PRAKTIKUM III

ELEKTRONSKA SPINSKA RESONANCA (ESR)

Za spektroskopijo z elektronsko spinsko resonanco se pogosto uporabljata sinonimna izraza: elektronska paramagnetna resonanca (EPR) ali elektronska magnetna resonanca (EMR). Magnetna resonančna spektroskopija se imenuje, ker merimo prehod med energijskimi nivoji prostih elektronov v magnetnem polju. Osnovni principi so podobni kot pri jedrski magnetni resonanci (NMR), le da so pri elektronski resonanci frekvence prehodov mnogo višje, večinoma se dela v mikrovalovnem frekvenčnem področju (do 30 GHz). Zanimivi so pa tudi poizkusi pri nižjih frekvencah in odgovarjajočem nižjem magnetnem polju.

ESR se uporablja za študij prostih radikalov pri kemičnih reakcijah pa tudi pri stabilnih spojinah. EPR signal dajo paramagnetne soli; poogleneli materiali, nekateri polimeri; zlasti pa je uporabna za študij strukturnih defektov v kristalih (F in V centri).

NAPAČEN!

Elektron je delec s spinom S = 1/2 in ima magnetni moment, katerega velikost bi bila po "klasični teoriji" en Bohr-ov magneton β ($\beta = e\hbar/2mc = 9{,}273 \cdot 10^{-27}$ Am^2) - kjer je: e osnovni naboj elektrona; h Planck-ova konstanta; m masa elektrona in c svetlobna hitrost. V zunanjem magnetnem polju B_0 sta možni dve orientaciji; paralelno polje ($m_s = 1/2$) in antiparalelno polje ($m_s = -1/2$) (m_s je magnetno kvantno število). Med tema dvema stanjema je energijska razlika ΔE:

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g \cdot \beta . B_0$$

kjer je g Lande-jev faktor in je za prost elektron enak 2 (oziroma bolj natančno g=20023193 zaradi relativističnih efektov). g-faktor secer zavisi še od kemične vezave in elektronskega okolja. Prehode med tema nivojema lahko vzbujamo z elektromagnetnim

PRAKTIKUM III

(sevanjem), katerega frekvenca izpolnjuje pogoj: (velja izbirno pravilo $s_{ms} = \pm 1$)

$$\Delta E = g\,\beta\,B_0 = h\nu \quad \text{(h-Planck-ova konst.)}$$

Tako dobimo zvezo med frekvenco in resonančno vrednostjo magnetnega polja. Resonančna frekvenca je torej funkcija magnetne poljske gostote B_0, za prost elektron dobimo razmerje $\nu/B_0 = 28{,}026$ GHz/Tesla. (Za primer protonske jedrske magnetne resonance so resonančne frekvence približno 650-krat nižje; $\nu_{NMR}/B_0 =$ 42,5 MHz/Tesla).

Energijska razlika ΔE je razmeroma majhna v primeru z vidno ali infrardečno spektroskopijo, zato so signali precej šibki. Relativna populacija obeh energijskih nivojev ločenih z energijsko razliko ΔE je dana z Boltzmann-ovo porazdelitvijo:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

kjer je: k - Boltzmannova konstanta (k=1,39$10^{-23}$ J/sT) in T absolutna temperatura. N.pr. Pri frekvenci $\nu = 100$ MHz in sobni temperaturi je relativna razlika $\frac{n_2 - n_1}{n_1} \approx 2.10^{-5}$. Neto absorbcija radiacije in s tem občutljivost zavisi od razlike populacij $n_2 - n_1 = \Delta n$; torej čim višja je frekvenca in z njo magnetno polje, tem večja je občutljivost. Zaradi interakcij elektrona s kristalno mrežo, z drugimi elektroni ali jedri, resonančne črte niso ostre ampak razširjene ali razcepljene.

Aparatura

Vzorec DPPH se nahaja v tuljavi resonančnega kroga regenarativnega oscilatorja. Ko doseže zunanje magnetno polje B_0 vrednost, ki izpolnjuje resonančni pogoj nastopi absorbcija visokofrekvenčnega valovanja (Q - faktor nihajnega kroga se zniža) in amplituda oscilacij oscilatorja pade. Usmerimo jih z diodo in opazujemo na osciloskopu. Precej olajšamo merjenje z modulacijo magnetnega polja, amplituda le te je mnogo

DPPH Diphenyl Picryl Hidrazin

manjša od statične komponente polja (slika 2), frekvenco izberemo primerno, n.pr. 215 Hz. Dvakrat v periodi polje preide resonančno točko in absorbcijski signal se pojavi na osciloskopu. To velja, če je amplituda modulacije večja od širine črte. Običajna pa je manjša, v tem primeru dobimo signal modulacijske frekvence, katerega amplituda je proporcionalna odvodu absorbcijske črte v odvisnosti od statične komponente polja. Signal, ki ga opazujemo na osciloskopu, je šibek in le malo izstopa iz šuma. Da izboljšamo razmerje signala proti šumu, uporabimo fazni detektor.

Fazni detektor lahko uporabljamo pri merjenjih, kjer je na razpolago referenčni signal $U_r = U_0 \cos(\omega t + \varphi)$. V našem primeru je to napetost, ki napaja modulacijske tuljave. Signal $U_s = A(t) \cos \omega t$ je usmerjen izhod regenerativnega oscilatorja delno prekrit s šumom in iste frekvence ω; med njima je fazna razlika φ. Osnova delovanja faznega detektorja je, da napravi produkt obeh signalov kot analogni množilec:

$$U_{out} = U_{ref} \cdot U_{sign} = A(t) \cos(\omega t + \varphi) \cos \omega t \qquad U_0 = 1$$
$$A(t)\frac{1}{2}[\cos \varphi + \cos(2\omega + \varphi)]$$

Vidimo, da nosilna frekvenca signala A(t) ni več ω ampak nič. Če izhodni signal filtriramo z RC filtrom, člen z 2ω odpade in tudi vse komponente v A(t) s frekvenco večje od 1/RC. Tipična vrednost RC je 1s; torej fazni detektor prepušča frekvenčni pas širine 1 Hz okrog modulacijske frekvence ω. Izhod regenerativnega oscilatorja ima frekvenčno širino nekaj kiloherzov (to opazujemo na osciloskopu). Teoretsko izboljšanje razmerjasignala proti šumu:

$$\frac{\left(\frac{S}{N}\right)_{fazni\ det.}}{\left(\frac{S}{N}\right)_{reg.osc.}} = \sqrt{\frac{(\Delta f)_{f.d.}}{(\Delta f)_{osc.}}} \approx 50$$

Naloga:

a) Z DPPH vzorcem kot merjencem določi g-faktor prostega elektrona in razmerje $B/\nu r$.

b) Izmeri širino absorbcijske črte.

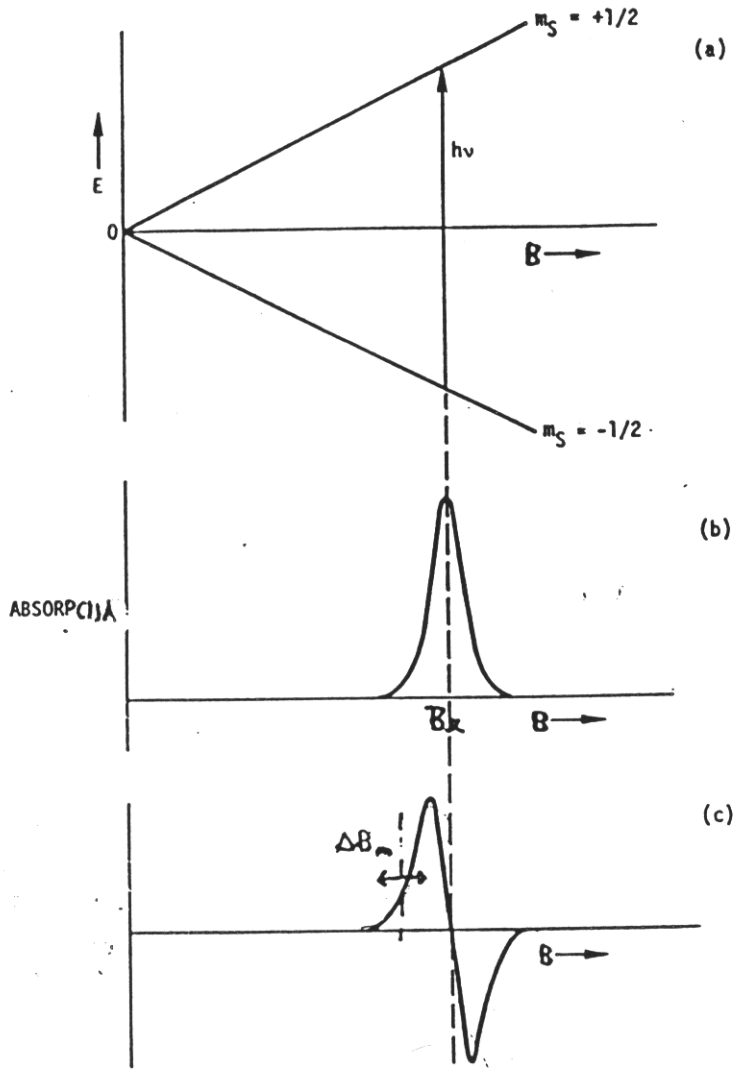
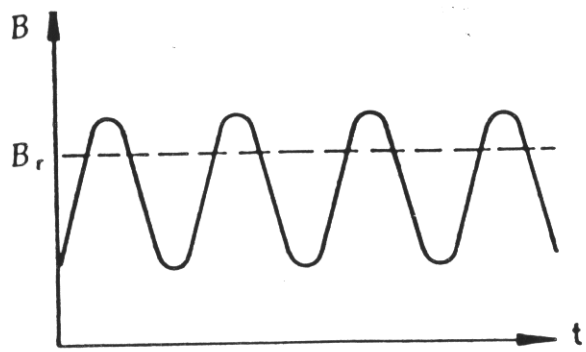


Diagram energijskih nivojev prostega elektrona v magnetnem polju

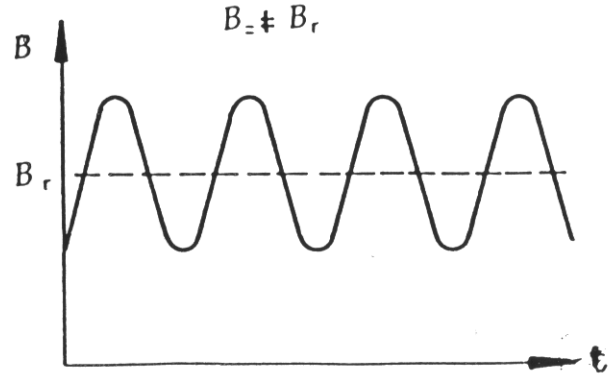
ESR absorbcija r.f. energije v odvisnosti magnetnega polja

Amplitudi ESR signala na izhodu detektorja je proporcionalna odvodu absorbcijske črte

(Slika 1.)



$B_= \neq B_r$



$B_= = B_r$

Magnetno polje B sestoji iz istosmerne komponente $B_=$ in izmenične B , tako, da je $B=B_=+B$. $B_=$ spreminjamo s tokom, ki napaja elektromagnet.

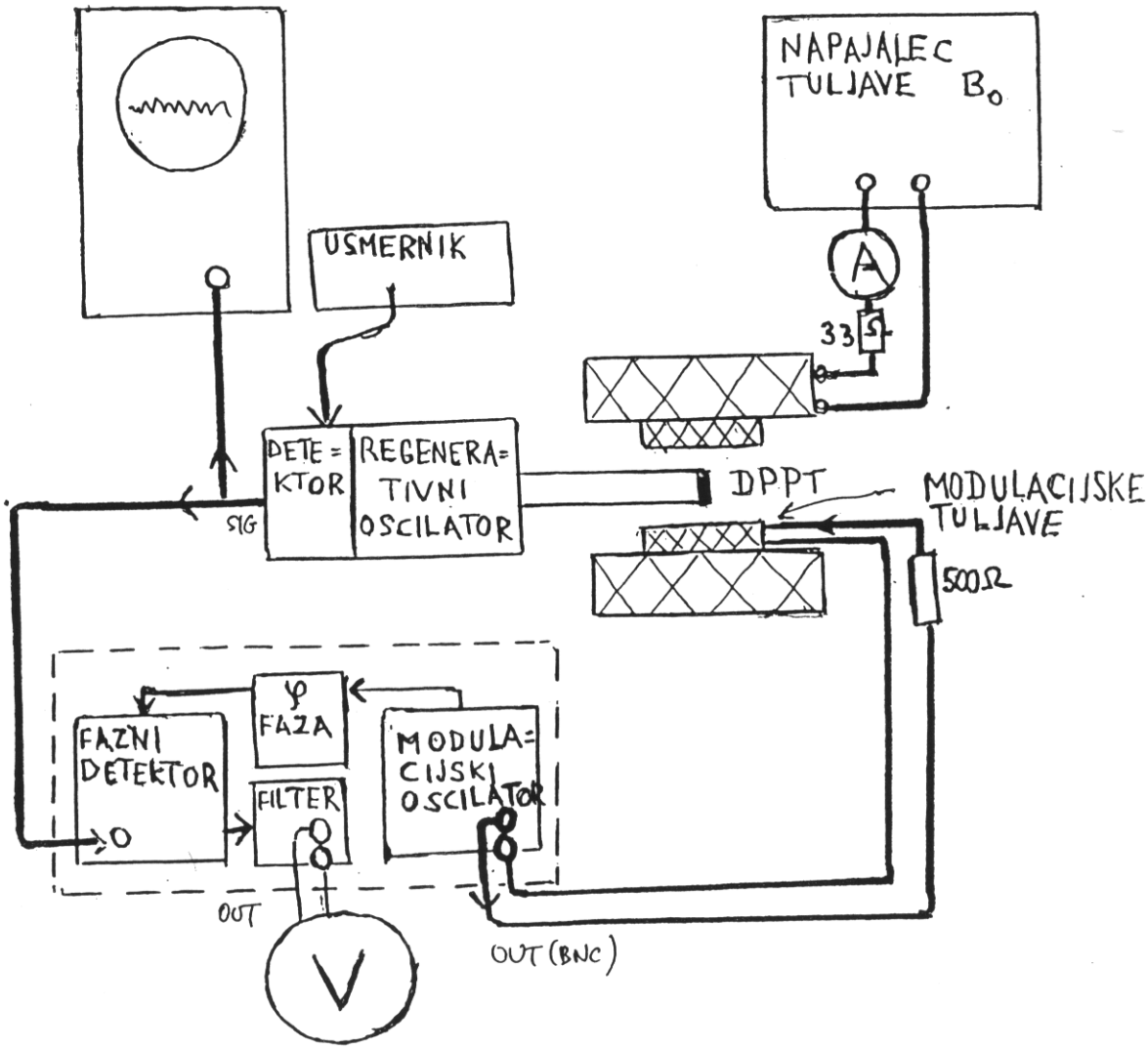
Slika 2

Navodilo:

A) Izmeri frekvenco regenerativnega oscilatorja tako, da opazuješ na osciloskopu bibanje, ki ga povzroči drug oscilator z znano frekvenco. (okrog 90 MHz).

Izračunaj magnetno poljsko gostoto tuljave po formuli

$B_0 = \frac{\mu_0 n}{d} I$

kjer je $\mu_0 = 4\pi \,.\, 10^{-7}$, $n = 1557$ (število ovojev), d - diagonala tuljave m I tok skozi tuljavo (I $\approx$ 300 mA).

B) Izmeri s faznim detektorjem odvod absorbcijske črte tako, da spreminjaš tok I v majhnih korakih in odčitavaš izhod faznega detektorja. Širina absorbcijske črte je ΔB definirana kot razmik med ekstremoma odvoda.