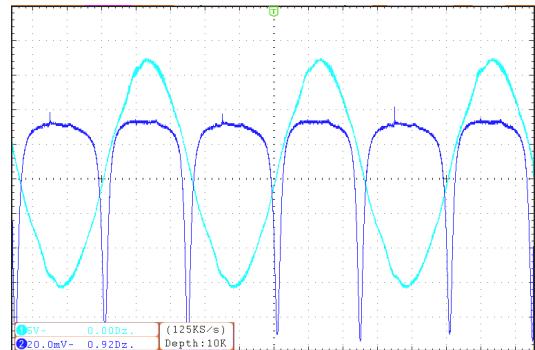
Na rezonatorze znajdują się dwa pokrętła: „ R “ służące do regulacji oporu elektrycznego mostka, „ C “ służące do regulacji pojemności elektrycznej. Na zasilacz EPR można dopasować fazę.

III. ANALIZA WYNIKÓW

Zależność absorpcji od parametrów



Rysunek 7: Uzyskany na oscyloskopie sygnał absorpcji.

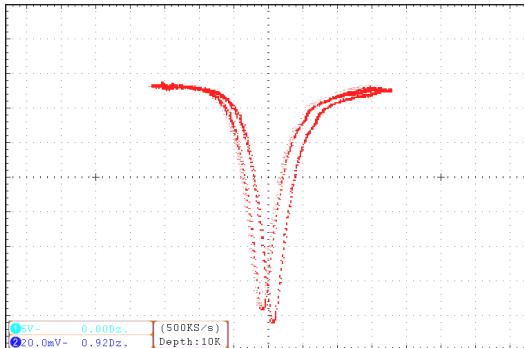


Rysunek 8: Przebieg napięć dla symetrycznego obrazu absorpcji. (cyjanowy) - napięcie modulujące, (niebieski) - napięcie na mostku. Konwencja kolorystyczna zostanie zachowana dalej.

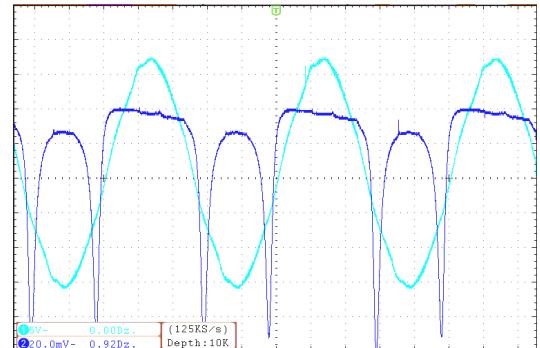
Regulując pojemność mostka prąd stały na cewkach oraz fazę uzyskano symetryczny obraz absorpcji (rys. 7) oraz przebieg napięć (rys. 8). Następnie zbadano jak zmiana różnych parametrów wpływa na wzajemne położenie przebiegów.

Zmiana fazy

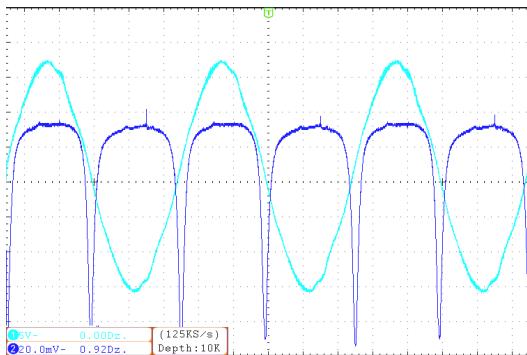
Zmieniono wartość fazy na zasilaczu, a przykładowy obraz absorpcji i przebiegi są przedstawione kolejno na (rys. 9) i (rys. 10). Przesunięcie fazy skutkuje pojawieniem się albumdwóch krzywych absorpcji.



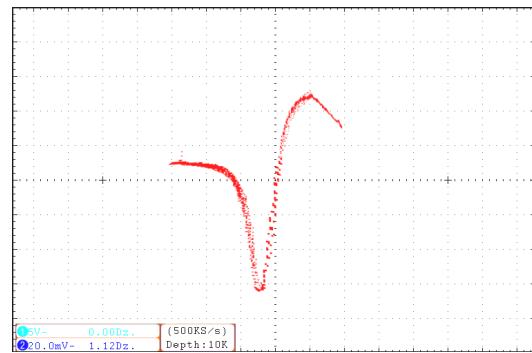
Rysunek 9: Sygnał absorpcji po zmianie fazy.



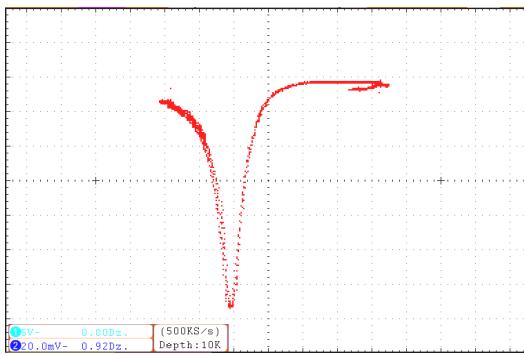
Rysunek 12: Przebieg napięć po zmianie natężenia prądu stałego.



Rysunek 10: Przebieg napięć po zmianie fazy.

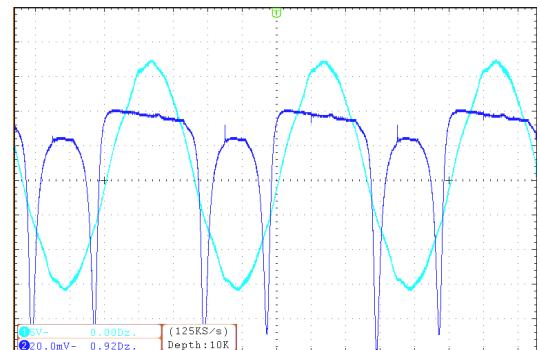
Zmiana pojemności kondensatora

Rysunek 13: Sygnał absorpcji po zmianie pojemności kondensatora.

Zmiana natężenia prądu stałego

Rysunek 11: Sygnał absorpcji po zmianie prądu stałego.

Obniżono wartość napięcia na zasilaczku co wpłynęło na natężenie prądu na cewkach. Absorpcja występuje teraz przy innej wartości pola magnetycznego. Nastąpiło wyraźne przesunięcie wykresu absorpcji w lewo (rys. 11). Wykres napięcia na cewce stracił swój wcześniejszy gładki i symetryczny kształt (rys. 12).



Rysunek 14: Przebieg napięć po zmianie pojemności kondensatora.

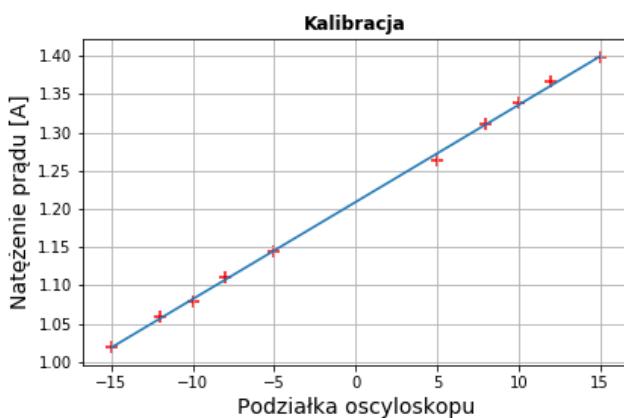
Zmieniono pojemność kondensatora na mostku w rezonatorze EPR. Wykres absorpcji został zniekształcony z powodu braku równowagi (rys. 13). Zmienia się także krzywa napięcia na mostku (rys. 14).

Kalibracja układu współrzędnych

Kalibracja układu współrzędnych wyświetlacza oscylkopu ma na celu ustalenie zależności między natężeniem prądu a układem współrzędnych. Zostały zmierzone wartości prądu w zależności od podziałki na ekranie na którą wskazywało minimum krzywej absorpcji. Dane pomiarowe przedstawione są w tabeli I.

Tablica I: Pomiar prądu w zależności od podziałki na którą wskazuje minimum krzywej absorpcji. Dla każdej z wartości prądu została zmierzona także wartość pola magnetycznego wytwarzanego w cewkach Helmholtza.

Podziałka	B [mT]	I [A]
-15	4.21	1.019
-12	4.39	1.059
-10	4.46	1.079
-8	4.58	1.110
-5	4.73	1.145
5	5.23	1.264
8	5.43	1.311
10	5.53	1.338
12	5.60	1.366
15	5.79	1.398



Rysunek 15: Wykres przedstawiający dopasowaną linię trendu do punktów pomiarowych.

Na podstawie danych zostało wykonane dopasowanie liniowe (wykres na rys. 15) prostej $I = a_I x + b_I$, gdzie (x, I) to punkty na wykresie, a uzyskane współczynniki to

$$\begin{aligned} a_I &= (1,269 \pm 0,012) \times 10^{-2} \text{ A}, \\ b_I &= (1,2089 \pm 0,0013) \text{ A}, \\ R_I &= 0,9997. \end{aligned} \quad (9)$$

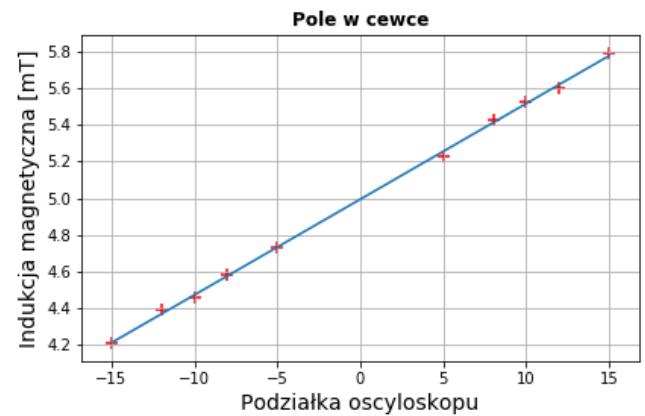
Znamy wzór na indukcję pola magnetycznego [7]

$$B = \mu_0 \frac{8Iw}{\sqrt{125r}}, \quad (10)$$

gdzie $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ Tm/A to przenikalność magnetyczna próżni [8], w - liczba zwojów cewki, r - jej promień. Po podstawieniu otrzymujemy zależność

$$B(I) = I \cdot 4,6832 \frac{\text{mT}}{\text{A}}. \quad (11)$$

Dla zmierzonych wartości pola także została wykonana

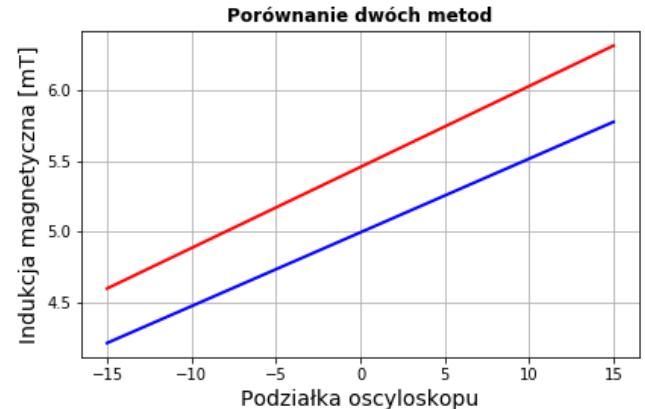


Rysunek 16: Regresja liniowa dla pomiaru pola magnetycznego. Linia trendu dopasowana do punktów pomiarowych.

regresja liniowa (wykres na rys. 16) $B = a_B x + b_B$ i otrzymano współczynniki

$$\begin{aligned} a_B &= (5,217 \pm 0,052) \cdot 10^{-2} \text{ mT}, \\ b_B &= (4,9950 \pm 0,0055) \text{ mT}, \\ R_B &= 0,9996. \end{aligned} \quad (12)$$

Jak widać wszystkie współczynniki, zarówno dla prądu jak i dla pola, obliczone są z dużą dokładnością.



Rysunek 17: Porównanie wyników dla indukcji. (czerwony) - z kalibracji (11), (niebieski) - regresja liniowa.

Porównajmy teraz wyniki dla indukcji pola otrzymane dwoma metodami (rys. 17). Błędy są tak małe, że trudno jest je zaznaczyć na wykresie, bo praktycznie pokrywają się z pierwotnym wynikiem. Zatem te dwa pomiary

mimo, że mają podobne współczynniki kierunkowe to znacznie różnią się o pewną stałą wartość $\Delta \approx 0,5$ mT, która jest daleko poza granicą błędu.

Współczynnik g Landégo

Dla symetrycznego obrazu absorpcji (rys. 7) została spisana wartość napięcia dla której uzyskano dany rezonans

$$I_r = (1,208 \pm 0,05) \text{ A}. \quad (13)$$

Korzystając z wzorów (6) i (7), zależności $\hbar = h/2\pi$ i $\omega = 2\pi f$, dostajemy współczynnik

$$g = \frac{hf}{\mu_B B_r}. \quad (14)$$

Po podstawieniu wszystkich wartości oraz indukcji magnetycznej (11) dochodzimy do wzoru

$$g = 2,227 \frac{1}{I_r} \text{ A}, \quad (15)$$

a znając napięcie (13) otrzymujemy ostateczny wynik

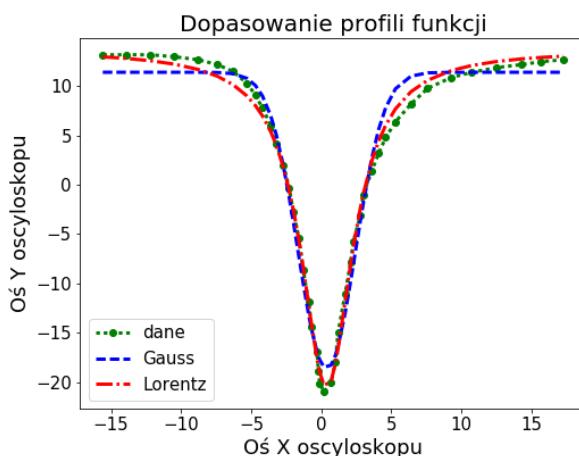
$$g = 1,84 \pm 0,23. \quad (16)$$

Jeżeli natomiast skorzystamy ze zmierzonej wartości indukcji pola na cewkach dla napięcia rezonansowego równej $4,99 \pm 0,05$ mT to wynikiem będzie wartość

$$g = 2,09 \pm 0,21. \quad (17)$$

Literaturowa wartość współczynnika Landégo dla molekuły DPPH to $g = 2,0036$ [1].

Wyznaczenie szerokości połówkowej rezonansowej linii absorpcji (FWHM)



Rysunek 18: Dopasowanie Gaussa i Lorentza do danych pomiarowych.

Z rysunku 7 zostały odczytane dane pomiarowe za pomocą programu Engauge Digitizer [9]. Widzimy (rysunek 18), że profil Lorentza jest dobrym dopasowaniem do danych pomiarowych. Wartość FWHM w skali przedziałyki oscyloskopu wynosi

$$FWHM_{Lorentz} = 4,5 \pm 0,4. \quad (18)$$

Dla kalibracji pola magnetycznego (11) jest to

$$B_{FWHM} = 0,27 \pm 0,03 \text{ mT}, \quad (19)$$

natomiast na podstawie wyników pomiaru zależności indukcji magnetycznej od natężenia prądu płynącego przez cewki (12) mamy wynik

$$B_{FWHM} = 0,23 \pm 0,03 \text{ mT}. \quad (20)$$

Wartość literaturowa [7] szerokości połówkowej linii absorpcji wynosi 0,28 mT.

IV. PODSUMOWANIE

Wyniki pomiarów są zbliżone do wartości literaturowych, ale są też obarczone dużym błędem. Trzeba zauważać, że rezultaty otrzymywane podczas kalibracji pokazują dużą różnicę w wartościach otrzymanych z bezpośredniego pomiaru pola między cewkami, a obliczeń na podstawie parametrów układu i zmierzonego napięcia. Na różnicę tą mogło się złożyć wiele czynników, na przykład nieoptymalne ułożenie miernika teslomierza czy sama budowa cewek Helmholtza. Możemy wykluczyć wpływ pola magnetycznego Ziemi, gdyż ma ono znacznie mniejsze wartości niż nasz wynik.

Układ pomiarowy jest nieprecyzyjny. W trakcie pomiarów pojemność mostka, napięcie i faza samoczynnie ulegały zmianie. Nie była to drastyczna zmiana, ale zauważalna, powolna dekalibracja. Mimo tego wszystkiego urządzenia pomiarowe pozwoliły na dobre oszacowanie współczynnika Landégo. Wartość literaturowa jest w granicach błędu obu otrzymanych wartości. Gorzej natomiast prezentuje się FWHM, oba wyniki są zanizowane, a rzeczywista wartość mieści się w granicach błędu tylko jednego z nich. Tutaj nieprecyzyjność układu miała większe znaczenie. Także fakt, że dane z oscyloskopu trzeba było dodatkowo przetwarzać. Rolę odegrał także czynnik ludzki, oko i ręka ludzka mają ograniczoną precyzję.

Analiza została wykonana za pomocą języka Python [5], biblioteki SciPy [6]. Wykresy stworzone zostały przy użyciu modułu Matplotlib.

- [1] J. Sadlej, Spektroskopia molekularna, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.
- [2] H. Haken, H. Wolf, Atomy i kwanty Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
- [3] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, Feynmana wykłady z fizyki, tom 2.1, Wydawnistwo Naukowe PWN, 2012.
- [4] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, Feynmana wykłady z fizyki, tom 2.2, Wydawnistwo Naukowe PWN, 2012.
- [5] Python Software Foundation. Python Language Reference, version 3.5.2. Available at <http://www.python.org> [Online; accessed 2017-05-12].
- [6] Jones E, Oliphant E, Peterson P, et al. SciPy: Open Source Scientific Tools for Python, 2001-, <http://www.scipy.org/> [Online; accessed 2017-05-12].
- [7] Electron spin resonance, Item no.: P2511200, PHYWE, <https://www.phywe.com/en/electron-spin-resonance.html> [Online; accessed 2017-05-12]
- [8] CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants 2014, <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>
- [9] Mark Mitchell, Baurzhan Muftakhidinov and Tobias Winchen et al, "Engauge Digitizer Software." Webpage: <http://markummitchell.github.io/engauge-digitizer> [Online; accessed 2017-05-12]