

Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (*EPR*)

9.1. Σκοπός

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η μελέτη του παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων και η μέτρηση του παράγοντα Landé (*g-factor*) του spin ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου στην οργανική ένωση DPPH (Diphenyl-picryl-hydrazyl).

9.2. Εισαγωγή

Στα παραμαγνητικά υλικά παρατηρούνται δύο σπουδαία φαινόμενα συντονισμού: ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (*Electron Paramagnetic Resonance-EPR*) και ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Πυρήνων (*Nuclear Magnetic Resonance-NMR*). Οι δύο παραμαγνητικοί συντονισμοί άμεσα συνδέονται με την ύπαρξη και τις φυσικές ιδιότητες των στοιχειωδών μαγνητικών διπόλων στα υλικά αυτά.

Ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (*EPR*) παρατηρείται σε όλες τις ουσίες, τα άτομα των οποίων έχουν *μη μηδενική στροφορμή* και επομένως, μη μηδενική μαγνητική ροπή, όπως, για παράδειγμα, είναι τα άτομα που περιέχουν μονά ή μη ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια. Στις ουσίες αυτές ο ηλεκτρονικός φλοιός των ατόμων δεν είναι συμπληρωμένος πλήρως. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και η πολλή σταθερή στο χρόνο ουσία DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl). Αντίθετα, στα άτομα με συμπληρωμένο φλοιό δεν εκδηλώνονται παραμαγνητικά φαινόμενα, καθώς η συνολική στροφορμή και η μαγνητική ροπή των ατόμων αυτών *είναι μηδέν*. Τα μη ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια μπορούν να είναι και ελεύθερα, όπως, π.χ, είναι τα ηλεκτρόνια στο πλάσμα, στα μέταλλα και στη ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών. Συνήθως, ο παραμαγνητισμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ασθενής και επισκιάζεται από ισχυρότερα παραμαγνητικά φαινόμενα στις ουσίες αυτές.

9.3. Κλαστική προσέγγιση του φαινομένου

9.3.1. Επίδραση του στατικού μαγνητικού πεδίου σε ένα στοιχειώδες μαγνητικό δίπολο

Όταν αναφερόμαστε στον όρο «συντονισμός», εννοούμε κάποιους ταλαντωτές, οι οποίοι αντιδρούν έντονα σε κάποια συχνότητα διέγερσης. Είναι σκόπιμο λοιπόν να δούμε πρώτα τους ταλαντωτές, τη φύση τους και τον τρόπο με τον οποίο αυτοί «ταλαντώνονται» στο παραμαγνητικό υλικό.

Έτσι, παρουσία ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{B}_0 , μέρος των μαγνητικών διπόλων του υλικού θα προσανατολιστούν, ωστόσο όχι στατικά, αλλά εκτελώντας σχετικά αργή μεταπτωτική κίνηση γύρω από το διάνυσμα \mathbf{B}_0 , όπως το παιδικό βολάν που περιστρέφεται στο πεδίο βαρύτητας της Γης. Η γωνιακή συχνότητα αυτής της μεταπτωτικής κίνησης, Ω_L (συχνότητα Larmor), είναι ανάλογη προς το πεδίο \mathbf{B}_0 ,

$$\Omega_L = \gamma \mathbf{B}_0, \quad (9.1)$$

όπου γ είναι ένας σταθερός αριθμός.

Καθώς η μεταπτωτική κίνηση των μαγνητικών διπόλων είναι σχετικά αργή, η συχνότητα Ω_L μπορεί να μετρηθεί (ανιχνευτεί) με κοινά ηλεκτρονικά μέσα. Για παράδειγμα, σε μαγνητικό πεδίο $B_0 = 0,01$ T, στο EPR, η συχνότητα Larmor είναι της τάξης 100-200 MHz.

Προκειμένου η συχνότητα Ω_L να μετρηθεί, στο παραμαγνητικό υλικό εφαρμόζεται ένα δεύτερο μαγνητικό πεδίο, πολύ ασθενέστερο, *κάθετο* προς το στατικό πεδίο B_0 , αλλά *περιστρεφόμενο* ($B_{\text{περ}}$) με γωνιακή συχνότητα ω , η οποία ελέγχεται. Στη συχνότητα $\omega = \Omega_L$ (συντονισμός) λαμβάνει χώρα *αναστροφή* στον προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων.

Καθώς η απαιτούμενη ενέργεια για την αναστροφή των διπόλων αντλείται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο, η αναστροφή αυτή εκδηλώνεται ως ελαφρά (μικρή) *αύξηση της απορρόφησης* του περιστρεφόμενου πεδίου από το υλικό. Αναλόγως αυξάνουν και οι παραμαγνητικές απώλειες στο υλικό. Η μικρή αυτή αύξηση των απωλειών μπορεί να ανιχνευτεί πειραματικά με ηλεκτρονικά μέσα. Έτσι, στη συχνότητα Larmor, στις απώλειες του παραμαγνητικού υλικού δημιουργείται ένα ασθενές τοπικό μέγιστο (συντονισμός), όμοιο με αυτό της καμπύλης συντονισμού του κυκλώματος *RLC*. Στην πειραματική πρακτική, η αναζήτηση της συχνότητας Larmor γίνεται μέσω μέτρησης της συχνότητας ω_0 ($\omega_0 = \Omega_L$), όπου λαμβάνει χώρα ελαφρά αύξηση της απορρόφησης του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου από το υλικό.

Στο παραμαγνητικό υλικό, η μαγνητική ροπή του ατόμου (μορίου) δημιουργείται από τα τροχιακά ηλεκτρόνια. Έστω ότι το άτομο έχει μη μηδενική συνολική στροφορμή J , που δημιουργείται από την τροχιακή στροφορμή και του spin του ηλεκτρονίων. Τότε, όπως είναι γνωστό, η μαγνητική ροπή μ_J του ατόμου είναι ανάλογη προς τη συνολική στροφορμή J και, λόγω αρνητικού φορτίου, έχει αντίθετη φορά:

$$\mu_J = -g_J \mu_B J, \quad \text{όπου} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (9.2\alpha, \beta)$$

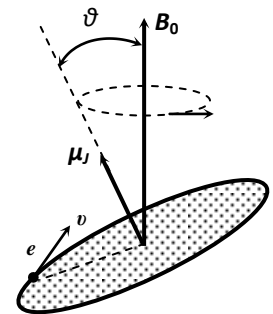
Στις σχέσεις (9.2α) και (9.2β), g_J είναι ο λεγόμενος ατομικός *g-Landé*, $\hbar = h/2\pi$, όπου h είναι η σταθερά του Planck, ενώ e και m_e είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, αντίστοιχα. Η σταθερά $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,27 \times 10^{-24}$ (J/T) φέρει ειδική ονομασία και ονομάζεται μαγνητόνη του Bohr.

Στην κλασσική περιγραφή του φαινομένου, τα διανύσματα μ_J και J είναι αντιπαράλληλα και επομένως το διάνυσμα μ_J είναι κάθετο προς το επίπεδο της τροχιάς του ηλεκτρονίου. Έτσι, όταν το μαγνητικό δίπολο εισάγεται εντός ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 και τα διανύσματα μ_J και B_0 σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία θ (Σχ. 9.1), λόγω δύναμης Lorentz, στο μαγνητικό δίπολο μ_J ασκείται ροπή $N = [\mu_J \times B_0]$, που τείνει να το προσανατολίσει παράλληλα προς το στατικό μαγνητικό πεδίο. Αλλά όπως και στο στρόβο, η συνδυασμένη δράση των ροπών N και J προκαλεί μία μεταπτωτική κίνηση του μ_J , που το αναγκάζει να περιστρέφεται *αργά* γύρω από το B_0 με γωνιακή συχνότητα Ω_L (συχνότητα Larmor).

Για τη συχνότητα Larmor ισχύει η σχέση

$$\Omega_L = -\gamma_e B_0, \quad (9.3)$$

όπου $\gamma_e = e/2m_e$ είναι ο τροχιακός *γυρομαγνητικός* λόγος του ηλεκτρονίου. Συνεπώς, το επίπεδο της τροχιάς του ηλεκτρονίου δεν παραμένει σταθερό στο χώρο, αλλά η κάθετός της, δηλαδή το



Σχήμα 9.1

διάνυσμα μ_J περιστρέφεται αργά γύρω από το B_0 με γωνιακή συχνότητα Ω_L και καταγράφει στο χώρο έναν κώνο, η γωνία κορυφής του οποίου είναι 2θ και βρίσκεται στο κέντρο της τροχιάς.

Η μεταπτωτική κίνηση των μαγνητικών διπόλων, από μόνη της, δε συνιστά κανενός είδους συντονισμό, αλλά είναι αναγκαία προϋπόθεση για την εκδήλωσή του. Ο συντονισμός θα εκδηλωθεί όταν κάθετα στο μαγνητικό πεδίο B_0 εφαρμοστεί ένα περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο $B_{\text{περ}}$, η συχνότητα περιστροφής του οποίου είναι ίση με τη συχνότητα Larmor Ω_L .

9.3.2 Επίδραση στο δίπολο του κάθετου περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου

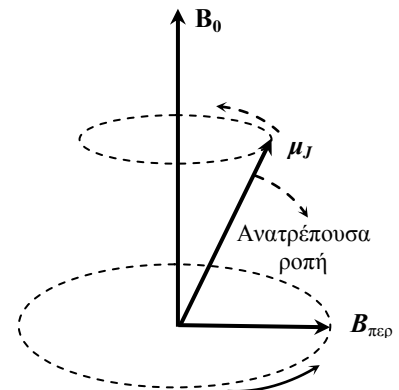
Έστω ότι κάθετα προς το στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 εφαρμόζεται και ένα ασθενές περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο $B_{\text{περ}}$, η κυκλική συχνότητα του οποίου είναι ω (Σχ. 9.2). Τώρα η μεταπτωτική κίνηση του διπόλου θα γίνει πιο σύνθετη, αλλά η ανάλυσή της μπορεί να απλουστευτεί εάν την εξετάσει κανείς από τη σκοπιά ενός παρατηρητή που περιστρέφεται μαζί με το διάνυσμα $B_{\text{περ}}$.

Στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα $B_{\text{περ}}$ είναι ακίνητο, ενώ η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου είναι μειωμένη κατά έναν παράγοντα ω/γ_e :

$$B(\omega) = B_0 - \frac{\omega}{\gamma_e}. \quad (9.5)$$

Στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα μ_J θα εκτελεί μία μεταπτωτική κίνηση γύρω από το διανυσματικό άθροισμα $B(\omega) + B_{\text{περ}}$, με μία αντίστοιχη συχνότητα Larmor:

$$\Omega_L(\omega) = \gamma_e \times \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma_e}\right)^2 + B_{\text{περ}}^2}.$$



Σχήμα 9.2

Στην όλη ανάλυση ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιπτώσεις $\omega = \Omega_L$ και $\omega \neq \Omega_L$.

Περίπτωση $\omega = \Omega_L$. Γενικά, ανάλογα με τη συχνότητα περιστροφής ω , στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα μ_J είναι ή ακίνητο ή περιστρέφεται: αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα. Για παράδειγμα, όταν $\omega = \gamma_e B_0 = \Omega_L$, τα διανύσματα μ_J και η $B_{\text{περ}}$ είναι ακίνητα, ενώ η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου είναι μηδέν, οπότε η μόνη συνιστώσα που δρα στο μαγνητικό δίπολο είναι η $B_{\text{περ}}$. Συνέπεια αυτού είναι η εμφάνιση μίας ανατρέπουσας ροπής στο δίπολο που το ανατρέπει, περιστρέφοντάς το αργά γύρω από τη $B_{\text{περ}}$ ($\mu_J \ll B_{\text{περ}}$) και εκεί όπου το διάνυσμα μ_J είχε πρώτα ομοπαράλληλη συνιστώσα προς το B_0 , τώρα η συνιστώσα αυτή γίνεται αντιπαράλληλη. Μολονότι η αντιπαράλληλη κατάσταση είναι μη προτιμητέα, αυτή επιβάλλεται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο. Προφανώς, στη συχνότητα $\omega = \Omega_L$ η απαιτούμενη ενέργεια για την ανατροπή των διπόλων καταβάλλεται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο. Για το λόγο αυτό, στη συχνότητα Ω_L η απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου και οι παραμαγνητικές απώλειες στο υλικό θα είναι ελαφρώς αυξημένες (ασθενές τοπικό μέγιστο).

Περίπτωση $\omega \neq \Omega_L$. Καθώς στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου το διάνυσμα μ_J περιστρέφεται με συχνότητα Ω_L , στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς, στις συχνότητες $\omega < \Omega_L$ και $\omega > \Omega_L$ το διάνυσμα μ_J περιστρέφεται ή δεξιόστροφα ($\omega < \Omega_L$) ή αριστερόστροφα

($\omega > \Omega_L$), με συχνότητα $|\Omega_L - \omega|$. Σημειώνεται, ότι όταν η γωνία μεταξύ μ_J και $B_{\text{περ}}$ είναι αμβλεία, η ανατρέπουσα ροπή αλλάζει πρόσημο. Συνεπώς, στις συχνότητες $\omega \neq \Omega_L$ η ανατρέπουσα ροπή αλλάζει το πρόσημό της $|\Omega_L - \omega|$ φορές και επομένως η μέση της τιμή είναι μηδέν. Στις συχνότητες αυτές δεν δημιουργείται μόνιμη ανατροπή των διπόλων και η απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου, όπως και οι παραμαγνητικές απώλειες επανέρχονται στις αρχικές τιμές. Βλέπουμε, ότι στη συνάρτηση των παραμαγνητικών απωλειών, στην κοντινή περιοχή της συχνότητας Ω_L δημιουργείται μία ασθενής καμπύλη με μέγιστο, όμοια με αυτή της καμπύλης συντονισμού.

9.3.3. Ο ρόλος της θερμοκρασίας

Ένας πρόχειρος υπολογισμός δείχνει ότι σε θερμοκρασίες δωματίου η μαγνητική αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπόλων είναι εκατοντάδες φορές ασθενέστερη της θερμικής ($3kT/2$). Επομένως, σε συνθήκες απουσίας εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων είναι προσανατολισμένες στο χώρο χαοτικά.

Αν η παραμαγνητική ουσία τοποθετηθεί εντός ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 , μετά από ένα χρονικό διάστημα T_1 , στο σύστημα των διπόλων θα δημιουργηθεί νέα κατάσταση ισορροπίας, όπου οι μαγνητικές ροπές μερικών ατόμων θα εκτελούν μεταπτωτική κίνηση γύρω από το διάνυσμα B_0 και με τον τρόπο αυτό θα προσανατολιστούν παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο. Περίπου τα μισά, έστω ότι ο αριθμός τους είναι N_1 , θα έχουν ομοπαράλληλο προσανατολισμό, ενώ τα υπόλοιπα, αντιπαράλληλο. Προφανώς, σε θερμοκρασίες δωματίου ο συνολικός αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων, δηλαδή το άθροισμα $N_1 + N_2$ εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου B_0 , με τάση κορεσμού του όταν η B_0 αυξάνει και παίρνει μεγάλες τιμές. Βλέπουμε, ότι το στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 συμβάλει στον προσανατολισμό των διπόλων, ενώ η θερμική κίνηση τείνει να τον καταστρέψει.

Σε κατάσταση ισορροπίας, στο σύστημα των προσανατολισμένων διπόλων τηρείται η συνθήκη $N_1 > N_2$, καθώς η δυναμική ενέργεια ενός μαγνητικού δίπολου στο μαγνητικό πεδίο ορίζεται από τη σχέση

$$U_\mu = -(\mu_J \cdot B_0), \quad (9.6)$$

η οποία έχει αρνητική τιμή, και επομένως ελάχιστη, όταν τα δύο διανύσματα έχουν ίδια φορά. Έτσι, για τα μαγνητικά δίπολα η κατάσταση αυτή είναι προτιμητέα, δηλαδή $N_1 > N_2$.

Η ανατροπή των διπόλων προκαλεί αύξηση του αριθμού N_2 , ωστόσο σε βάρος του N_1 , καθώς ο συνολικός αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων (το άθροισμα $N_1 + N_2$) είναι σταθερός και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και το B_0 . Προφανώς, για να γίνει η ανατροπή των διπόλων, στο σύστημα των N_1 διπόλων πρέπει να καταβληθεί κάποια ενέργεια, καθότι η νέα κατάσταση είναι μη «προτιμητέα» και χαρακτηρίζεται από υψηλότερη δυναμική ενέργεια.

Στα πειράματα, όταν γίνεται μέτρηση των απωλειών στο υλικό συναρτήσει της συχνότητας, στη συχνότητα Larmor θα καταγραφεί ένα μικρό μέγιστο (συντονισμός), καθώς στη συχνότητα αυτή λαμβάνει χώρα η ανατροπή των μαγνητικών διπόλων και πρόσθετη απορρόφηση ενέργειας από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο.

9.4. Παράγων Landé του ατόμου

Εδώ πρέπει να καταφύγουμε στις έννοιες και όρους της Κβαντικής και Ατομικής Φυσικής.

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, η μαγνητική ροπή του ατόμου μ , συνδέεται με τη μηχανική του στροφορμή L , ενώ το πηλίκο μ/L ονομάζεται γυρομαγνητικός λόγος. Είναι άξιο προσοχής το γεγονός ότι το μετρημένο στα πειράματα πηλίκο μ/L συμπίπτει με την τιμή που προκύπτει και από την κλασσική προσέγγιση του φαινομένου:

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e}L = -\frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)} = -\mu_B\sqrt{l(l+1)}, \quad (9.7)$$

όπου μ_B είναι μαγνητόνη του Bohr, ενώ l είναι ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής L .

Επίσης, σειρά πειραμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο γυρομαγνητικός λόγος του spin είναι 2 φορές μεγαλύτερος του τροχιακού:

$$\mu_S = -\frac{e}{m_e}S = -\frac{e\hbar}{m_e}\sqrt{s(s+1)} = -2\mu_B\sqrt{s(s+1)}, \quad (9.8)$$

όπου s είναι ο κβαντικός αριθμός του spin. Έτσι, λένε μερικές φορές, ότι μαγνητισμός του spin είναι δύο φορές μεγαλύτερος του τροχιακού.

Γενικότερα, η στροφορμή του ατόμου, J , καθορίζεται από την τροχιακή στροφορμή L και του spin S , τα μέτρα των οποίων είναι

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

και

$$|S| = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad (s = 1/2),$$

αντίστοιχα.

Βλέπουμε ότι ο γυρομαγνητικός λόγος του ατόμου εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς j , l και s , ενώ η σχετική κβαντομηχανική ανάλυση οδηγεί στη σχέση

$$\mu_j = -g\mu_B\sqrt{j(j+1)}, \quad (9.9)$$

όπου ο συντελεστής g είναι

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (9.10)$$

και ονομάζεται παράγων g ή παράγων Landé του ατόμου.

Σε άτομο, όπου ο η συνολική ροπή των spin είναι μηδέν ($S = 0$), η συνολική ροπή συμπίπτει με αυτή της στροφορμής ($J = L$). Θέτοντας στη σχέση (9.10), $s = 0$ και $j = l$, για τον τροχιακό παράγοντα Landé προκύπτει η τιμή

$$g = 1$$

και καταλήγουμε στη σχέση (9.7).

Σε άτομο, όπου η συνολική ροπή της στροφορμής είναι μηδέν ($L = 0$, όπως στην ουσία DPPH), η συνολική ροπή συμπίπτει με αυτή των spin ($J = S$). Θέτοντας στη σχέση (9.10), $g = s$ και $l = 0$, για τον παράγοντα Landé προκύπτει η τιμή

$$g = 2$$

και καταλήγουμε στη σχέση (9.8).

Σημειώνουμε ότι ο παράγων Landé του ατόμου μπορεί να είναι και μικρότερος της μονάδας ($g < 1$), αλλά ακόμη και μηδέν ($g = 0$, όταν $L = 3$, $S = 2$ και $J = 1$). Βλέπουμε ότι σε άτομο με παράγοντα $g = 0$, η μαγνητική ροπή είναι μηδέν ($\mu = 0$), παρότι η στροφορμή του είναι διάφορη του μηδενός.

9.5. Μετάπτωση Larmor με όρους της Κβαντικής Μηχανικής

Η μαγνητική ροπή του ατόμου, μ , καθορίζεται από τη μαγνητική ροπή της τροχιακής στροφορμής L και του spin S :

$$\mu = \mu_L + \mu_S$$

όπου

$$\mu_L = -\gamma_L \hbar L = -g_L \mu_B L \quad \text{και} \quad \mu_S = -\gamma_S \hbar S = -g_S \mu_B S, \quad (9.11\alpha,\beta)$$

Στις σχέσεις (9.11α,β), γ_L και γ_S είναι

$$\gamma_L = \frac{g_L e}{2m_e} \quad \text{και} \quad \gamma_S = \frac{g_S e}{2m_e}, \quad (9.12\alpha,\beta)$$

αντίστοιχα, όπου g_L είναι ο παράγων Landé της τροχιακής στροφορμής, ενώ g_S είναι ο παράγων Landé του spin. Όπως είδαμε στο προηγούμενο εδάφιο, οι τιμές αυτών των δύο παραγόντων είναι 1 και 2, αντίστοιχα (μαγνητισμός του spin, δύο φορές μεγαλύτερος). Ωστόσο, ακριβείς και λεπτές φασματοσκοπικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι ο παράγων Landé του spin είναι λίγο μεγαλύτερος του 2 και είναι 2,00232, δηλαδή:

$$g_L = 1 \quad \text{και} \quad g_S = 2,00232.$$

Στην κλασική ανάλυση του φαινομένου είδαμε ότι παρουσία στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 η μαγνητική ροπή μ περιστρέφεται γύρω από το διάνυσμα B_0 με συχνότητα Larmor Ω_L . Επίσης, κανένας περιορισμός δεν επιβαλλόταν στον χωρικό προσανατολισμό των διανυσμάτων, ενώ σύμφωνα με τις αρχές της Κβαντικής Μηχανικής, τα διανύσματα L και S δεν προσανατολίζονται στο χώρο αυθαίρετα, αλλά οι προβολές τους στον άξονα z , που θεωρείται παράλληλος προς το μαγνητικό πεδίο B_0 , παίρνουν μόνο διακριτές τιμές:

$$L_z = \hbar m_l \quad (m_l = -l, \dots, l) \quad \text{και} \quad S_z = \hbar m_s \quad (m_s = -1/2, +1/2) \quad (9.13\alpha,\beta)$$

Ωστόσο, σε πολλές ουσίες, όπως στις ελεύθερες ρίζες, η στροφορμή του μη ζευγαρωμένου ηλεκτρονίου αντισταθμίζεται με τα ηλεκτρικά πεδία των γειτονικών ατόμων ή μορίων. Κλασική είναι η περίπτωση του DPPH (Diphenyl-picryl-hydrazyl), στο μόριο του οποίου η τροχιακή στροφορμή είναι μηδέν ($L = 0$), επομένως η στροφορμή του καθορίζεται μόνο από το spin του ηλεκτρονίου. Σημειώνεται, ότι η DPPH χρησιμοποιείται ως πρότυπη ουσία στα πειράματα EPR. Καθώς στο μόριο αυτό $L = 0$, οι τιμές της μαγνητικής ροπής μ_S προκύπτουν από τις ιδιοτιμές της συνιστώσας z του spin

$$\mu_S = \frac{1}{2} g_S \mu_B, \quad \text{και} \quad \mu_S = -\frac{1}{2} g_S \mu_B \quad (9.14\alpha, \beta)$$

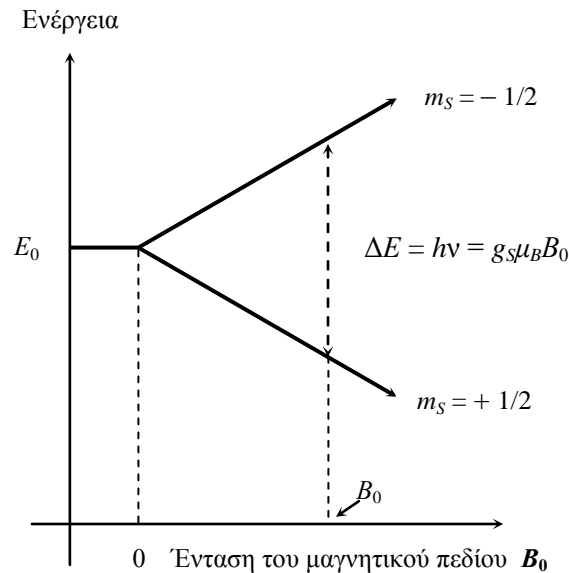
Λόγω παρουσίας του στατικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{B}_0 , η δυναμική ενέργεια του μαγνητικού διπόλου μεταβάλλεται κατά

$$E_B = -(\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_0) = -g_S \mu_B m_S B_0 \quad (9.15)$$

και καθώς ο αριθμός m_S παίρνει τιμές $+1/2$ και $-1/2$, οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι $+g_S \mu_B B_0/2$ και $-g_S \mu_B B_0/2$, αντίστοιχα, οι οποίες σχηματίζουν μεταξύ τους ένα ενεργειακό χάσμα (Σχ. 9.3):

$$\Delta E = g_S \mu_B B_0. \quad (9.16)$$

Οι μεταβάσεις μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων γίνονται όταν τα μαγνητικά δίπολα αλλάζουν προσανατολισμό και από τη προτιμητέα κατάσταση με $m_S = +1/2$, με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου ανατρέπονται και μεταπηδούν στην υψηλότερη



Σχήμα 9.3

ενεργειακή κατάσταση, με $m_S = -1/2$. Η απαιτούμενη ενέργεια για τη μετάβαση αυτή ισούται με το ενεργειακό χάσμα που χωρίζει αυτές τις δύο καταστάσεις, δηλαδή είναι ΔE .

Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι η συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου ω πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση

$$\Delta E = \hbar \omega = g_S \mu_B B_0$$

ή τη σχέση

$$\hbar \omega = \hbar \gamma_S B_0,$$

όπως και την ισοδύναμη σχέση

$$\omega = \gamma_S B_0, \quad (9.17)$$

στην οποία την ω την αναγνωρίζουμε ως συχνότητα Larmor της κλασικής προσέγγισης.

Από την ανάλυση αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι στη γλώσσα της Κβαντικής Μηχανικής η συχνότητα Larmor ορίζει τη συχνότητα της ενεργειακής μετάβασης και έμμεσα καθορίζει την ενέργεια του κβάντου, $\Delta E = \hbar\Omega_L$, που δαπανάται για τη μετάβαση αυτή.

9.6. Μερικά ζητήματα Πειραματικής Φυσικής

9.6.1. Αντικατάσταση της κυκλικής πόλωσης του περιστρεφόμενου πεδίου με γραμμική

Στην ανάλυση των φαινομένου *EPR*, το κάθετο μαγνητικό πεδίο θεωρείται περιστρεφόμενο (κυκλικά πολωμένο). Σε χαμηλές συχνότητες είναι σχετικά εύκολη η εφαρμογή του περιστρεφόμενου πεδίου. Αλλά η δημιουργία περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου σε συχνότητες 10 MHz και 10 GHz είναι ένα δύσκολο εγχείρημα. Για το λόγο αυτό οι ερευνητές καταφεύγουν σε γραμμικά πολωμένο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, δηλαδή πεδίο που μεταβάλλεται μόνο σε μία κατεύθυνση, π. χ. τη x , καθώς το πεδίο αυτό δημιουργείται άμεσα στον άξονα του απλού πηνίου ενός κυκλώματος *LC*. Εξ άλλου, το γραμμικά πολωμένο πεδίο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο περιστρεφόμενα που περιστρέφονται με αντίθετη φορά. Ούτως ή άλλως, στην παραμαγνητική απορρόφηση θα συμβάλει μόνο εκείνο το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο που περιστρέφεται με φορά του μ_J . Η συνιστώσα που περιστρέφεται αντίθετα δημιουργεί μηδενική μέση ανατρέπουσα ροπή, καθώς το πρόσημό της μεταβάλλεται με συχνότητα $\Omega_L + \omega$, που είναι πολύ υψηλή. Συνεπώς, η συνιστώσα αυτή δεν συμβάλει στη μόνιμη ανατροπή των διπόλων.

Στις πειραματικές διατάξεις όπου μελετώνται τα φαινόμενα *NMR* και *EPR* συνηθίζονται οι εξής συμβάσεις: στο εργαστηριακό σύστημα αναφοράς x, y, z , τα μοναδιαία διανύσματα του οποίου είναι x_0, y_0, z_0 , το στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 έχει συνιστώσες $[0x_0, 0y_0, B_0z_0]$, ενώ το γραμμικά πολωμένο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, B_{ev} , έχει συνιστώσες $[B_{ev}x_0, 0y_0, 0z_0]$, όπου $B_{ev} = B_x \cos(\omega t)$.

9.6.2. Αναμενόμενη ένταση του φαινομένου *EPR*

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε θερμοκρασίες δωματίου η θερμική κίνηση των ατόμων τείνει να προσανατολίζει τα μαγνητικά δίπολα χασοτικά, ενώ η εφαρμογή ενός στατικού μαγνητικού πεδίου συμβάλει στον προσανατολισμό μερικού αριθμού διπόλων. Όσο ισχυρότερο είναι το στατικό πεδίο, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων. Από την άλλη πλευρά, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των προσανατολισμένων μαγνητικών διπόλων, δηλαδή το άθροισμα $N_1 + N_2$, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμαγνητική απορρόφηση και ευκολότερα καταγράφεται η απορρόφηση του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Για το λόγο αυτό στις πειραματικές διατάξεις η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου προτιμάται να είναι μεγάλη. Αλλά ο όρος αυτός δεν είναι επαρκής. Η απορρόφηση ενισχύεται όταν υπάρχει περίσσια spin στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, δηλαδή πρέπει $N_1 > N_2$. Συνεπώς, στη συχνότητα Larmor, η ισχύς που απορροφάται από το παραμαγνητικό υλικό είναι ανάλογη προς τη διαφορά $N_1 - N_2$.

Ο λόγος N_2/N_1 μπορεί να υπολογιστεί, και όπως θα δούμε, εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου B_0 . Πράγματι, η κατανομή των spin μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών καθορίζεται, σύμφωνα με τη στατιστική Boltzmann, από την απόλυτη θερμοκρασία T και το ενεργειακό χάσμα που τις χωρίζει.

Ισχύει

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (9.18)$$

Επειδή $\Delta E \ll kT$, με καλή προσέγγιση:

$$\frac{N_2}{N_1} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{g_S \beta_B B_0}{kT}. \quad (9.19)$$

Για το spin του ηλεκτρονίου, $g_S = 2$, ενώ $\beta_B = 9,27 \times 10^{-24}$ (J/T). Σε θερμοκρασία δωματίου και μαγνητικά πεδία περίπου 0,1 T, υπάρχει περίσσια των N_1 , έναντι των N_2 , της τάξης 10^{-3} ($g_S \beta_B B_0 / kT \approx 10^{-3}$), που σημαίνει ότι στην παραμαγνητική απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου συμμετέχει μόνο ένα μικρό μέρος των μαγνητικών διπόλων.

9.7. Συναρτήσεις των σημάτων EPR

Ο Bloch πρώτος υπολόγισε την αναμενόμενη μορφή των σημάτων NMR και EPR.

Σε πειράματα με παραμαγνητικά υλικά, συνήθως, το μέγεθος που μετράνε δεν είναι η επαγόμενη στο υλικό μαγνητική ροπή, αλλά μεγέθη που έντονα μεταβάλλονται με τη συχνότητα στην περιοχή της συχνότητας Larmor, όπως, για παράδειγμα, είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα, εν γένει, είναι διανυσματικό μέγεθος, αλλά σε ένα ομογενές υλικό είναι μέγεθος βαθμωτό και συμβολίζεται χ . Έτσι, σε εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία η επιδεκτικότητα εξαρτάται από την κυκλική συχνότητα ω και προτιμάται να αναλύεται σε δύο μέρη: το πραγματικό μέρος χ' , που ακολουθεί το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μεταβάλλεται σε φάση με αυτό, και το φανταστικό χ'' , που καθυστερεί κατά 90 μοίρες:

$$\chi = \chi' - i\chi''. \quad (9.20)$$

Προφανώς, οι δύο συνιστώσες εξαρτώνται από τη συχνότητα ω . Η αναλυτική μορφή των συναρτήσεων $\chi'(\omega)$ και $\chi''(\omega)$ που υπολογίστηκαν από τον Bloch είναι:

$$\chi' = \frac{\Omega_L \chi_0 T_2}{2} \times \frac{T_2 (\Omega_L - \omega)}{1 + T_2^2 (\Omega_L - \omega)^2 + \gamma^2 B_x^2 T_1 T_2} \quad (9.21)$$

και

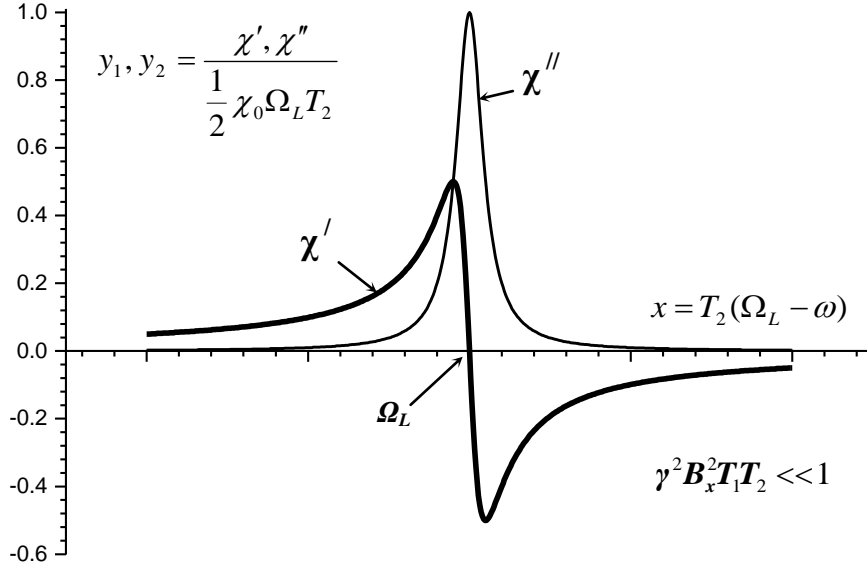
$$\chi'' = \frac{\Omega_L \chi_0 T_2}{2} \times \frac{1}{1 + T_2^2 (\Omega_L - \omega)^2 + \gamma^2 B_x^2 T_1 T_2}, \quad (9.22)$$

όπου χ_0 είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα στη συχνότητα $\omega = 0$, ενώ T_1 και T_2 είναι οι χρόνοι αποκατάστασης ισορροπίας (relaxation time) στη διεύθυνση του πεδίου, δηλαδή τη z (longitudinal relaxation time) και στις δύο κάθετες, x και y , αντίστοιχα (transverse relaxation time), όταν τα πεδία B_0 και $B_{\text{περ}}$ απότομα εφαρμόζονται ή μηδενίζονται. Οι χρόνοι T_1 και T_2 δεν έχουν ίδια τιμή και συνήθως στα στερεά $T_1 \gg T_2$, ενώ στα υγρά και αέρια οι τιμές τους διαφέρουν λίγο, δηλαδή $T_1 \geq T_2$.

Στα στερεά υλικά, όπως στο DPPH, ο χρόνος T_1 καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπόλων με το κρυσταλλικό πλέγμα και είναι ουσιαστικά ίσος με τη σταθερά χρόνου

μαγνήτισης του υλικού, η οποία ακολουθεί μία εκθετική συνάρτηση, όμοια με αυτή φόρτισης ενός πυκνωτή, ενώ η σταθερά χρόνου T_2 καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των διπόλων μεταξύ τους, καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι μικρές (σταθερά του πλέγματος).

Στο Σχ. 9.4 δίνονται οι κανονικοποιημένες καμπύλες των χ' και χ'' , όταν η ένταση του γραμμικά πολωμένου εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου είναι μικρή, δηλαδή στις σχέσεις (9.21) και (9.22) ο όρος $\gamma^2 B_x^2 T_1 T_2$ είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα.



Σχήμα 9.4. Γραφική παράσταση των χ' και χ'' συναρτήσει $T_2(\Omega_L - \omega)$.

Βλέπουμε, ότι το φαινόμενο *EPR* είναι όμοιο με αυτό του φαινομένου Zeeman της οπτικής, όπου οι ενεργειακές μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων γίνονται μεταξύ των μαγνητικών υποσταθμών, από τις υψηλότερες προς τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου και συνοδεύονται με ακτινοβολία φωτονίων της οπτικής περιοχής, ενώ στο *EPR* οι ενεργειακές μεταπτώσεις γίνονται από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, μέσω απορρόφησης της ενέργειας των κοινών ραδιοκυμάτων.

9.7.1. Το πλάτος της συνάρτησης χ'' και η αλληλεπίδραση των διπόλων

Στα στερεά παραμαγνητικά υλικά η απόσταση μεταξύ των μαγνητικών διπόλων είναι μικρή, της τάξης της κρυσταλλικής σταθεράς, γεγονός που οδηγεί σε ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ τους, καθώς η μεταπτωτική τους κίνηση επηρεάζεται και από τα τοπικά μαγνητικά πεδία των γειτονικών διπόλων. Ανάλογα με τον προσανατολισμό, σε κάποια δίπολα το τοπικό μαγνητικό πεδίο $\Delta \mathbf{B}_{ες}$ προστίθεται στο εφαρμοζόμενο στατικό πεδίο \mathbf{B}_0 , ενώ σε κάποια άλλα αφαιρείται και, επομένως, το μαγνητικό πεδίο δεν έχει την ίδια τιμή σε όλα τα δίπολα του υλικού. Η διασπορά στις τιμές του μαγνητικού πεδίου, καθώς είναι της τάξης $\Delta \mathbf{B}_{ες}$, προκαλεί ανάλογη διασπορά στις τιμές της συχνότητας Larmor, $\Delta \Omega_L$, όπου

$$\Delta \Omega_L = \gamma \Delta \mathbf{B}_{ες}. \quad (9.23)$$

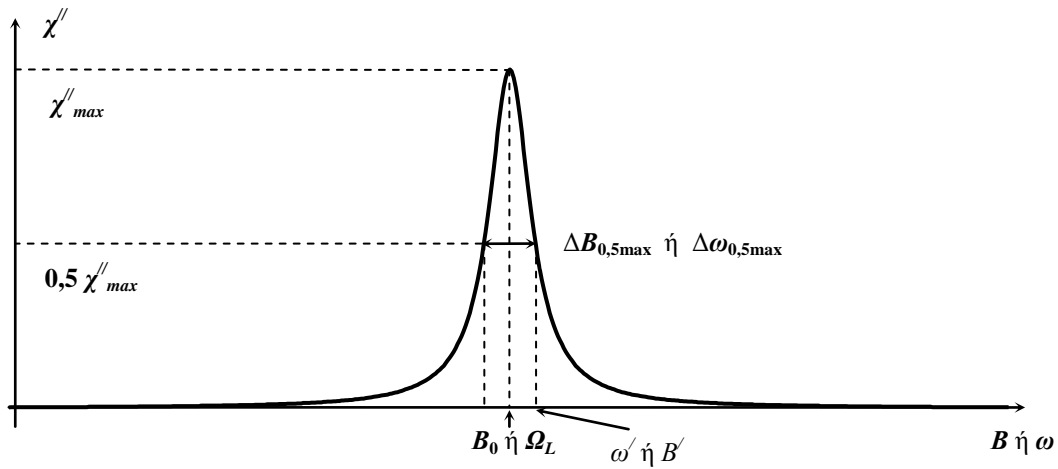
Η διασπορά στις συχνότητες $\Delta\Omega_L$ προκαλεί διασπορά στις ενεργειακές στάθμες των διπόλων και τελικά, στη διαπλάτυση της καμπύλης των παραμαγνητικών απωλειών του υλικού, δηλαδή της καμπύλης χ'' , όταν αυτή καταγράφεται συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} ή της κυκλικής συχνότητας ω .

Η διαπλάτυση της καμπύλης χ'' ορίζεται ως το εύρος της συχνότητας $\Delta\omega$, στο οποίο η τιμή της χ'' μειώνεται στο μισό της χ''_{max} , όταν η καμπύλη καταγράφεται συναρτήσει της κυκλικής συχνότητας ω (Σχ. 9.5). Εναλλακτικά, η διαπλάτυση ορίζεται ως το εύρος του μαγνητικού πεδίου ΔB , στο οποίο η τιμή της χ'' μειώνεται στο μισό της χ''_{max} , όταν η καμπύλη καταγράφεται συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} .

Από τη σχέση (9.22), η διαπλάτυση της καμπύλης μπορεί να υπολογιστεί και είναι

$$\Delta\omega_{0,5max} = 2(\omega' - \Omega_L) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_x^2 T_1 T_2}, \quad (9.23a)$$

όπου ω' είναι η συχνότητα στην οποία η τιμή της χ'' μειώνεται στο μισό της χ''_{max} .



Σχήμα 9.5.

Βλέπουμε, ότι όταν η ένταση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου \mathbf{B}_x είναι μικρή, όρος που τηρείται συνήθως, δηλαδή όταν ο παράγον $\gamma^2 B_x^2 T_1 T_2$ στη σχέση (9.3a) είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα, η διαπλάτυση της καμπύλης των παραμαγνητικών απωλειών είναι

$$\Delta\omega_{0,5max} = \frac{2}{T_2}, \quad (9.24)$$

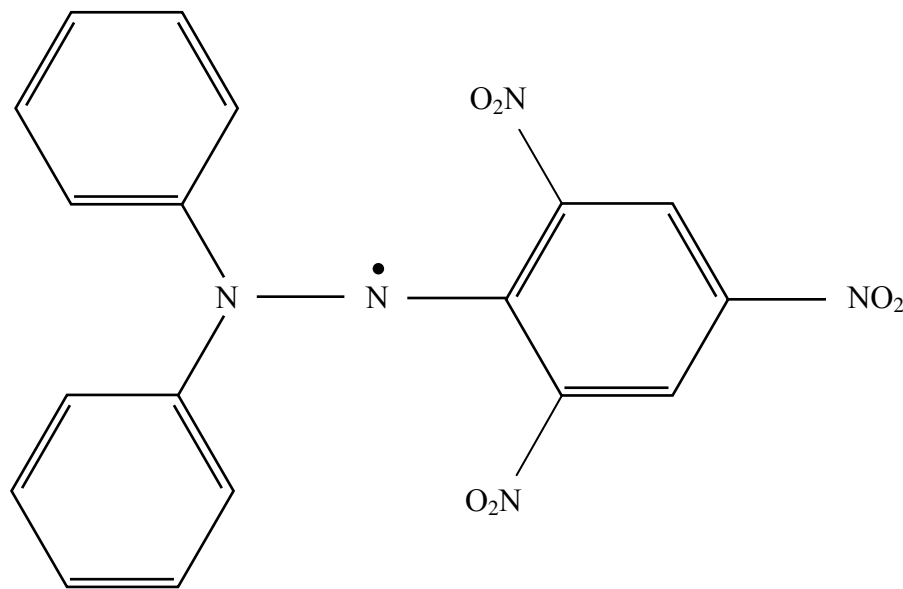
δηλαδή εξαρτάται από τη σταθερά χρόνου T_2 , η οποία ορίζει το χρόνο αποκατάστασης ισορροπίας (relaxation time) στο σύστημα των αλληλοεπιδρώντων μαγνητικών διπόλων (spin-spin interaction).

Γενικότερα, $\Delta\omega_{0,5} \approx 1/T_1 + 1/T_2$, ωστόσο ο χρόνος T_1 (spin-lattice interaction relaxation time) που καθορίζει το ρυθμό διάχυσης της ενέργειας των διπόλων προς το κρυσταλλικό πλέγμα, μπορεί να αγνοηθεί, καθώς στα κρυσταλλικά υλικά $1/T_1 \ll 1/T_2$.

Η σταθερά χρόνου T_2 είναι της τάξης $2/\Delta\Omega_L$ ή του χρόνου μεταπτωτικής περιστροφής του μαγνητικού διπόλου υπό την επίδραση του εσωτερικού τοπικού μαγνητικού πεδίου $\Delta\mathbf{B}_{ες}$ που δημιουργούν τα γειτονικά δίπολα. Συνεπώς, μέσω μέτρησης της διαπλάτυνσης της καμπύλης χ'' δύναται να μετρηθεί η σπουδαία παράμετρος T_2 , από την οποία, στη συνέχεια, μπορεί να υπολογιστεί και η ένταση του εσωτερικού τοπικού μαγνητικού πεδίου, $\Delta\mathbf{B}_{ες}$, στις θέσεις των μαγνητικών διπόλων.

9.8. Μέθοδος μέτρησης του παράγοντα Landé του ηλεκτρονικού spin

Για τη μέτρηση του παράγοντα Landé g_s του ηλεκτρονικού spin χρησιμοποιείται το οργανικό άλας DPPH [α -diphenyl- β -picryl-hydrazil: $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$], του οποίου η χημική δομή φαίνεται στο Σχ. 9.6. Το DPPH διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε έναν από τους δεσμούς του κεντρικού ατόμου αζώτου και δίνει μία έντονη κορυφή συντονισμού με $g_s = 2,0036(3)$, προσεγγίζοντας σημαντικά την τιμή του g_s του ελεύθερου ηλεκτρονίου.



9.6. Η χημική δομή της οργανικής ένωσης DPPH $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$

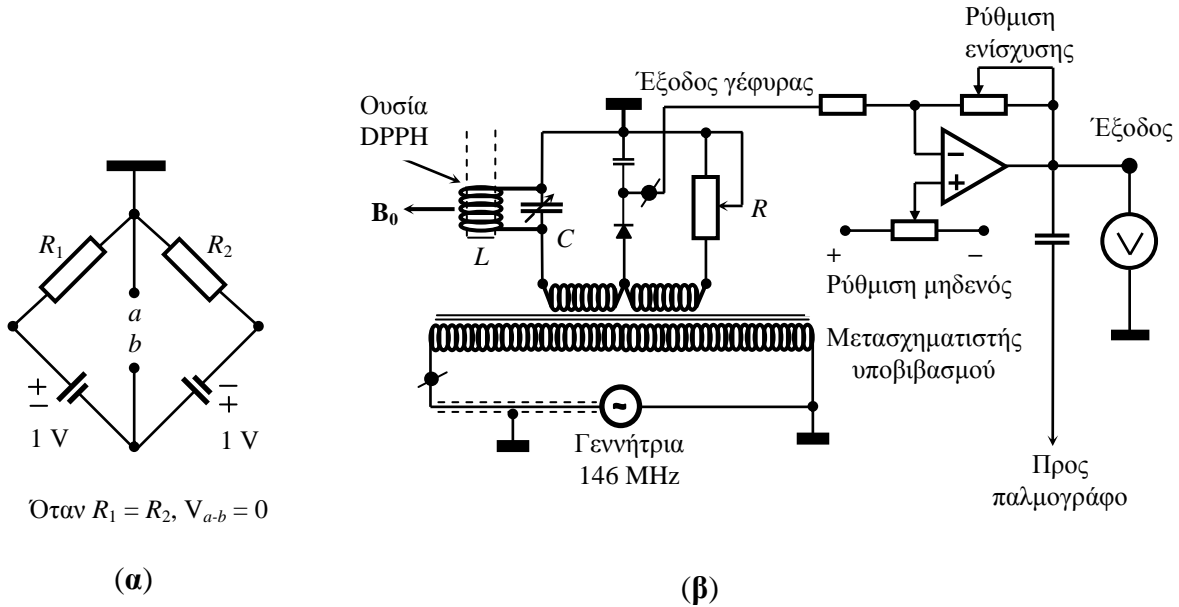
Για τη μέτρηση και καταγραφή των παραμαγνητικών απωλειών οι ερευνητές καταφεύγουν σε ηλεκτρονικά κυκλώματα τύπου «γέφυρα εναλλασσόμενης τάσης» (Σχ. 9.7β). Η αρχή λειτουργίας της γέφυρας φαίνεται στο Σχ. 9.7α, όπου για την καλύτερη εποπτεία εξετάζεται η λειτουργία της γέφυρας συνεχούς τάσης. Στη γέφυρα συνεχούς, δύο όμοιες πηγές τάσης συνδέονται σε σειρά. Η γέφυρα ισορροπείται όταν οι ωμικές αντιστάσεις R_1 και R_2 είναι ίσες, γεγονός που οδηγεί στο μηδενισμό της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των σημείων a και b .

Στη γέφυρα εναλλασσόμενης τάσης (Σχ. 9.7β), οι δύο *ίσες* και *αντίθετες* τάσεις παράγονται στο δευτερεύον τύλιγμα ενός μετασχηματιστή υποβιβασμού υψηλής συχνότητας, ο οποίος τροφοδοτείται από μία γεννήτρια των 146 MHz ($146,000 \pm 0,012$ MHz). Έναντι της μεσαίας λήψης του δευτερεύοντος τυλίγματος, στα άλλα δύο άκρα οι εναλλασσόμενες τάσεις έχουν ίσες και αντίθετες τιμές (οι φάσεις τους διαφέρουν 180 μοίρες).

Στο κύκλωμα αυτό, το ρόλο της αντίστασης R_2 παίζει η ρυθμιζόμενη αντίσταση R , ενώ το ρόλο της R_1 παίζει η εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) του παράλληλου κυκλώματος LC , στο πηνίο

του οποίου εισάγεται η εξεταζόμενη ουσία (DPPH). Στο πηνίο αυτό το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο B_x είναι κάθετο προς το στατικό B_0 , που δημιουργεί ένα ζεύγος πηνίων Helmholtz.

Η γέφυρα ισορροπείται (μηδενική τάση στην έξοδο) απουσία του στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 , ρυθμίζοντας το μεταβλητό πυκνωτή C , όταν ο δρομέας της μεταβλητής αντίστασης R βρίσκεται στη μεσαία θέση.



Σχήμα 9.7

Στη συνέχεια, με αργό ρυθμό αυξάνουν την ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 , έως ότου το σήμα εξόδου αποκτήσει μέγιστη τιμή, γεγονός που θα συμβεί όταν οι παραμαγνητικές απώλειες στην ουσία DPPH μεγιστοποιηθούν. Ακολούθως, προσδιορίζουν την ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου B_{0-max} , όπου οι παραμαγνητικές απώλειες στο υλικό μεγιστοποιούνται.

Έτσι, μετρώντας την τιμή της B_{0-max} , δηλαδή την τιμή του στατικού μαγνητικού πεδίου όπου μεγιστοποιείται το σήμα στην έξοδο της γέφυρας, ο Lande παράγον (g -factor) του ηλεκτρονικού spin μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$\hbar\omega = g_s\mu_B B_{0-max} \quad (9.25)$$

ή τη σχέση

$$g_s = \frac{\hbar\omega}{\mu_B B_{0-max}} = \frac{hf}{\mu_B B_{0-max}}, \quad (9.26)$$

όπου f είναι η συχνότητα του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, η οποία ταυτίζεται με τη συχνότητα του σήματος που παράγει η γεννήτρια των 146 MHz, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$ (Am²), ενώ η σταθερά του Planck είναι $h = 6,626 \times 10^{-34}$ (Js).

Βιβλιογραφία

1. R.A. Serway, C.J. Moses and C.A. Moyer, *Σύγχρονη Φυσική*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2000.
2. H.D. Young, *Πανεπιστημιακή Φυσική*, Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, 1994.
3. Γ.Μ. Страховский, Α.Β. Успенский, *Основы квантовой электроники*, Изд-во Высшая школа 1973.
4. Δ. Παπαδημητρίου και Π. Πίσσης, *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Διδακτικές σημειώσεις 2002, σελ. 250, ΕΜΠ.
5. S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, New York, 1998.
6. S.J. Spell (editor), *Characterization of Solid Polymers*, Chapman and Hall, London 1994.

9.9. Πειραματική διάταξη

Στην πειραματική διάταξη, η καμπύλη των παραμαγνητικών απωλειών απεικονίζεται απευθείας στην οθόνη του παλμογράφου. Για το σκοπό αυτό, στη στατική συνιστώσα του μαγνητικού πεδίου \mathbf{B}_0 προστίθεται και μία μικρή εναλλασσόμενη, που μεταβάλλεται με συχνότητα 50 Hz και πλάτος $\Delta\mathbf{B}_0$, γεγονός που επιτυγχάνεται με τροφοδοσία των πηνίων Helmholtz με δύο τάσεις σε σύνδεση σειράς, μίας συνεχούς και μίας μικρής εναλλασσόμενης. Με τον τρόπο αυτό, το μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται (διαμορφώνεται, modulation) γύρω από την τιμή \mathbf{B}_0 κατά $\Delta\mathbf{B}$, όπου $\Delta\mathbf{B} = \Delta\mathbf{B}_0 \sin(\omega_m t)$ και $\omega_m = 2\pi f_m = 314 \text{ rad/s}$. Έτσι, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \Delta\mathbf{B}_0 \sin(\omega_m t)$. Συνήθως, $\Delta\mathbf{B}_0 \approx 0,1\mathbf{B}_0$.

Η όλη διάταξη αποσκοπεί στην καταγραφή της συνάρτησης $\chi''(f_0, B_0 + \Delta B_0 \sin(\omega_m t))$ στην οθόνη του παλμογράφου, όπου η οριζόντια σάρωση καθορίζεται από τον παράγοντα $\Delta\mathbf{B}_0 \sin(\omega_{\text{mod}} t)$, ενώ στο κανάλι Y οδηγείται το ηλεκτρικό σήμα των απωλειών, που είναι ανάλογο προς την τάση που παράγεται στην γέφυρα εναλλασσόμενης τάσης.

Το μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} παράγεται από ένα ζεύγος επίπεδων πηνίων Helmholtz, τοποθετημένο εκατέρωθεν του δείγματος. Αν I είναι η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τα πηνία, που είναι συνδεδεμένα σε σειρά, σε προσέγγιση πηνίων «μηδενικής διατομής», στην κεντρική περιοχή των πηνίων το μέτρο του μαγνητικού πεδίου υπολογίζεται από τη σχέση

$$B_0 = \frac{8}{\sqrt{125}} \times \mu_0 \times \frac{nI}{r} = 0,7156 \times \mu_0 \times \frac{nI}{r}, \quad (9.27)$$

όπου n είναι ο αριθμός των σπειρών ($n = 241$), r είναι η μέση ακτίνα των πηνίων ($r = 0,048 \text{ m}$) και μ_0 είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$).

Καθώς όμως τα πηνία Helmholtz έχουν πεπερασμένες διαστάσεις, ο συντελεστής για την *πραγματική τιμή* του μαγνητικού πεδίου είναι λίγο μικρότερος του 0,7156, δηλαδή είναι 0,6445 (βλ. PHYWE, Electron spin resonance, p. 10):

$$B_0 = 0,6445 \times \mu_0 \times \frac{nI}{r} = 4,07 \times 10^{-3} I \left(\frac{\text{T}}{\text{A}} \right). \quad (9.28)$$

Με τη διορθωμένη σχέση (9.28), η σχέση (9.26) γίνεται:

$$g_s = \frac{\hbar\omega}{\mu_B B_{0-\text{max}}} = \frac{hf}{\mu_B B_{0-\text{max}}} = \frac{2,565 \text{ A}}{I_{\text{rez}}}, \quad (9.29)$$

όπου I_{rez} είναι η τιμή του συνεχούς ρεύματος, στο οποίο εκδηλώνεται το μέγιστο των παραμαγνητικών απωλειών στο δείγμα.

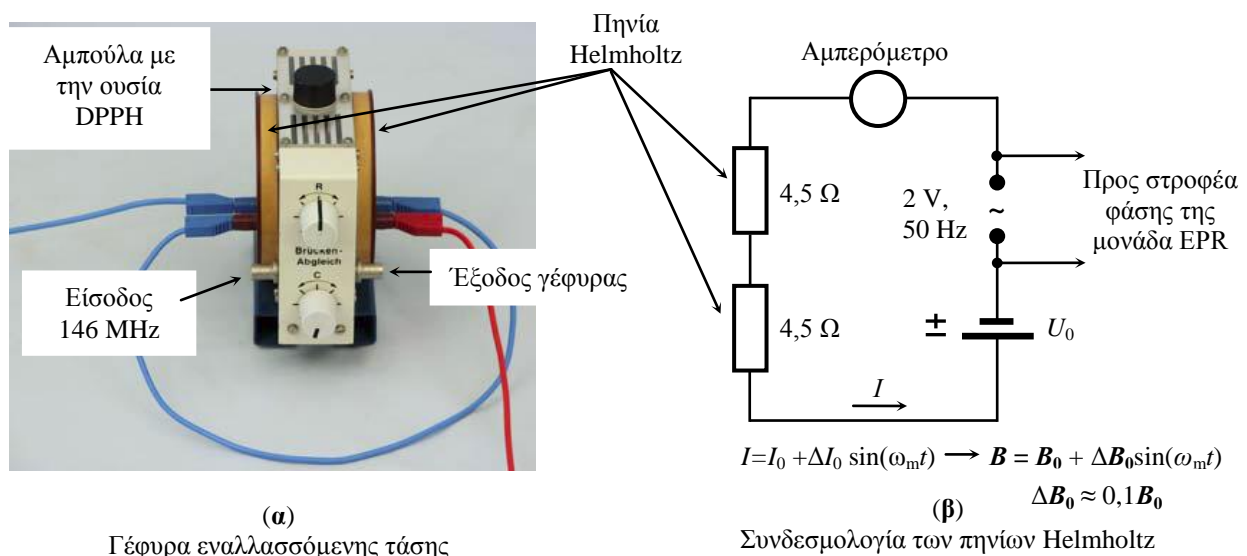
Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει επίσης:

1. Το τροφοδοτικό συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης για την τροφοδοσία των πηνίων Helmholtz με συνεχές και εναλλασσόμενο ρεύμα.
2. Την ειδική μονάδα συντονισμού (γέφυρα εναλλασσόμενης τάσης - RLC), με την ουσία DPPH και τα πηνία Helmholtz. Στο εσωτερικό της, υπάρχει και ο ενσωματωμένος ανορθωτής του διαφορικού σήματος της γέφυρας, όπου παράγεται μία τάση d.c (σήμα εξόδου της γέφυρας), η οποία με ειδικό καλώδιο οδηγείται στη μονάδα EPR, όπου ενισχύεται και οδηγείται τελικά στην είσοδο Y του παλμογράφου.
3. Την ηλεκτρονική μονάδα EPR, η οποία περιλαμβάνει τη γεννήτρια των 146 MHz, όπως και τον ενισχυτή του διαφορικού σήματος με τα ποτενσιόμετρα ελέγχου της λειτουργίας του.
4. Δύο πολύμετρα 3,5 ψηφίων.
 - (α). Το πρώτο χρησιμοποιείται ως μετρητής ρεύματος για τη μέτρηση του συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος των πηνίων, I_{rez} και $I_{a.c}$, αντίστοιχα.
 - (β). Το δεύτερο πολύμετρο είναι βοηθητικό και χρησιμοποιείται ως μετρητής τάσης για τις όποιες ρυθμίσεις της πειραματικής διάταξης (έλεγχος ισορροπίας της γέφυρας RLC , ρύθμιση του μηδενός στην έξοδο της μονάδας EPR κ.ο.κ.)
5. Έναν παλμογράφο δύο καναλιών σε λειτουργία X-Y, για την άμεση απεικόνιση της καμπύλης παραμαγνητικών απωλειών (συνάρτηση χ'' , Σχ. 9.4) στην οθόνη του παλμογράφου, όπως και τη μέτρηση της διαπλάτυνσης αυτής της καμπύλης.

9.10. Εκτέλεση του πειράματος.

9.10.1 Μέτρηση του παράγοντα Landé, μέσω μέτρησης του ρεύματος I_{rez} .

1. Με κλειστό το τροφοδοτικό, συναρμολογήστε το κύκλωμα τροφοδοσίας των πηνίων Helmholtz της γέφυρας, με συνεχές ρεύμα I_0 και εναλλασσόμενο ΔI_0 (Σχ. 9.8α,β).



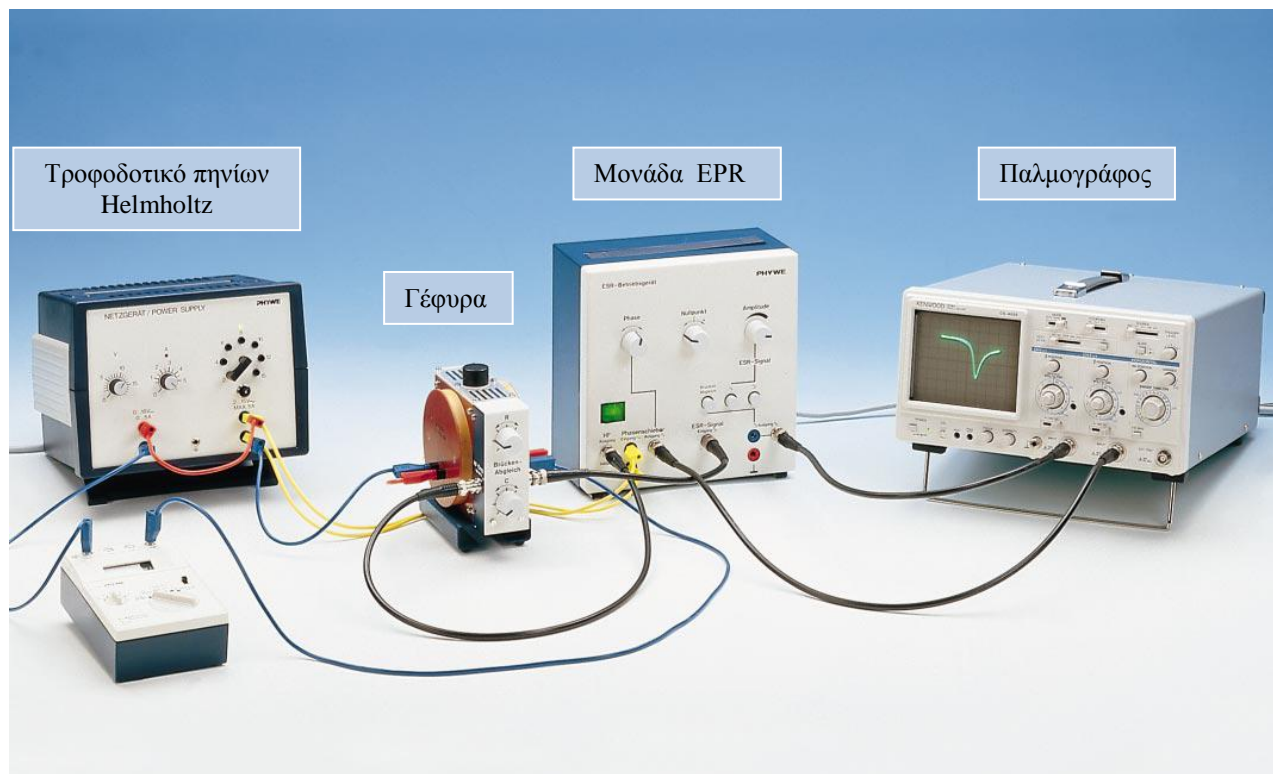
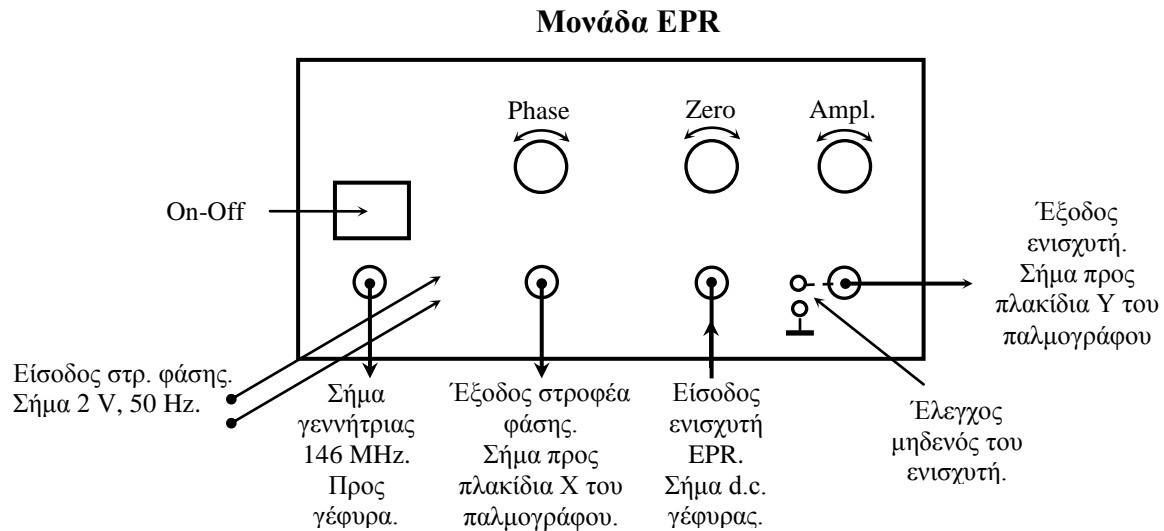
Σχήμα 9.8. Η γέφυρα και ο τρόπος τροφοδοσίας των πηνίων Helmholtz.

Στο κλειστό κύκλωμα των πηνίων, $I = I_0 + \Delta I_0 \sin(\omega_m t)$, όπου το συνεχές και εναλλασσόμενο ρεύμα, I_0 και ΔI_0 , αντίστοιχα, ορίζονται από τις σχέσεις

$$I_0 = \frac{U_0}{R_1 + R_2} \quad \text{και} \quad \Delta I_0 = \frac{U_{a.c.}}{Z}, \quad \longrightarrow \quad (B = B_0 + \Delta B_0 \sin(\omega_m t)).$$

Στις σχέσεις αυτές, Z είναι η σύνθετη αντίσταση των πηνίων, $U_{a.c.} = 2 \text{ V}$, $U_0 \approx 11,3 \text{ V}$, ενώ R_1 και R_2 είναι οι ωμικές αντιστάσεις των πηνίων.

2. Συναρμολογήστε και το υπόλοιπο κύκλωμα της πειραματικής διάταξης (Σχ. 9.9a και 9.9b):



3. Για τη διεξαγωγή του πειράματος, είναι αναγκαίο να γίνουν δύο ρυθμίσεις:
Εξισορρόπηση της γέφυρας εναλλασσόμενης τάσης και ρύθμιση του μηδενός του ενισχυτή σήματος στη μονάδα EPR.

Για την εξισορρόπηση της γέφυρας:

- 3α. Το τροφοδοτικό των πηνίων το διατηρούμε κλειστό.
- 3β. Στη γέφυρα, το περιστρεφόμενο κομβίο R το ρυθμίζουμε στη μεσαία θέση, ενώ το C (πυκνωτής), το περιστρέφουμε έως τη θέση «τέρμα αριστερά».
- 3γ. Με το διακόπτη On-Off, θέτουμε σε λειτουργία τη μονάδα EPR και με το βοηθητικό βολτόμετρο παρακολουθούμε την τάση στην έξοδο της γέφυρας. Καθώς το κομβίο C , αργά, το περιστρέφουμε δεξιόστροφα, σε κάποια θέση του C η τάση εξόδου της γέφυρας θα μηδενιστεί.

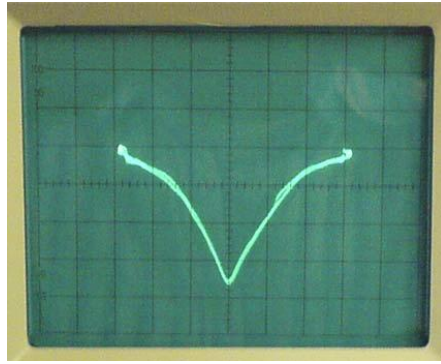
Για το μηδενισμό της τάσης εξόδου του ενισχυτή της μονάδας EPR:

- 3δ. Το κομβίο της ενίσχυσης (Amplification) το θέτουμε στη θέση «μέγιστης ενίσχυσης», δηλαδή «τέρμα δεξιά», ενώ με το βοηθητικό βολτόμετρο παρακολουθούμε την τάση στην έξοδο του ενισχυτή. Στη συνέχεια, το κομβίο «Zero» το περιστρέφουμε «δεξιά-αριστερά», έως ότου σε κάποια θέση η τάση εξόδου ελαχιστοποιηθεί.

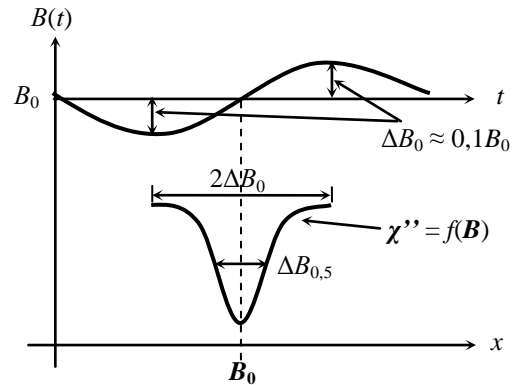
4. Για τη διεξαγωγή του πειράματος:

- 4α. Θέτουμε σε λειτουργία τον παλμογράφο. Ο επιλογέας της σάρωσης ρυθμίζεται σε λειτουργία «X-Y». Στο κανάλι X η ευαισθησία επιλέγεται 0,2 V/cm, ενώ στο Y, 20 mV/cm. Η φωτεινή κηλίδα ρυθμίζεται να βρίσκεται στο κέντρο της οθόνης.
- 4β. Το αμπερόμετρο στο κύκλωμα των πηνίων το θέτουμε σε λειτουργία d.c, στην κλίμακα 2 A (αγνοεί την εναλλασσόμενη συνιστώσα του συνολικού ρεύματος), μηδενίζοντας την τάση εξόδου του τροφοδοτικού των πηνίων.
- 4γ. Θέτουμε σε λειτουργία το τροφοδοτικό των πηνίων. Στη συνέχεια, την τάση εξόδου του τροφοδοτικού την αυξάνουμε αργά, έως ότου στην οθόνη του παλμογράφου εμφανιστούν δύο χαρακτηριστικές καμπύλες των παραμαγνητικών απωλειών, με αρνητικό πρόσημο, ασύμμετρες και μετατοπισμένες κορυφές. Στα επόμενα βήματα επιδιώκουμε οι δύο καμπύλες να ταυτιστούν και να είναι συμμετρικές, όπως στο Σχ. 9.10α.
- 4δ. Η ταύτιση των δύο καμπυλών (η μία να «πέσει» πάνω στην άλλη) επιτυγχάνεται με το κομβίο «Phase» στη μονάδα EPR. Αν οι κορυφές τους δεν είναι στο κέντρο της οθόνης (ασύμμετρες καμπύλες), μέσω ρύθμισης της τάσης του τροφοδοτικού, ρυθμίζουμε το ρεύμα I_0 των πηνίων έως ότου οι κορυφές μετατοπιστούν στο κέντρο και οι καμπύλες γίνουν συμμετρικές, δηλαδή όπως στο Σχ. 9.10α. Όταν επιτύχουμε την εικόνα αυτή στην οθόνη του παλμογράφου, σημειώνουμε την τιμή του ρεύματος $I_0 = I_{rez}$ (βλ. σχέση 9.29), στην οποία η εικόνα είναι συμμετρική και οι παραμαγνητικές απώλειες μέγιστες. Τη στιγμή εκείνη (σημείο κορυφής), το μικρό μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, αλλάζοντας το πρόσημό του, διανύει τη μηδενική τιμή (Σχ. 90β), δηλαδή είναι μηδέν! Συνεπώς, στο κέντρο της καμπύλης το μαγνητικό πεδίο

είναι B_0 , στο αριστερό οριακό σημείο της εικόνας είναι $B = B_0 - \Delta B_0$, ενώ στο δεξί οριακό είναι $B = B_0 + \Delta B_0$ (Σχ. 9.10β).



(α)



(β)

Σχήμα 9.10. Εικόνα της καμπύλης των παραμαγνητικών απωλειών στην οθόνη του παλμογράφου

9.10.2. Μέτρηση του πλάτους της καμπύλης στο 1/2 του «ύψους» της κορυφής ($\Delta B_{0,5}$).

Για την ουσία DPPH, η βιβλιογραφική τιμή για το εύρος της καμπύλης των παραμαγνητικών απωλειών είναι

$$\Delta B_{0,5} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ T.}$$

Για να μετρηθεί η διαπλάτωση της καμπύλης που βλέπουμε στην οθόνη του παλμογράφου, πρέπει να μετρηθεί πρώτα, σε μονάδες T, το εύρος όλης της καμπύλης, από το ένα άκρο έως το άλλο, καθώς στο εύρος αυτό αντιστοιχεί το πλάτος $\Delta B_{\text{pic-pic}}$ ή το μέγεθος $2\Delta B_0$ (Σχ. 90β).

Την τιμή $2\Delta B_0$ μπορούμε να την υπολογίσουμε από την σχέση (9.28), εφόσον υπολογίσουμε πρώτα το πλάτος $2\Delta I_0$, μετρώντας με το πολύμετρο την τιμή του εναλλασσόμενου ρεύματος $I_{a.c}$ που διαρρέει τα πηνία Helmholtz. Για τη μέτρηση αυτή, πατώντας το κατάλληλο κομβίο του οργάνου, το αμπερόμετρο το θέτουμε σε λειτουργία AC, στην οποία, από τις δύο συνιστώσες του ρεύματος, $I = I_0 + \Delta I_0$, το πολύμετρο θα αγνοήσει τη συνεχή I_0 και θα μας δείχνει μόνο την ενεργό τιμή του εναλλασσόμενου ρεύματος $I_{a.c}$. Συνεπώς, όλο το εύρος του εναλλασσόμενου ρεύματος (κορυφή-κορυφή) είναι $2\Delta I_0$, όπου

$$\Delta I_0 = \sqrt{2} I_{a.c}. \quad (9.30)$$

Γνωρίζοντας το μέγεθος $2\Delta I_0$, το εύρος $2\Delta B_0$ το υπολογίζουμε από τη σχέση (9.28):

$$2\Delta B_0 = 4,07 \times 10^{-3} \times 2\sqrt{2} I_{a.c} \left(\frac{\text{T}}{\text{A}} \right). \quad (9.31)$$

Τελικά, το εύρος $\Delta B_{0,5}$ στο μέσον της καμπύλης υπολογίζεται από τη σχέση

$$\Delta B_{0,5} = 2\Delta B_0 \frac{S_{0,5}}{S_0} \text{ (T)}, \quad (9.32)$$

όπου S_0 είναι το ολικό πλάτος της καμπύλης στην οθόνη, σε mm, ενώ $S_{0,5}$ είναι το πλάτος της καμπύλης στο ύψος $1/2$ της κορυφής, επίσης σε mm.

9.11. Επεξεργασία

1. Από τη σχέση (9.29) και την τιμή του ρεύματος $I_0 = I_{rez}$ που μετρήσατε, υπολογίστε τον παράγοντα Landé του ηλεκτρονικού spin, όπως και το σφάλμα του.
2. Από τις σχέσεις (9.31) και (9.32), το ρεύμα $I_{a.c}$ που μετρήσατε και την εικόνα που έχετε στην οθόνη του παλμογράφου, υπολογίστε τη διαπλάτυνση της καμπύλης παραμαγνητικών απωλειών ($\Delta B_{0,5}$), στο $1/2$ του ύψους της κορυφής. Υπολογίστε και το σφάλμα αυτής της παραμέτρου.
3. Από τις σχέσεις (9.23) και (9.24), υπολογίστε (τιμή και σφάλμα) τη σταθερά χρόνου αποκατάστασης της spin-spin αλληλεπίδρασης, T_2 , (spin-spin relaxation time), θεωρώντας ότι στην κρυσταλλική ουσία DPPH, η διαπλάτυνση της καμπύλης καθορίζεται κυρίως από τη σταθερά T_2 ($1/T_1 \ll 1/T_2$), και επομένως με καλή προσέγγιση ισχύει η σχέση $\Delta B_{0,5} = \Delta B_{\text{es}}$.