

Ćwiczenie: B2

Tytuł ćwiczenia: Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta ze zjawiskiem elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). W wyniku pomiarów zostanie wyznaczony współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g (czynnik g) oraz szerokość połówkowa linii EPR badanej substancji.

II. Zakres ćwiczenia (zadania do wykonania)

Głównym zadaniem studenta jest wyznaczenie czynnika rozszczepienia spektroskopowego g i szerokości połówkowej linii absorpcyjnej EPR dla 1,1-dwufenylopirokrylohydrazylu (1,1-diphenylpicrylhydrazyl) - DPPH; Zadania szczegółowe:

1. Wytworzenie pola magnetycznego za pomocą cewek Helmholtza.
2. Uzyskanie na ekranie oscyloskopu takiego obrazu, by wartość indukcji magnetycznej odpowiadała indukcji rezonansowej B_r .
3. Wycechowanie poziomej osi oscyloskopu w jednostkach indukcji magnetycznej.
4. Odczytanie częstości fali radiowej i obliczenie czynnika g .
5. Uzyskanie dwóch identycznych krzywych rezonansowych na ekranie oscyloskopu.
6. Odczytanie odległości (w milimetrach) między punktami linii absorpcyjnej w połowie jej wysokości.

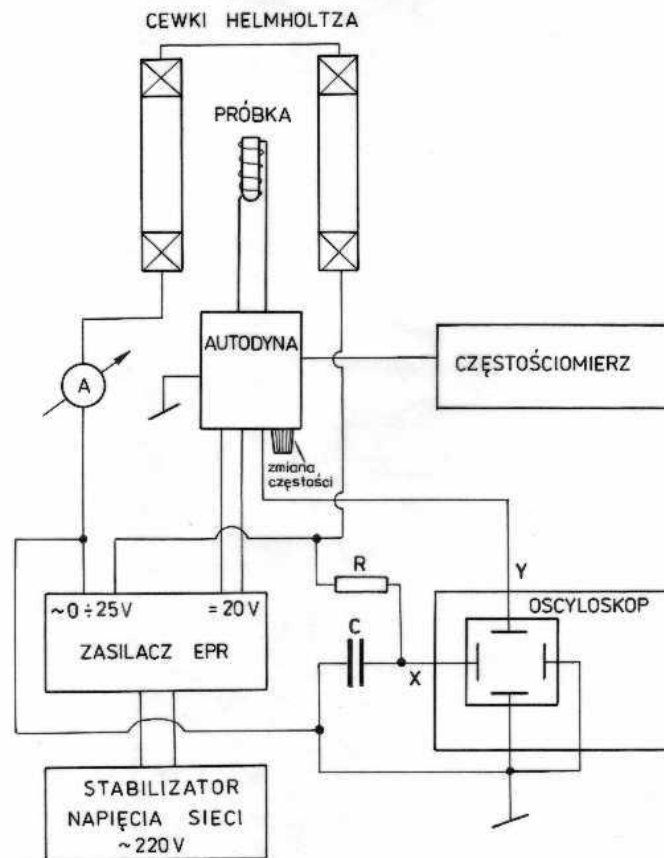
III. Zagadnienia do kolokwium

1. Energia elektronu w polu magnetycznym, zjawisko Zeemana.
2. Zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).
3. Klasyczny i kwantowy opis rezonansu EPR (hamiltonian spinowy, teoria Blocha).
4. Pojęcia czasów relaksacji: spin - sieć i spin - spin, reguły wyboru.
5. Aparatura do obserwacji EPR w zakresie fal radiowych (w tym autodyna Hopkina, cewki Helmholtza).

IV. Opis urządzeń i przyrządów używanych w eksperymencie

Zjawisko EPR bada się przy użyciu tzw. autodyny Hopkina. Autodyna służy do wytwarzania zmiennego pola magnetycznego $B_1 \cos \omega t$ o częstości radiowej ω oraz do rejestracji sygnału absorpcji tego pola w substancji paramagnetycznej. Stosunkowo słabe stałe pole magnetyczne B jest wytwarzane przez cewki Helmholtza. Badana substancja (DPPH) jest umieszczona w wąskiej rurce szklanej, którą oplata cewka rezonansowa autodyny. Oś tej cewki jest prostopadła do kierunku linii pola magnetycznego cewek Helmholtza. Pole magnetyczne B_1 ma kierunek osi cewki i jest zorientowane prostopadle do kierunku pola B cewek Helmholtza.

Schemat blokowy aparatury przedstawiono na Rys.1, natomiast faktyczny jej wygląd prezentuje Rys.2.



Rys.1. Schemat blokowy układu pomiarowego w ćwiczeniu EPR



Rys.2. Wygląd zestawu pomiarowego do obserwacji zjawiska EPR

W zestawie pomiarowym są następujące przyrządy:

- autodyna Hopkinsa - zakres częstości 33 - 50 MHz,
- cewki Helmholtza (liczba zwojów $n = 208$, promień cewek $r = 0,14$ m),
- zasilacz autodyny i cewek Helmholtza,
- częstotściomierz,
- amperomierz na prąd zmienny,
- oscyloskop,
- stabilizator napięcia sieci ~ 220 V, 50 Hz.

Autodyna Hopkinsa pracuje w układzie sprzężenia dodatniego. Wzrost absorpcji paramagnetyka w rezonansie powoduje zmniejszenie amplitudy drgań generatora. Zmiany te obserwowane są na ekranie oscyloskopu w postaci krzywej rezonansowej.

Poniżej zamieszczono fotografie poszczególnych elementów zestawu.



Rys.3. Autodyna i cewki Helmholtza wraz z próbką



Rys.4. Zasilacz autodyny i cewek Helmholtza



Rys.5. Częstościomierz



Rys.6. Amperomierz

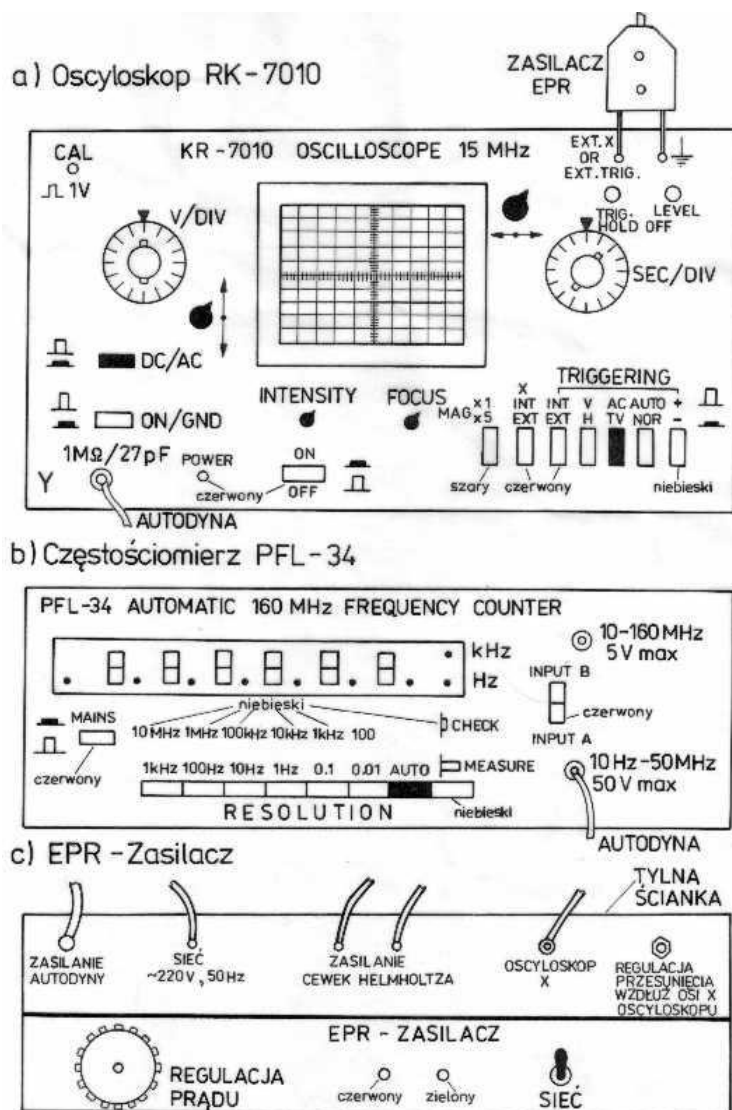


Rys.7. Płyta czołowa oscyloskopu



Rys.8. Regulator napięcia

Schemat blokowy układu pomiarowego oraz zamieszczone poniżej szczegółowe schematy elementów regulacyjnych zasilacza, oscyloskopu i częstotściomierza (Rys.9.) umożliwiają poprawne przygotowanie aparatury do pomiarów.



Rys.9. Schemat szczegółowy elementów regulacyjnych (a) oscyloskopu, (b) częstotściomierza oraz (c) zasilacza EPR

V. Wykonanie ćwiczenia

(sposób postępowania, schematy blokowe, uwagi dotyczące obsługi aparatury i BHP)

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy połączyć aparaturę, korzystając ze wskazówek zawartych w instrukcji do ćwiczenia oraz schematu blokowego i schematów szczegółowych opisujących aparaturę. Następnie, po sprawdzeniu połączeń elementów aparatury przez prowadzącego zajęcia, można włączyć transformator toroidalny, zasilacz EPR, oscyloskop i częstotściomierz za pomocą odpowiednich przełączników "sieć", "power on", "mains" itp.

By wykonać pomiary, należy kolejno:

- wytworzyć pole magnetyczne, przepuszczając prąd przez cewki Helmholtza;
- uzyskać na ekranie taki obraz, by wartość maksymalnej indukcji magnetycznej odpowiadała indukcji rezonansowej B_r ;

- wycechować poziomą oś oscyloskopu w jednostkach indukcji magnetycznej;
- odczytać częstotliwość fali radiowej i obliczyć czynnik giromagnetyczny g ;
- na ekranie oscyloskopu uzyskać dwie krzywe rezonansowe i odczytać (w milimetrach) odległości między punktami linii absorpcyjnej w połowie jej wysokości.

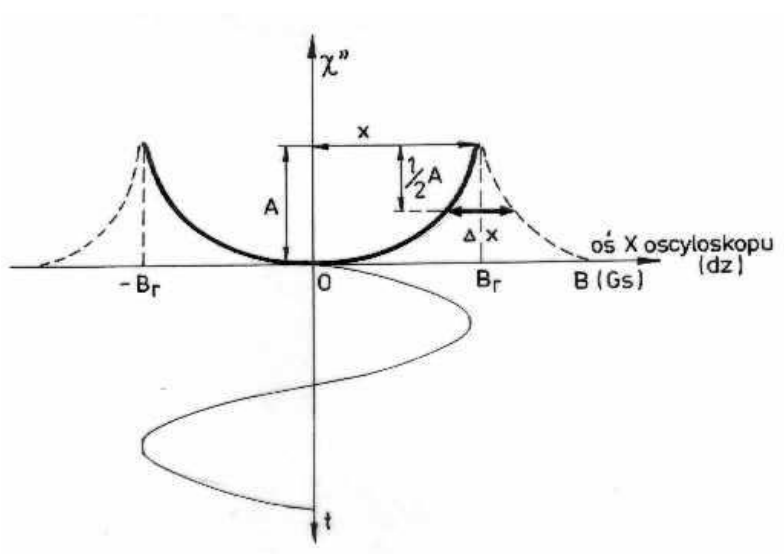
Przed włączeniem do sieci pokrętko regulacji prądu zasilacza EPR powinno znajdować się w lewym skrajnym położeniu, wtedy czerwona lampka sygnalizacyjna jest zgaszona. Zakres amperomierza powinien być ustawiony na **1A**.

Elementy regulacyjne oscyloskopu powinny być ustawione następująco:

wciśnięty czerwony przycisk (X ZEWNĘTRZNE),
wciśnięty szary przycisk (POWIĘKSZENIE x 5)
wzmocnienie Y równe 50 mV/cm.

W częstościomierzu powinien być wciśnięty niebieski klawisz, a pomiaru częstotliwości należy dokonać zgrubnie z dokładnością do 1 kHz i precyzyjnie z dokładnością do 10 Hz. Częstotliwość rezonansową odczytuje się z dokładnością do 10 Hz, wciskając odpowiednie klawisze częstościomierza i uwzględniając właściwą liczbę cyfr po przecinku w polu wyświetlacza częstościomierza.

Zmieniając natężenie prądu w cewkach Helmholtza (za pomocą pokrętki regulacji prądu zasilacza EPR) i częstotliwość (za pomocą pokrętki regulacji częstości generatora autodynowego), na ekranie oscyloskopu otrzymuje się dwie linie rezonansowe DPPH dla dwóch wartości sinusoidalnie zmiennej indukcji magnetycznej, jak na rys.10. (Niewielkie rozdwojenie drugiej linii spowodowane jest występowaniem pojemności pasożytniczych). Indukcja magnetyczna (B) w cewkach Helmholtza zmienia się z częstością sieci (50 Hz), dlatego w jednym okresie spełniony jest warunek rezonansu dla dwóch kierunków indukcji magnetycznej. Na poniższym rysunku oś czasu jest umieszczona symbolicznie w celu zobrazowania przebiegu zmian indukcji magnetycznej w cewkach Helmholtza.



Rys.10. Obraz sygnału EPR na ekranie oscyloskopu i przebieg indukcji magnetycznej B w cewkach Helmholtza w zależności od czasu t

W celu wyznaczenia szerokości połówkowej linii rezonansowej DPPH należy wycechować skalę X oscyloskopu (poziomą) w jednostkach indukcji magnetycznej, najwygodniej w militeslach (mT). Najlepiej wykonać cechowanie jednocześnie z pomiarem indukcji magnetycznej w rezonansie, potrzebnej do wyznaczenia g . Po ustawieniu plamki na ekranie oscyloskopu dla $B = 0$ ($I_{sk} = 0$) na początku lub na końcu skali X należy, zmieniając częstotliwość autodyny co 1 MHz i zwiększając prąd w cewkach Helmholtza, odczytywać wartość prądu w rezonansie (I_{sk}), odległość linii od początku lub od końca skali X oscyloskopu w działkach (x) oraz szerokość linii DPPH w połowie wysokości linii (Δx). Początek lub koniec skali X oscyloskopu jest wtedy punktem odniesienia ($B = 0$).

Wyniki pomiarów należy umieścić w tabelce:

Lp	n	I_{sk}	x	D x	B_r	g	(B_r/x)	D B_{DPPH}
	[kHz]	[A]	[dz]	[dz]	[Gs]		[Gs/dz]	[Gs]
1								
2								
3								
.								
.								
.								
Wartości średnie					X			

VI. Opracowanie wyników i raport końcowy

Indukcję magnetyczną w cewkach Helmholtza należy obliczyć ze wzoru

$$B_r = (4\pi \cdot 10^{-3}) \frac{8nI}{5\sqrt{5}R}$$

w którym B (w gaussach) oznacza indukcję magnetyczną, n - liczbę zwojów w cewkach Helmholtza ($n=208$), $I = \sqrt{2} I_{sk}$ - natężenie prądu (pokazywane przez amperomierz) w cewkach, R - promień cewek Helmholtza ($R = 0,14$ m).

Czynnik rozszczepienia spektroskopowego g wyznaczamy z warunku rezonansu

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_r},$$

w którym h oznacza stałą Plancka, ν - częstotliwość rezonansową, μ_B - magneton Bohra, B_r - rezonansową indukcję magnetyczną.

Szerokość połówkową linii absorpcyjnej DPPH otrzymamy, odczytując odległość między punktami linii absorpcyjnej w połowie jej wysokości w mm.

Krzywa cechowania ekranu oscyloskopu pozwala przeliczyć mm na mT.

W raporcie końcowym zamieścić schematyczny rysunek wykresów obserwowanych na ekranie oscyloskopu oraz przeprowadzić dyskusję niepewności pomiarowych. Uzyskane wyniki należy porównać z danymi literaturowymi i omówić przyczyny ich niezgodności.

Literatura

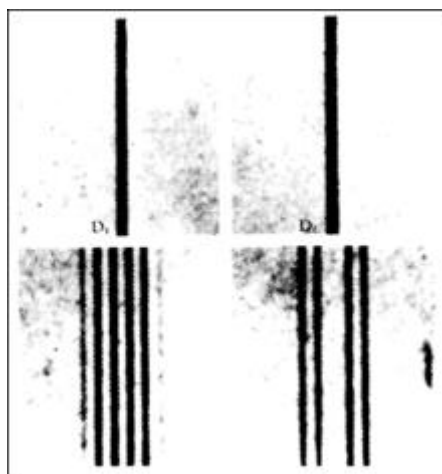
1. M. Subotowicz (red.), *Metody doświadczalne w fizyce ciała stałego*, UMCS, Lublin 1976
2. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 2012
3. F. Kaczmarek, *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki dla zaawansowanych*, PWN, Warszawa, 1982
4. H. Szydłowski, *Pracownia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1989
5. J. Stankowski, W. Hilczer, *Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych*, OWN, Poznań, 1994
6. L. Tykarski, *Rezonans magnetyczny w fizyce ciała stałego*, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1990
7. J. Stankowski, A. Graja, *Wstęp do elektroniki kwantowej*, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1972
8. M. Subotowicz (red.), *Wstęp do fizyki ciała stałego*, UMCS, Lublin, 1981
9. A. Oleś, *Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego*, WNT, Warszawa, 1983

Appendix: Materiały pomocnicze

(skrócony opis zjawisk i pojęć fizycznych związanych z celem ćwiczenia)

Elektron w polu magnetycznym, efekt Zeemana

Każdy elektron ma moment magnetyczny i spinową liczbę kwantową $S = 1/2$ oraz magnetyczne liczby spinowe $m_s = +1/2$ i $m_s = -1/2$. W polu magnetycznym o indukcji B_0 , wektor momentu magnetycznego elektronu ustawia się równoległe ($m_s = -1/2$) lub antyrównoległe ($m_s = +1/2$) do kierunku indukcji magnetycznej, przy czym każdemu ustawieniu odpowiada inna energia. Zjawisko rozszczepienia poziomu energetycznego elektronu w polu magnetycznym nazywamy efektem Zeemana. Zjawisko to zostało zaobserwowane po raz pierwszy przez Zeemana i uhonorowane nagrodą Nobla w 1902 r.

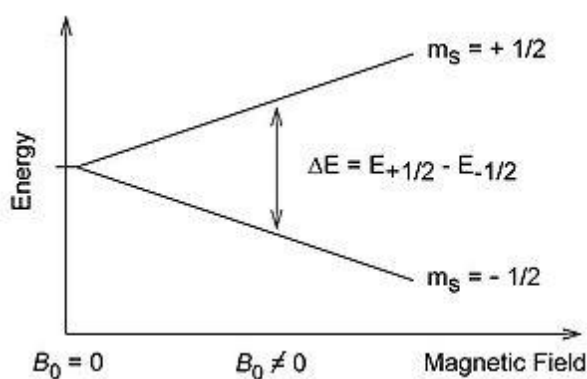


Rys.1. Rozszczepienie linii sodu w polu magnetycznym (P.Zeeman, *Phil.Mag.* **43**, 226 (1897))

Ustawieniu równoległemu odpowiada mniejsza energia, różnicę energii ΔE między poziomami można zapisać:

$$\Delta E = g\mu_B B_0,$$

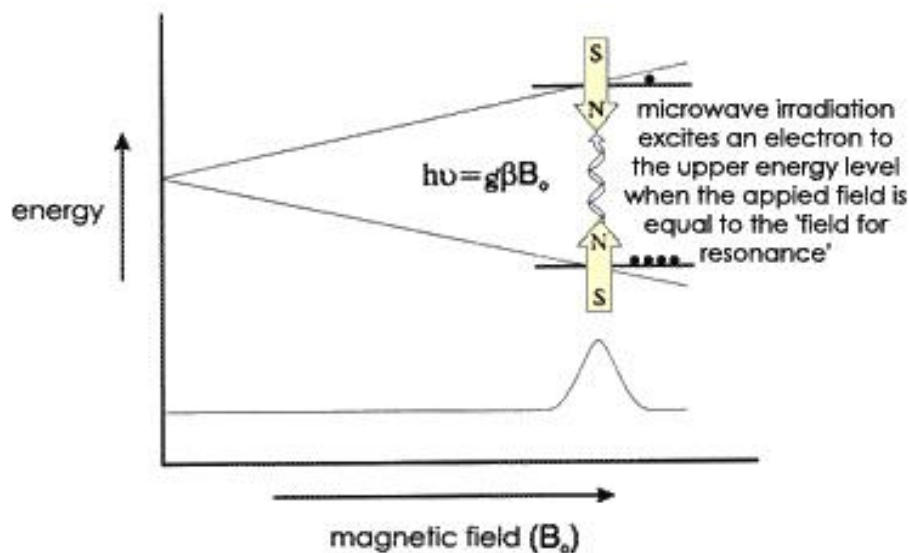
gdzie g oznacza czynnik giromagnetyczny (zwany też czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego), zaś μ_B - magneton Bohra. Jak widać odległość między poziomami energetycznymi jest wprost proporcjonalna do wartości indukcji magnetycznej, co zilustrowano na poniższym rysunku 2.



Rys. 2. Energia elektronu w polu magnetycznym o indukcji B_0

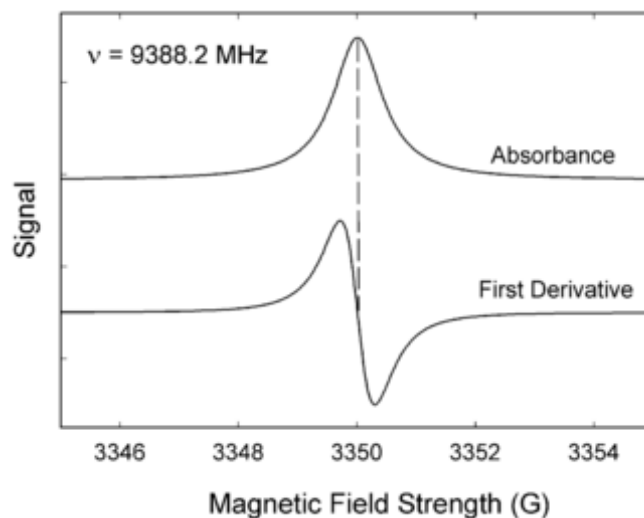
Zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Elektronowy rezonans paramagnetyczny można obserwować w substancjach, które mają nieskompensowane momenty magnetyczne związane z elektronem. Niesparowany elektron ma spin i związany z nim moment magnetyczny. Zjawisko rezonansu polega na rezonansowej absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego przez układ spinów.



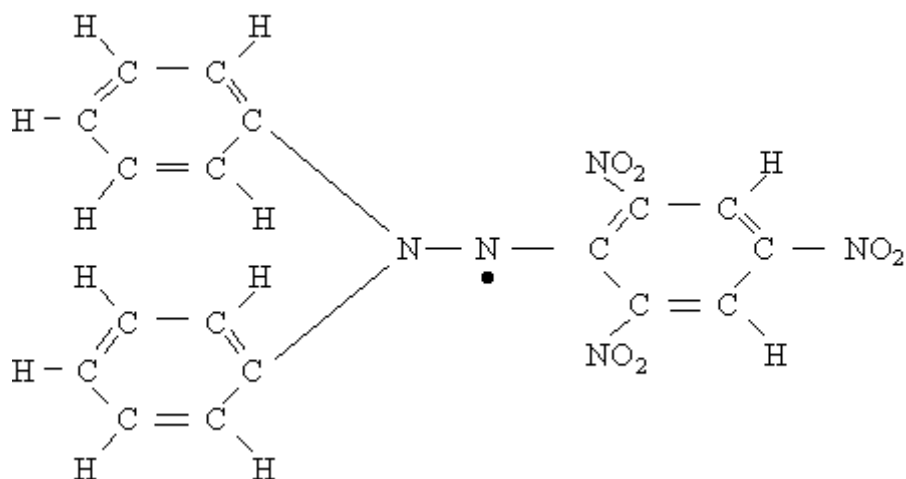
Rys.3. Idea zjawiska EPR

Przy ustalonej częstotliwości i zmieniającej się indukcji magnetycznej można zaobserwować sygnał absorpcyjny, albo jego pierwszą pochodną, co robi się w praktyce.



Rys.4. Linia absorpcyjna (górną krzywą) i jej pierwsza pochodna (krzywa dolną), otrzymane przy ustalonej częstotliwości i zmieniającej się indukcji zewnętrznego pola magnetycznego

Poniżej przedstawiony jest wzór strukturalny badanej substancji, którą jest DPPH. Kropką zaznaczono niesparowany elektron.



Rys. 5. Wzór strukturalny 1,1-dwufenylopikrylohydrazylu (DPPH)

Klasyczny i kwantowy opis zjawiska EPR

Spin elektronu jest równy $|S| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar$. Moment magnetyczny elektronu jest określony przez jego spin $|\vec{\mu}| = g \cdot \mu_B \cdot \sqrt{S(S+1)}$, gdzie $\mu_B = e\hbar/2m_e$ oznacza magneton Bohra. Moment pędu elektronu jest skwantowany i przyjmuje $2S+1$ rzutów od $-S$ do $+S$ (na wyróżniony kierunek zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji \vec{B}), określonych przez magnetyczną liczbę kwantową m_s której zmiana w zjawisku absorpcji rezonansowej $\Delta m_s = \pm 1$. Rzut momentu magnetycznego na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego wynosi [Kaczmarek (1982)]:

$$\mu_e = g \cdot \mu_B \cdot m_s \quad 1$$

Energia momentu magnetycznego spinu w polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 wynosi $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$, po uwzględnieniu m_s otrzymamy [Stankowski (1972)]:

$$E_s = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_s \quad 2$$

Dla elektronu o spinie $S = \frac{1}{2}$, magnetyczna liczba kwantowa $m_s = -\frac{1}{2}$ odpowiada orientacji wektora momentu magnetycznego zgodnej ze zwrotem \vec{B}_0 , natomiast $m_s = +\frac{1}{2}$ odpowiada orientacji przeciwnej do \vec{B}_0 .