

Elektronspin-rezonancia

OLAR ALEX

Eötvös Loránd Tudományegyetem



I. A mérés célja

A mérésünk a célja, hogy az elektronspinrezonancia-spektrumának mérésével meghatározzuk a Mn és Cr ionok giromágneses-faktorát, és a hiperfinom kölcsönhatási együtthatókat, valamint a mintában lévő atomok számát.

II. Elméleti leírás

Az ESR mérés során Zeeman-felhadást hozunk létre sztatikus mágneses tér segítségével. A Zeeman-nívók között elektromágneses hullámmal átmeneteket hozunk létre.

Az abszorpció feltétele:

$$h\nu = g\mu_B(B_0 + Am_I) \quad (1)$$

Amelyben h a Planck-állandó, g a g -faktor, μ_B a Bohr-magneton. A a a finomszerkezeti állandó, és m_I a mágneses kvantumszám.

A mérés során B_0 -t változtattuk és annak függvényében figyeltük meg az abszorpciót. A mérésnél lock-in technikát alkalmazunk, hogy ki tudjuk emelni a zajból nem kiemelkedő jeleket. Emiatt az eljárás miatt csak a deriváltat tudjuk mérni.

II.1. Mérési eszközök

- Elektronspinrezonancia-spektroszkóp
- Mn és Cr minták

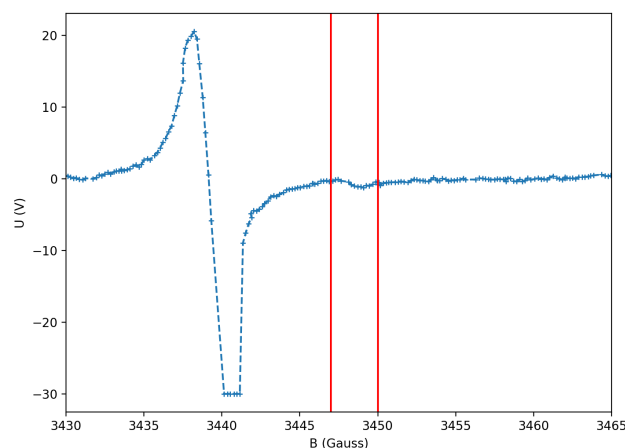
III. Kiértékelés

A hiperfinom kölcsönhatás miatt az ESR $2I+1$ féleképpen történhet meg, így mindig ennyi csúcsot (derivált csúcsot) kell keresnünk a spektrumban.

III.1. Króm

A krómnak három stabil izotópja fordul elő: Cr^{52} , Cr^{53} , illetve Cr^{54} . Ezek közül Cr^{52} a leggyakoribb.

Két spektrumot rögzítettünk, egy teljes és egyet ami a legnagyobb csúcsra helyezkedik. A teljes ben a nagy csúcs mellett jobbra kivehető kis kiszögellést tekintettem kisebb csúcsnak mivel ezeket az idő rövidege miatt nem sikerült érdemben lemérni.



1. ábra. Cr 5. csúcs

Az ábrán jelölve van az illesztett kiszögellés.

Az Lorentz-görbe a következő alakú:

$$f(x) = \frac{a}{(1 + s(x - x_0)^2)}$$

Ennek deriváltja amit illesztettünk:

$$\frac{df}{dx} = \frac{-2as(x - x_0)}{(1 + s(x - x_0)^2)^2} (+c)$$

A mérés során felvettük a teljes spektrumot.

A Cr-mintában lévő atomok száma:

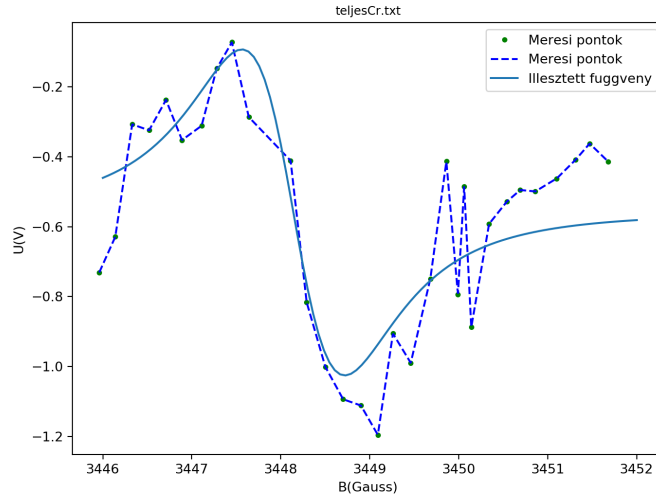
$$N_{\text{Cr}} = 8,3 \cdot 10^{13}$$

A Cr g-faktora is ismert:

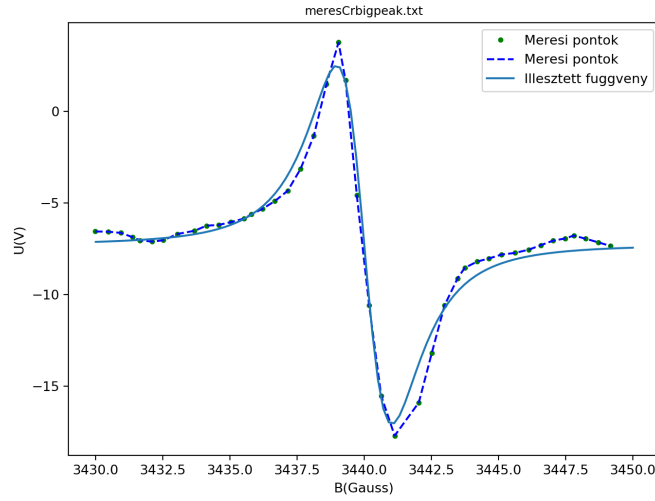
$$g_{\text{Cr}} = 1.98 \pm 0.0001 \quad (2)$$

A minta a Cr^{52} mellett tartalmaz megközelítőleg $1/5$ arányban Cr^{53} -t is. Emiatt a középső nagy csúcs mellett megjelenik négy kisebb csúcs is a spektrumban.

A rendkívül kevés idő miatt csak a teljes spektrumot sikerült jól lemérni és a legnagyobb csúcsot lehetett csak pontosan illeszteni. Egy kisebb csúcsot találmra választva pedig azt is illesztetük.



2. ábra. Cr - kis csúcs



3. ábra. Cr legnagyobb csúcs

Az illesztett paraméterek a következők:

a	s	x_0	c
0.719 ± 0.00016	0.998 ± 0.00129	3448.141 ± 0.00007	-0.559 ± 0.00002
26.829 ± 0.02674	0.316 ± 0.00001	3439.998 ± 0.00003	-7.278 ± 0.00046

A Cr kis csúcsa $\approx 1/66$ -ed területű a nagy csúcsához képest. Az illesztésből:

$$T_{Cr}^{nagy} = 149.94 \pm 0.005 \quad (3)$$

$$T_{Cr}^{kicsi} = 2.26 \pm 0.005 \quad (4)$$

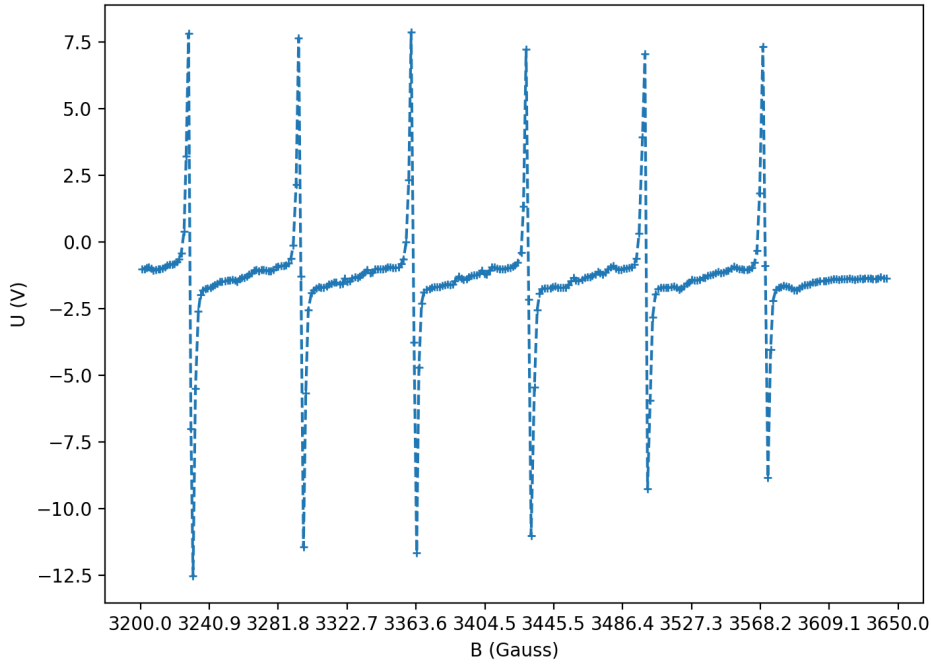
A fentebbi adatok a Lorentz-görbe alatti területek, melyeket a Wolfram Alpha programmal integráltam, beillesztve a megfelelő paramétereket.

Ebből a foton frekvenciája:

$$\nu = \frac{g_{Cr} \cdot \mu_B \cdot m}{h} = 9.0373 GHz \quad (5)$$

III.2. Mangán

A mérés ezen részében a $^{55}\text{Mn}^{+2}$ mintát vizsgáljuk, a teljes spektrum itt látható:



4. ábra. Mangán

Ezen spektrum minden egyes dupla csúcsára Lorentz-görbe deriváltat illesztettünk. Eredményeink a következők:

Az illesztések numerikus stabilitás érdekében a következő módszereket alkalmaztuk. Mivel az adatsor az idő rendkívüli rövidege miatt nem volt megfelelően vételezve, ezért az illesztés során interpoláltuk a meglévő adatokból a köztes pontokat így lehetővé téve, hogy illeszthető görbéket kapjunk. Nagyban hozzájárul az illesztés pontosságához, hogy mV -ról áttértünk V -ra, hiszen ez numerikusan jóval stabilabbá tette a számolást.

Ezekből a számolt területek:

m	a	s	x_0	c
-2.5	28.788 ± 0.04772	0.218 ± 0.00001	3229.567 ± 0.00007	-1.517 ± 0.00040
-1.5	26.738 ± 0.03633	0.192 ± 0.00001	3295.331 ± 0.00007	-1.380 ± 0.00021
-0.5	27.546 ± 0.05404	0.178 ± 0.00001	3362.214 ± 0.00010	-1.373 ± 0.00040
0.5	27.429 ± 0.04850	0.172 ± 0.00001	3430.565 ± 0.00009	-1.519 ± 0.00034
1.5	22.995 ± 0.00679	0.261 ± 0.00000	3500.397 ± 0.00001	-1.205 ± 0.00007
2.5	24.141 ± 0.02856	0.174 ± 0.00001	3571.142 ± 0.00007	-1.151 ± 0.00024

mérés	T
1	193.554 ± 45.240
2	191.616 ± 41.655
3	205.070 ± 56.465
4	207.913 ± 55.221
5	141.337 ± 11.387
6	181.596 ± 36.725

1. táblázat. Lorentz-görbe alatti területek

Ha a mágneses kvantumszám függvényében ábrázoljuk a Mn illesztéséből származó csúcsok helyeit. Akkor egy lineáris függvényt kaptunk ahol:

$$B_0 = -\frac{A}{g_M \mu_B} \cdot m_I + \frac{h\nu}{g_M \mu_B} \quad (6)$$

Tehát a függvény meredekségéből és tengelymetszetéből meghatározhatók akívánt értékek. Az illesztéshez a gnuplot nevű programot használtuk.

Az illesztési paraméterek a következők:

$$a = -68.326 \pm 0.552 \quad b = 3398.2026 \pm 0.8317 \quad (7)$$

Ez alapján a kívánt értékek:

$$g_{M_n} = -\frac{h\nu}{\mu_B b} = 2.1354 \pm 0.0005 \quad (8)$$

$$A = -ag_{M_n} \cdot \mu_B = (1.327 \pm 0.01) \cdot 10^{-25} \text{ J} \quad (9)$$

III.2.1. Mn-atomok számának meghatározása

A 6 csúcs alatti terület összege: T_{M_n}

Mivel a Cr spektrumot 1mV-os méréshatárral mértük. Ezért a területek arányát meg kell szorozni 5-tel.

$$N_{M_n} = N_{Cr} \cdot 5 \cdot \frac{T_{M_n}}{T_{Cr}} = (5.8609 \pm 0.012) \cdot 10^{15} J \quad (10)$$

IV. Bónusz feladatok

1. *A legtöbb ESR-spektrométer 10 GHz frekvencián és kb. 0.3 T mágneses térnél működik. Milyen előnyei illetve hátrányai lennének ha feljebb, illetve lejjebb mennénk.*

Célszerű a két paramétert, bár anyagoként szorosan csatolt mégis külön tárgyalni. Frekvencia esetében amennyiben lefelé mennénk egyre nagyobb fizikai méreteket öltene a rendszer, mivel a *waveguide*-ok mérete a frekvencia reciprokával növekednek. Némi előnyt jelentene, hogy lassabb válaszidejű elemeket is lehetne alkalmazni, illetve az alacsonyabb frekvenciákon működő oszcillátorok pontosabbak. Nagyobb frekvencia esetén a legnagyobb nyereség a fizika méreteken lenne, ám cserébe bonyolultabb elektronikát és más detektorokat kellene használnunk.

Mágneses tér esetén amennyiben kisebb tereket állítanánk elő sokkal kevesebb anyagból megoldható lenne az elektromágnes, ezzel mind kisebb, mind jóval könnyebb és költséghatékonyabb lenne a rendszer. Hátránya az volna, hogy az amúgy is kis effektusnak számító rezonancia intenzitása leesne. Nagy mágneses térnél megkerülhetetlen a szupravezető mágnesek használata, melyek viszont a használatukhoz hélium rendszert is igényelnek. Az egész konstrukció így meglehetősen drága és rugalmatlan. Nyilván nagy mágneses tér esetén, gyengébb átmenetek is gond nélkül vizsgálhatóak.

Amennyiben egy adott anyagra nézzük a frekvencia, mágneses tér párt, úgy inkább mindkettő növeléséből profitálnánk, mivel ekkor nőne a jel intenzitása. Megjegyezzük továbbá, hogy a legtöbb disszipáció a frekvenciával arányos, így magasabb frekvenciájú spektrométer működtetéséhez több energiát is kellene befektetni.

2. *Miért 100 kHz a Lock-In modulációjának sebessége?*

A Lock-In modulációs sebességét elsősorban az üreg sávszélessége, azaz fizikai méretei határozzák meg. Amennyiben túl gyorsan modulálnánk az üreget hagyományos értelemben nem kapnánk választ, az üregben lévő térnek nincs ideje felépülnie. Ilyen esetekben elterjedt az optikából jól ismert PDH (Pound–Drever–Hall) módszer.

Egyéb korlátozó tényező lehet a diódák karakterisztikája, illetve, hogy az alacsonyabb frekvenciákon üzemelő Lock-In-ok maximális modulációs sebessége 100 kHz, a magas frekvenciás Lock-In erősítők pedig jelentősen drágábbak.

3. *Miért Lorentz görbénk van és nem Gauss?*

Rezonancia csúcsoknál mindig Lorentz görbét alkalmazunk fizikában, hiszen ez jellemzi jól egy csúcs helyét, szélességét és nagyságát. Gauss görbét valamiféle feltételezett eloszlásra szoktunk illeszteni, amikor az adatoknak nem feltétlenül van egy kiugró pontjuk.

4. *H atom ESR spektruma?*

A hidrogénatom alapállapotú konfigurációja $1s^1$, azaz feles spinű. Mivel a magja egyetlen protonból áll, így magspinje is feles. A kiválasztási szabályokat kielégítve ilyen módon kétféle átmenet valósulhat meg, azaz két csúcsot kapunk a spektrumban.

A spin-spin csatolási állandó arányos a csúcsok távolságával. Míg H esetén a két csúcs távolsága 400 – 500 G, addig Mn esetén 50 – 60 G-t tapasztaltunk. Ennek oka, hogy az egyetlen elektron sokkal erősebben tud csatolni a maggal, mint egy sokelektronos rendszer külső elektronjai.

V. Diszkusszió

Ez a labor volt a BSc-s laborokkal együtt a 7. laborom és ebben a félévben az ESR volt legszörnyűbb mérés. Alapvetően nem mértünk semmit, amit mértünk azt is rosszul, kutyaftában, mert elbeszéltük az időt, ami nem is lenne baj feltétlenül, ha ezalatt futtathattuk volna a mérést. Összesen két spektrumra volt szükségünk, ezek mindegyike megfelelő sűrűen vételezhető lett volna 2-2 óra alatt a teljes tartományban, mi ennek ellenére a labor utolsó 40 percében próbáltuk kitalálni, hogy hogyan lehet gyorsan mérni. Nem csak, hogy ez volt az utolsó mérésünk, de tovább tartott fél órával, mivel a hibás adatok mellett azok továbbítása is egy ősrégi, használhatatlan gépen történt. A labort fél órával az óra hivatalos vége után hagyták el társaim (12:15), mivel 15 percig tartott a böngészőn behozni egy webes email klienst.

A sorozatos rossz élmények után egyből levelet intéztem a labor vezetői felé, ami-re készségesen reagáltak. Én teljes mértékben megértem, hogy az egyetemnek nincs anyagi forrása a laborok korszerűsítésére, de ha ez így van akkor van egy kézen fekvő megoldás. Miután elvégeztünk egy BSc-t és szakasodunk, semmi szükség nincs arra, hogy görbéket illesztgessek, hiszen ez már készség szinten megy. Eljutottam odáig, hogy a hibás adatokat interpolálva még így is tudtam görbét illeszteni. Hibaszámítást már 3 éve tudjuk korrektül csinálni, de nem fogjuk, mert egyszerűen túl sok időt vesz igénybe. Javasolom a laborok megszüntetését. Ezzel ha szükséges legalább fészabdulnak a műszerek, nem teszik tönkre a hallgatók és használhatja az akinek szüksége van rá, bár felteszem ez elenyésző számú kutató még a fizikusok között is, hiszen ma már mindenki a programoz, részecskegyorsítók adatait elemzi vagy elméleteket gyárt papíron.

A bónusz kérdések megoldásai lassan 10 éve elérhetőek az interneten. Nagyjából 10 perc volt megtalálni és összeszerkeszteni őket. Én nagyon sajnálom, hogy ez a helyzet, de úgy érzem, hogy ez is mutatja, hogy nem hasznosan töltjük el az egyetem által ránk szabott időnket.