

ESR

Tadej Strah

13. januar 2023

Izvedeno 15. december

1 Uvod

Pri elektronski spinski resonanci (ESR) podobno kot pri NMR merimo prehode med energijskimi nivoji prostih elektronov v magnetnem polju. Osnovni principi delovanja so podobni pri obeh metodah; razlika pa je v energijski razliki stanj in posledično uporabljenem frekvenčnem območju.

ESR se uporablja pri raziskovanju radikalov, tj. molekul z neparnim številom elektronov. Po vsaj en elektron na molekulo torej v orbitali nima svojega para z nasprotnim spinom in imajo tako molekule neničelen spin.

Elektron je delec s spinom $S = 1/2$ in ima magnetni moment, katerega velikost bi bila po klasični analogiji en Bohrov magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.27 \cdot 10^{-24} J/T$. V zunanem magnetnem polju B_0 se lahko spin obrne v smeri zunanjega polja ali pa ravno obratno, pri čemer je za energijo važna le projekcija na privilegirano os; orientacijo opiše kvantno število $m_s = \pm 1/2$.

Energijska razlika med stanjema je

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

kjer je g Landajev faktor, ki je za prost elektron enak $g = 2.0023193$.

Prehode med tema nivojema lahko vzbujaemo z elektromagnetnim sevanjem, katerega frekvenca ustreza izbirnemu pravilu za prehod ($m_s = \pm 1$):

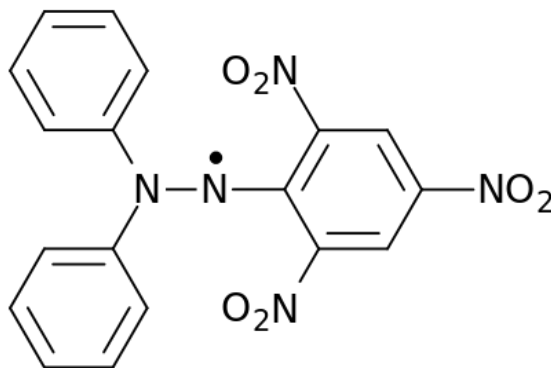
$$\Delta E = g\mu_B B_0 = h\nu.$$

Resonančna frekvenca je torej premo sorazmerna z gostoto zunanjega polja. Za prost elektron velja $\nu/B_0 = 28.026 \text{ GHz/T}$ (pri NMR-ju z vodikovimi atomi je ta vrednost 42.5 MHz/T).

Relativna populacija obeh energijskih nivojev, ločenih z energijsko razliko ΔE , je dana z Boltzmannovo porazdelitvijo:

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

Npr. pri polju, ki povroči precesijo s frekvenco $\nu = 100 \text{ MHz}$ in sobni temperaturi je relativna razlika $\frac{n_2 - n_1}{n_1} \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Neto absorpcija EM valovanja in s tem občutljivost je odvisna od razlike populacij $n_2 - n_1 = \Delta n$. Močnejše magnetno polje torej pomeni boljšo ločljivost. Zaradi interakcij elektrona s kristalno mrežo, z drugimi elektroni ali jedri, resonančne črte niso ostre, ampak razširjene in razcepljene.



Slika 1: DPPH

2 Eksperiment

Vzorec DPPH se nahaja v tuljavi resonančnega kroga regenerativnega oscilatorja.

Regenerativni oscilator deluje tako, da se del izhodnega signala prišteje vhodnemu (sofazno), vendar preko LC nihajnega kroga. To pomeni, da bodo dodatno (regenerativno) ojačani le signali s frekvenco nihajnega kroga.

Oscilirajočim sistemom lahko pripišemo t.i. Q-faktor, ki je definiran kot razmerje med začetno energijo shranjeno v resonatorju in energijo izgubljeno v enem radianu oscilacije. Višji Q-faktor pomeni manj dušenja oz. izgube energije in obratno. Višji Q-faktor pomeni močnejši odziv na resonančno frekvenco sistema.

Meritev izvajamo tako, da vzorec obsevamo s konstantno EM motnjo (cca. 100MHz), spreminjamo pa jakost zunanje polja in s tem spreminjamo precesijsko frekvenco elektronov.

Ko doseže zunanje polje B_0 vrednost, ki izpolnjuje resonančni pogoj nastopi absorpcija visokofrekvenčnega valovanja (Q-faktor nihajnega kroga se zniža) in amplituda oscilacij oscilatorja upade.

Merjenje si precej olajšamo z majhno modulacijo zunanje magnetnega polja. Dvakrat v periodi polje preide resonančno točko in absorpcijski signal se pojavi na osciloskopu. To velja, če je amplituda modulacije večja od širine absorpcijske črte. Običajno pa je manjša, v tem primeru dobimo signal modulationske frekvence, katerega amplituda je proporcionalna odvodu absorpcijske črte v odvisnosti od statične komponente polja. Da ločimo šibek signal od šuma in ker imamo sistem vzbuja z znano frekvenco uporabimo fazno občutljivi ojačevalnik in si teoretično izboljšamo S/N razmerje za faktor 50.

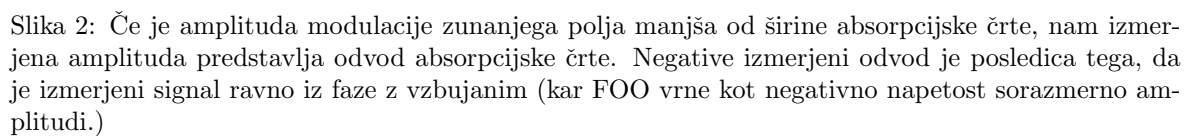
3 Naloga

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

4 Meritve, obdelava, rezultati, interpretacija

Najprej izmerimo dimenzije tuljave (notranji polmer r_1 , zunanji polmer r_2 , dolžimo l) in določimo diagonalno tuljave

$$d = \sqrt{l^2 + (r_1 + r_2)^2} = (18.4 \pm 0.1)\text{cm}.$$



ν [MHz]	B_r [mT]	ΔB [mT]	$B_r/\nu Ts$	g
80.09	2.91 ± 0.02	0.14 ± 0.04	3.63 ± 0.04	1.97 ± 0.02
85.08	3.09 ± 0.03	0.13 ± 0.06	3.64 ± 0.04	1.97 ± 0.03
90.04	3.26 ± 0.02	0.13 ± 0.04	3.63 ± 0.04	1.97 ± 0.02

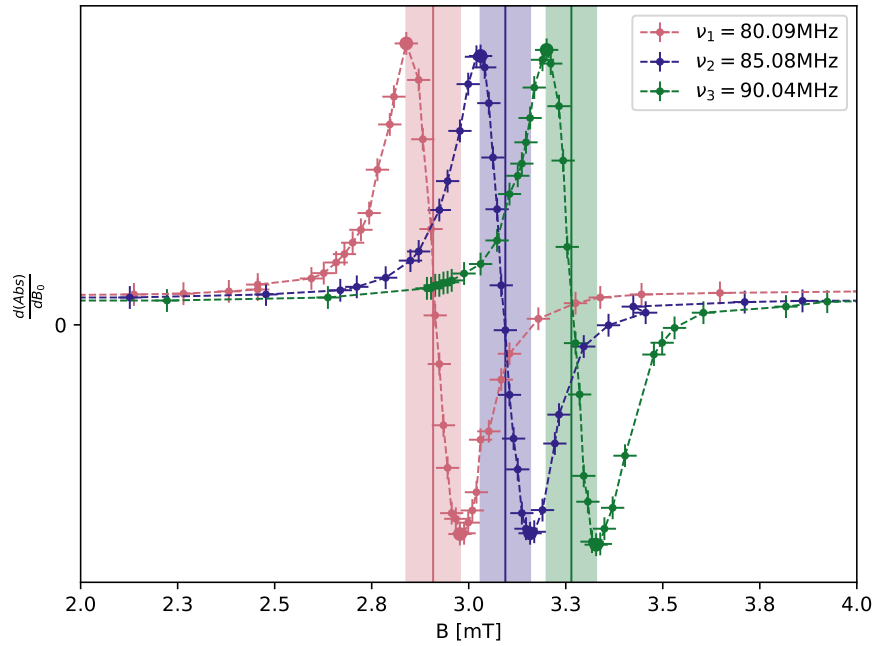
Tabela 1: Rezultati meritev

Nato pri treh različnih frekvencah regenerativnega oscilatorja ($\nu_1 = 80.09\text{MHz}$, $\nu_2 = 85.08\text{MHz}$, $\nu_3 = 90.04\text{MHz}$) izvedemo meritev.

V majhnih korakih spreminjamo tok I skozi glavno tuljavo in s tem počasi spreminjamo magnetno polje B_0 . Pri tem si zapisujemo signal iz regenerativnega oscilatorja, ki je sorazmeren odvodu absorpcijske krivulje.

Iz meritev odčitamo oba vrha odvoda - iz njune razdalje določimo širino črte, iz njunega povprečja pa točno resonančno točko. Potem preprosto izračunamo razmerje B/ν in pa g -faktor $g = h\nu/\mu_0 B_0$.

Rezultate vidimo na grafu 4 in v tabeli 1.



Slika 4: Meritve.