

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО ОБЩЕЙ ФИЗИКЕ

10.1 Электронный парамагнитный резонанс

выполнил студент Б04-852 группы ФЭФМ

Яромир Водзяновский

Содержание

1	Цель работы	2
2	Теория	2
3	Установка	4
4	Ход работы	6
5	Вывод	7

1 Цель работы

- Исследовать электронный парамагнитный резонанс в молекуле ДФПГ
- Определить g -фактор электрона
- Измерить ширину линии ЭПР

2 Теория

Энергетический уровень электрона в присутствии магнитного поля с индукцией \vec{B} расщепляется на два подуровня, расстояние между которыми равно:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2\mu B \quad (1)$$

μ - абсолютная величина проекции магнитного момента на направление поля.

Между двумя уровнями возможны переходы. Эти переходы возбуждаются внешним высокочастотным электромагнитным полем, если оно имеет нужную частоты (энергия квантов равна расстоянию между уровнями) и нужное направление (магнитный вектор перпендикулярен вектору магнитной индукции основного поля \vec{B} или имеет достаточно большую составляющую в указанном направлении).

Резонансное значение частоты определяется из очевидной формулы

$$\hbar\omega_0 = \Delta E = 2\mu B \quad (2)$$

При переходе с нижнего уровня на верхний электрон поглощает квант электромагнитной энергии, а при обратном переходе такой же квант излучается. Возбуждение электронных резонансных переходов электромагнитным путем, имеющим частоту, определяемую формулой (2) носит название электронного парамагнитного резонанса.

ЭПР возникает из-за поворота спина электронов под действием высокочастотного электромагнитного поля. Не все вещества могут совершать такие перевороты. Электроны заполненных оболочек вообще не могут менять своего движения - ни пространственного, ни спинового. Сигнал электронного парамагнитного резонанса наблюдается только на неспаренных электронах, наличие таких электронов приводит к парамагнетизму. Так можно исследовать парамагнетики.

Спин-орбитальное взаимодействие. В свободных атомах электрические поля, действующие на атомные электроны, являются центральными, и момент количества движения электрона сохраняется. В этих условиях орбитальное квантовое число L является квантовым числом, сохранение которого обеспечивается с заметной точностью, а J , характеризующее полный момент количества движения, оказывается практически точным квантовым числом. В кристаллах и радикалах дело не так. Поле, действующее на электроны теряет центральный характер и квантовое число, характеризующее момент количества движения отдельного электрона, перестает быть точным квантовым числом. Связанные с пространственным движением электронов магнитные поля продолжают вносить вклад в полное поле, действующее на магнитный момент электрона, и влияют на число, положение и форму линий электронного парамагнитного резонанса. Возникающая благодаря спин-орбитальному взаимодействию тонкая структура линий позволяет исследовать внутримолекулярные и внутрикристаллические поля.

Рассмотрим структурную формулу ЭПР свободного радикала фенилпикрилгидразила ДФПГ (рис.1)

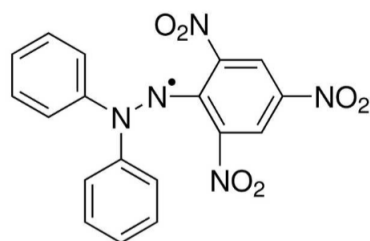


Рис. 1: Химическая структура молекулы ДФПГ

Химическая формула $C_{18}H_{12}N_5O_6$, молярная масса 394 г/моль. Структура на рис. 1. В твердом состоянии ДФПГ формирует твердый кристалл. Исследуемый образец состоит из некоторого количества порошка твердого ДФПГ, помещенного в стеклянную ампулу.

Один из электронов центрального атома азота остается неспаренным, резонансное поглощение наблюдается именно на этом электроне. Неспаренные электроны радикалов приводят к их повышенной активности. ДФПГ используется в физике магнитного резонанса как стандартный маркер, позволяющий контролировать точность работы спектрометра. Величина g -фактора в ДФПГ составляет 2.0036 и с высокой точностью является изотропной.

В молекуле ДФПГ один спин $S = 1/2$ приходится на 41 атом (что делает спины почти свободными), между молекулами в кристалле твердого ДФПГ существует взаимодействие. Эксперименты при очень низких температурах показали, что при температуре 0.3-0.7 К происходит антиферромагнитное упорядочение: направления спинов на соседних молекулах чередуются.

Рассмотрим основные процессы влияющие на ширину линии ЭПР. В отсутствие высокочастотного поля заселенность верхнего и нижнего уровней N_v и N_n определяется температурой и описывается обычной формулой Больцмана:

$$\frac{N_v}{N_n} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B}\right) \quad (3)$$

В присутствие резонансного поля между уровнями возникают индуцированные переходы, ведущие к тому, что заселенность верхнего уровня растет, а нижнего падает. Этот процесс ведет к нарушению соотношения (3). Восстановление теплового равновесия в заселенностях уровней осуществляется благодаря передаче энергии возбуждения другим степеням свободы тела.

Эти степени свободы разделяются на две группы: степени свободы, связанные с ориентацией спинов неспаренных электронов, и степени свободы, связанные с движением атомов и молекул вещества. Передача энергии в эти степени свободы осуществляется, во-первых, благодаря взаимодействию между магнитным моментом рассматриваемого электрона и магнитными моментами других электронов - так называемое спин-спиновое взаимодействие - и, во-вторых, благодаря взаимодействию электрона с атомами и молекулами вещества, носящему название спин-решеточного взаимодействия. Эти два взаимодействия легко отличимы экспериментально - различие в температурных зависимостях. В то время как спин-решеточное взаимодействие быстро возрастает с температурой (число фононов), спин-спиновое взаимодействие от температуры практически не зависит.

Оба типа взаимодействия способствуют релаксации - переходу из возбужденного состояния в основное - и, следовательно, укорачивают время, которое проводит электрон на верхнем уровне. Ширина уровня связана со временем релаксации соотношением неопределенностей:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}, \quad \Delta \omega \approx \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

Ширина линии поглощения $\Delta \omega$ тем больше, чем меньше время релаксации.

В работе нужно получить сигнал ЭПР на кристаллическом ДФПГ и определить значение g -фактора для электрона. Как известно, связь между магнитным моментом μ электрона и его механическим моментом M выражается через гиромагнитное отношение γ :

$$\mu = \gamma M \quad (5)$$

Если магнитный момент измерять в магнетронах Бора, а механический в единицах \hbar , то связь выразится через g -фактор:

$$\frac{\mu}{\mu_B} = \frac{gM}{\hbar} \quad (6)$$

Эта формула справедлива и для соответствующих проекций μ и M на любое выбранное направление:

$$\frac{\mu}{\mu_B} = \frac{gs\hbar}{\hbar} \quad (7)$$

$s = 1/2$ - спин электрона. Используя соотношение (2) можно выразить g -фактор через определяемые экспериментальные величины:

$$g = \frac{\hbar \omega_0}{\mu_B B} \quad (8)$$

Чисто спиновый характер магнетизма в ДФПГ (практически отсутствует орбитальный магнетизм) приводит к тому, что парамагнитный резонанс на неспаренных электронах происходит почти как на свободных частицах. Поэтому g -фактор, полученный из электронного парамагнитного резонанса в дифенилпикригидразиле, всего на десятки доли процента отличается от g -фактора свободного электрона.

В методе ЭПР изучается резонансное поглощение переменного электромагнитного поля в образце в зависимости от контролируемых экспериментатором внешних условий: постоянного магнитного поля, частоты колебаний переменного поля, температуры...

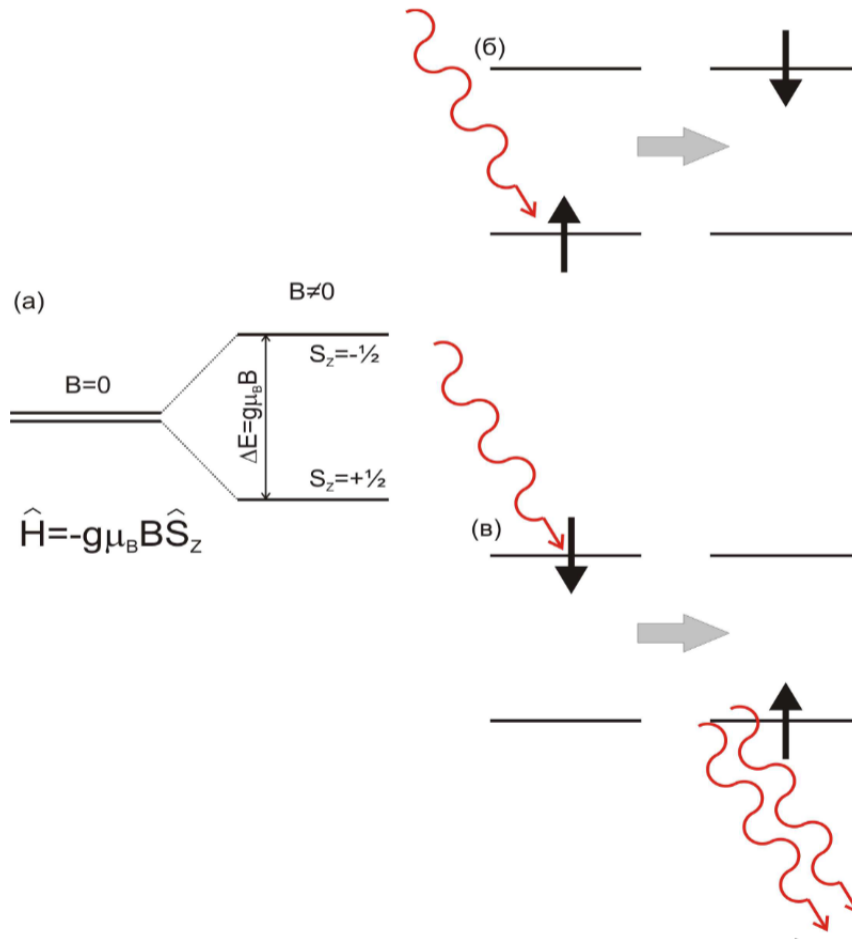


Рис. 2: Схема резонансного поглощения электромагнитного излучения для изолированного спина $S = 1/2$. (а) Зеемановское расщепление спинового уровня в магнитном поле. (б) Переход между подуровнями «снизу-вверх» с поглощением фотона резонансной частоты $h\nu = g\mu_B B$. (в) Переход между подуровнями «сверху-вниз» с излучением дополнительного фотона резонансной частоты

Простейшей моделью ЭПР есть система невзаимодействующих частиц со спином $1/2$, помещенная во внешнее магнитное поле. В отсутствие магнитного поля энергии состояний с проекцией спина $S_z = \pm 1/2$ совпадают. Из-за эффекта Зеемана энергии состояний с различными проекциями спина начинают различаться (рис. 1а). Если направить на нашу систему поток излучения (фотонов) с энергией, равной разнице энергий этих состояний $h\nu = g\mu_B B$, то станут возможны индуцированные переходы между состояниями. Эти переходы происходят с поглощением (рис. 1б) или испусканием (рис. 1в) фотона в зависимости от того, в каком из состояний была система до взаимодействия с излучением. В отличие от оптических переходов между электронными уровнями энергии в атоме, типичная частота переменного поля в ЭПР эксперименте составляет порядка 10 ГГц (в лабораторном эксперименте 100 МГц) что соответствует энергии фотона менее 1К. Поэтому, за исключением очень низких температур, заселенность обоих спиновых подуровней с $S_z = \pm 1/2$ близка. В состоянии теплового равновесия нижний энергетический уровень более заселен, поэтому наблюдается поглощение Э-М излучения.

3 Установка

Схема представлена на рис. 3. Переменное электромагнитное поле на частоте 100 МГц создается высокочастотным генератором, постоянное магнитное поле создается электромагнитом.

Поглощаемая мощность $P_{\text{погл}} = \frac{1}{2}\omega b^2 \chi''(\omega, B)$ пропорциональна квадрату амплитуды переменного поля b . Для увеличения чувствительности эксперимента образец помещают в катушку индуктивности колебательного контура. Колебательный контур состоит из индуктивности и конденсатора. Емкость конденсатора изменяется шток. Генератор высокой частоты не соединен с контуром непосредственно: для возбуждения колебаний в контуре служит электродинамическая связь в виде антенны, соединенной с выходом генератора. Излученное антенной электромагнитное поле возбуждает колебания в контуре. Для определения амплитуды этих вынужденных колебаний рядом с катушкой индуктивности контура расположен виток с премной катушки детектора. Колебания магнитного поля в катушке индуктивности наводят ЭДС индукции в этом витке. Частота колебаний этой

ЭДС индукции соответствует 100 МГц, для измерения этого сигнала он подается на детектор. Детектор - высокочастотный диод, при малых амплитудах напряжение детектирования происходит за счет нелинейности его ВАХа и среднее напряжение на диоде оказывается пропорционально квадрату амплитуды переменного напряжения, то есть квадрату амплитуды переменного свгнитного поля в катушке индуктивности, в цепь детектора подключен осциллограф.

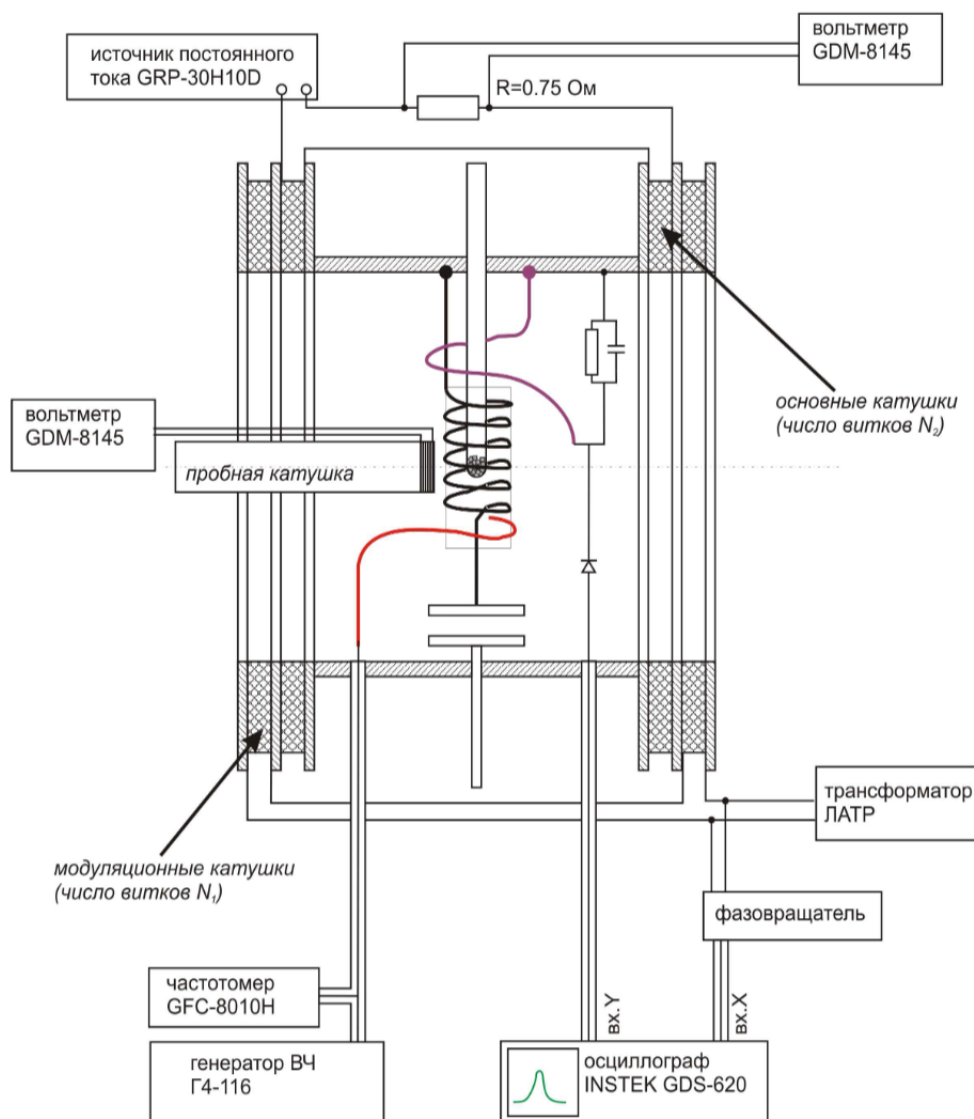


Рис. 3: Схема установки

Для создания магнитного поля используется электромагнит, состоящий из пары разнесенных катушек. Ток через электромагнит контролируется по падению напряжения на резисторе, включенным в цепь питания катушек. Также имеется пара модуляционных катушек, которые могут создавать переменное поле малой амплитуды. Для создания переменного поля к катушкам прикладывается напряжение с трансформатора ЛАТР, частота колебаний переменного поля соответствует частоте колебаний напряжения в сети переменного тока. Калибровка электромагнита осуществляется по измерению наводимой ЭДС индукции в пробной катушке известной геометрии при подаче переменного тока в соответствующие катушки электромагнита.

Для измерений генератор высокой частоты настраивается на резонансную частоту колебаний контура. Амплитуда колебаний поля в катушке контура определяется добротностью контура и уменьшится при возникновении поглощения в образце. Поэтому необходимо подстроить ток через катушки электромагнита до возникновения этого поглощения. Дополнительная модуляция этого поля используется для облегчения настройки.

Настройка спектрометра на условия резонансного поглощения позволяет определить эффективный g -фактор образца и, измерив ширину линии резонансного поглощения, получить информацию о процессах релаксации.

Параметры установки $N_1 = 5850$, $d_1 = 0.23\text{mm}$ $N_2 = 1260$, $d_2 = 0.3\text{mm}$ $N_{\text{проб}} = 46$, $d_{\text{проб}} = 14.6 \pm 0.1\text{mm}$

4 Ход работы

1. Настроим ВЧ генератор на частоту колебательного контура.

В режиме непрерывной генерации ВЧ генератор выдает переменный 100 МГц сигнал постоянной амплитуды, который после детектирования превращается в постоянное напряжение. Для удобства настройки сигнал дополнительно модулируется 400 Гц частоте. Детектирование усредняет высокочастотный сигнал, а его огибающая превращается в низкочастотный переменный сигнал, легко визуализируемый на осциллографе. Для наблюдения сигнала переведем осциллограф в режим развертки по времени. По изображению на осциллографе можно определить резонансное значение частоты и значение частот, когда амплитуда уменьшится вдвое. Добротность контура можно определить по формуле:

$$Q = \frac{f_0}{f_{+1/2} - f_{-1/2}} \quad (9)$$

f_0 - резонанс, а $f_{-1/2}$ - значение частоты, когда амплитуда упала в два раза.

2. Настроим резонансное поле и определим толщину резонансной кривой.

Подключим основные катушки к источнику постоянного тока, а модуляционные катушки к трансформатору ЛАТР. Осциллограф оставим в режиме развертки по времени, постоянную времени установим так, чтобы на экране было удобно наблюдать сигнал с частотой 50 Гц (трансформатор подключен к розетке). ВЧ-генератор переведем в режим непрерывной генерации, на канале осциллографа, подключенном к детектору, установим максимальную чувствительность.

Подадим на модуляционные катушки напряжение 50 В (по вольтметру на ЛАТР). Плавно увеличивая постоянное напряжение, подаваемое на основные катушки добьемся возникновения на экране осциллографа картины резонансного поглощения.

Для более точной настройки и определения ширины линии резонансного поглощения подадим на X-канал осциллографа напряжение прикладываемое к модуляционным катушкам и будем наблюдать сигнал в XY-режиме. На экране будет наблюдаться зависимость поглощения в образце от приложенного переменного поля. При точной настройке постоянного поля наблюдаемая картина должна быть симметрична относительно средней вертикальной оси. Из-за набегающей в электрической схеме расфазировки напряжений на экране наблюдается два пика, соответствующие прохождению резонансного поглощения на растущем и падающем полупериодах модулирующего напряжения, подаваемого на канал X относительно фазы модулирующего напряжения, и позволяет совместить пики.

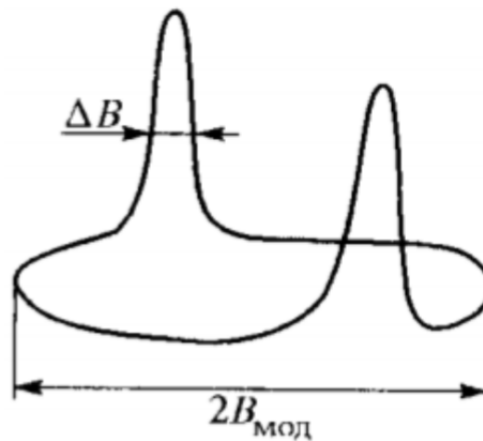


Рис. 4: Вид сигнала при расфазировке

Для определения ширины линии ЭПР определим по экрану осциллографа полный размах модулирующего поля (в делениях шкалы) и полную ширину кривой резонансного поглощения на полувысоте $A_{1/2}$. Не изменяя настроек возьмем пробную катушку и внесем её внутрь соленоида максимально близко к образцу. Переменное поле модуляционных катушек наводит в пробной катушке ЭДС индукции, по которой можно определить величину поля. По измеренной ЭДС индукции ε_i определим амплитуду модулирующего поля:

$$B_{\text{мод}} = \sqrt{2} \frac{2\varepsilon_i}{\pi^2 d_{\text{проб}}^2 N_{\text{проб}} \nu} \quad (10)$$

где $\nu = 400\text{Гц}$ - частота модулирующего напряжения. Тогда:

$$B_{\text{мод}} \approx 0.74\text{мТл}$$

Полуширина на полувысоте линии резонансного поглощения (в единицах поля) может быть получена как:

$$\Delta B = \frac{A_{1/2}}{A_{\text{полн}}} B_{\text{мод}} \approx 0.064 \text{ мТл} \quad (11)$$

3. Откалибруем электромагнит, определим g -фактор.

Для проведения калибровочных измерений подключим основные катушки на ЛАТР. Это делается коммутацией переключателя. Переведем вольтметр, измеряющий напряжение на резисторе в цепи основных катушек в режим измерений на переменном токе. Установим ток через катушки, близкий к значению тока при наблюдении резонансного поглощения, и измерим в этих условиях ЭДС индукции в пробной катушке. Для контроля однородности поля внесем катушку в центр магнита с передней и задней стороны установки. Проведем калибровочные измерения ≈ 20 значений напряжения в интервале $\pm 15 \text{ мВ}$ от значения напряжения, зафиксированного в условиях резонансного поглощения.

С помощью пробной катушки определим индукцию магнитного поля из:

$$V = nB_0 S \omega = \frac{\pi}{4} n B_0 d^2 \omega \Rightarrow B_0 = \frac{4V}{\pi n d^2 \omega} \quad (12)$$

Получим остюда:

$$B_0 \approx 1.05 \text{ мТл}$$

g -фактор поределим по формуле:

$$g = \frac{\hbar \omega_0}{\mu_B} \approx 1.9 \quad (13)$$

5 Вывод

В ходе эксперимента было исследовано явление ЭПР на молекуле ДФПГ и получены значения полуширины линии ЭПР и значение g -фактора. В целом значения в каком-то приближении близки к табличным:

$$\Delta B \approx 0.064 [\text{мТл}], \quad g \approx 1.9$$

Табличные значения:

$$\Delta B = 0.010 - 0.015 [\text{мТл}], \quad g = 2.0036$$