

Modern fizika laboratórium

ESR

Készítette: Básti József és Hagymási Imre

A mérés dátuma:

1. A mérés elméleti háttere

Az elektronspin rezonancia (ESR) módszerével az atomi elektronnívók külső mágneses térben történő Zeeman-felhasadása közvetlenül vizsgálható. Az energiaszintek közötti átmenetek külső elektromágneses térrel gerjeszthetők. A gerjesztés hatására a vizsgált minta energiát vesz fel a sugárzási térből és ez az abszorpció mérhető. Az ESR spektrumból kapható információk alapján következtethetünk a jelet adó atom lokális környezetére.

A Zeeman-felhasadás alapképlete szerint az m mágneses kvantumszámmal jellemezhető nívó energiája

$$E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m, \quad (1)$$

ahol E_0 a mágneses tér nélküli energia, g a g-faktor, μ_B a Bohr-magneton. A gerjesztés hatására csak dipólátmenetek valósulhatnak meg, így a gerjesztő foton frekvenciájára teljesülnie kell az alábbi rezonanciafeltételnek:

$$h\nu = g\mu_B B_0. \quad (2)$$

Az ESR esetében a gerjesztő tér ν frekvenciáját állandó értéken tartjuk és a mágneses tér B_0 értékét változtatjuk. A B_0 függvényében felvett abszorpciós spektrum segítségével a vizsgált minta több tulajdonsága, mint például a g-faktor, a hiperfinom kölcsönhatási állandó megállapítható. Az ESR mérésekben a frekvencia tipikusan 10 GHz, a mágneses tér 0.1 T nagyságrendű.

Miért ebben a tartományban működik a berendezés, milyen előnyei vagy hátrányai lennének más frekvenciáknak?

A laborban található mérőberendezésnél az elektromágneses hullámokat klisztronnal állítjuk elő és hullámvezetőkön keresztül továbbítjuk az üregrezonátorhoz. A mérésnél rendkívül fontos a frekvencia állandó értéken tartása. Magasabb frekvenciájú és megfelelő stabilitású hullámok elektronikusan sokkal nehezebben állíthatók elő. A hullámhossz csökkentése a hullámvezető és az üregrezonátor lineáris méretének csökkenését vonná maga után, ami újabb nehézséget okozna a minta behelyezésénél. Magasabb frekvenciához egyúttal nagyobb mágneses tér tartozna, amelyet nehezebb és drágább előállítani. A frekvencia csökkentése se lenne célszerű, mert az abszorpció mértéke a termikus egyensúlyban B_0 -al arányos.

A Zeeman-szintek a hiperfinom kölcsönhatás hatására tovább hasadnak, az egyszerű közelítő képlet szerint:

$$E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m_S - g_{\text{mag}}\mu_{\text{mag}} B_0 m_I + A m_S m_I, \quad (3)$$

ahol g_{mag} a mag-magneton, A a hiperfinom kölcsönhatási állandó, m_S, m_I rendre a spin illetve a magspin kvantumszám. A képletből látható, hogy az átmenetek energiáját (2) helyett a következő formula írja le:

$$h\nu = g\mu_B B_0 + Am_I. \quad (4)$$

Hiperfinom felhasadás esetében nem egy vonalat várunk, hanem tiszta minta esetén $2I + 1$ darabot, ahol I a teljes magspint leíró kvantumszám.

A mérés első felében ZnS-ba ágyazott $I = 5/2$ magspinű Mn^{2+} ionok spektrumát vizsgáltuk. Itt 6 darab nagyjából egyforma amplitúdójú vonalat vártunk a spektrumban, melyek egymástól azonos távolságban helyezkednek el. A mérés második felében vizsgált minta több Cr izotóp keveréke volt. Ekkor az egyes izotópokra jellemző vonalak összességét vártuk, a megfelelő sűrűségekkel súlyozva.

2. A mérési berendezés

A mérés során a kvarcüvegben tárolt mintát egy üregrezonátorba helyezzük, amelybe hullámvezetővel juttatjuk a klisztronnal előállított mikrohullámot. A hullámvezetőkől álló csőrendszerben csillapítókkal állítottuk be a mintára jutó teljesítményt, ami a mérés folyamán 5 mW volt. Az üregrezonátorról visszaverődő hullámokat mikrohullámú diódák detektálják. A diódaáram szabályozóját úgy állítottuk be, hogy mindkét diódán 0.5 mA erősségű áram folyjon át. Rezonancia esetén a diódaáram az abszorpciós görbének megfelelően változik, ez azonban olyan kicsiny, hogy a dióda termikus zaja összemérhető vele. Az ESR jelének kiszűréséhez lock-in technikát alkalmaztunk. Ennek lényege, hogy az automatikusan működő mérőberendezés a mágneses teret előre meghatározott függvény szerint változtatja, majd kiátlagolja az erre adott választ, így a zaj nagy részét kiszűri. Ennek következtében nem az abszorpciós spektrumot, hanem annak deriváltját mérjük.

Miért 100 kHz nagyságrendű a moduláló frekvencia?

Kisebb frekvencia esetén a pontos méréshez az átlagolás időállandóját növelni kellene, ezáltal jelentősen megnőne a mérés időtartama. Ha nagyságrendekkel feljebb mennénk, akkor megközelítenénk a Zeeman-frekvenciát, amely az egész mérést megzavarná. Továbbá, ha a periódusidő kisebb a relaxációs időállandónál, a spinek nem követik a modulációt.

3. Mérési eredmények és kiértékelésük

A lock-in eljárással mért arány egy komplex szám, melynek valós és képzetes részét a számítógép a mágneses tér függvényében egy adat fájlban tárolta le. Mivel az egyes spektrumoknál az

imaginárius rész jó közelítéssel állandó volt, ezért minden esetben a valós részt ábrázoltuk a mágneses indukciós függvényében. Elméleti megfontolások szerint az abszorpciós spektrum nem Dirac-deltákból, hanem véges szélességű és amplitúdójú Lorentz-görbékéből áll. Egy Lorentz-görbére a következő paraméterezést használtuk:

$$f(x) = \frac{a}{1 + b(x - x_0)^2}, \quad (5)$$

ennek deriváltja az offsetet is figyelembe véve (c):

$$f'(x) = -\frac{2ab(x - x_0)}{(1 + b(x - x_0)^2)^2} + c. \quad (6)$$

Az elnyelt energia meghatározásához szükség volt a görbe alatti terület meghatározására:

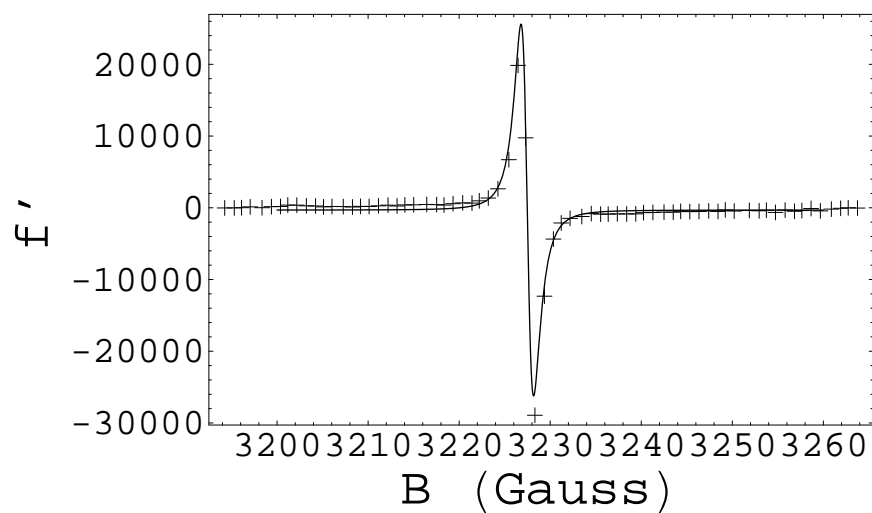
$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = \frac{a\pi}{\sqrt{b}}. \quad (7)$$

3.1. A Mn^{2+} spektruma

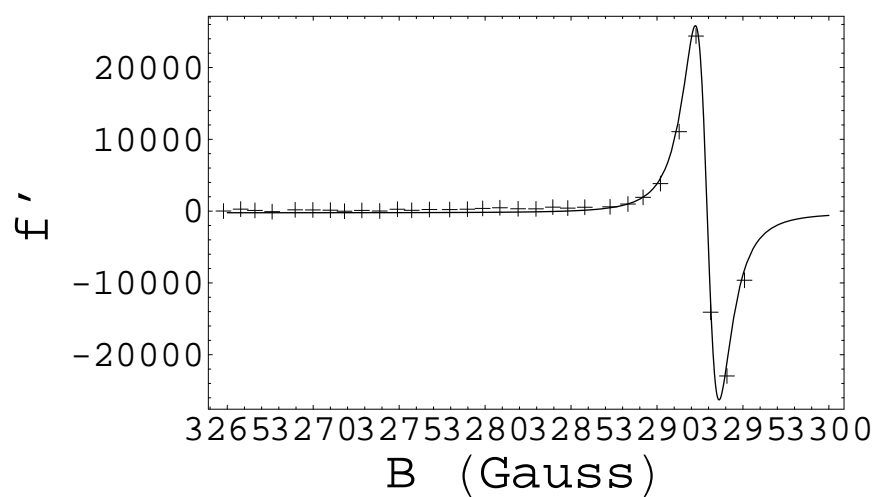
A mangán mintában Mn^{2+} -ionok voltak ZnS-ba ágyazva. A természetben csak a ^{55}Mn izotóp fordul elő, ennek a magspinje $I = 5/2$. Ennek megfelelően 6 darab egyenlő távolságra lévő, egyenlő intenzitású abszorpciós maximumot várunk, ahogy már korábban említettük. Az illesztések eredményei az 1-6. ábrán és az 1. táblázatban láthatók. Ennél a mérésnél végig 2 mV-os méréshatárt, 0 dB-es erősítést és 100 ms-os időállandót használtunk.

m_I	a	b (Gauss $^{-2}$)	x_0 (Gauss)	c	T (10^4 Gauss)
5/2	47789 ± 1088	0.698 ± 0.047	3227.49 ± 0.01	-318 ± 91	21.4 ± 1.1
3/2	47952 ± 1194	0.700 ± 0.038	3292.92 ± 0.01	-232 ± 146	21.50 ± 0.3
1/2	49322 ± 1182	0.747 ± 0.034	3359.90 ± 0.04	21805 ± 81	20.7 ± 1.3
-1/2	49014 ± 1544	0.686 ± 0.041	3427.97 ± 0.01	21336 ± 164	22.4 ± 1.2
-3/2	45332 ± 1243	0.664 ± 0.047	3497.62 ± 0.01	-544 ± 122	21.4 ± 0.9
-5/2	44848 ± 1003	0.818 ± 0.031	3568.62 ± 0.01	-478 ± 95	17.2 ± 0.9

1. táblázat. Az illesztett Lorentz-görbék paraméterei illetve a számított terület.



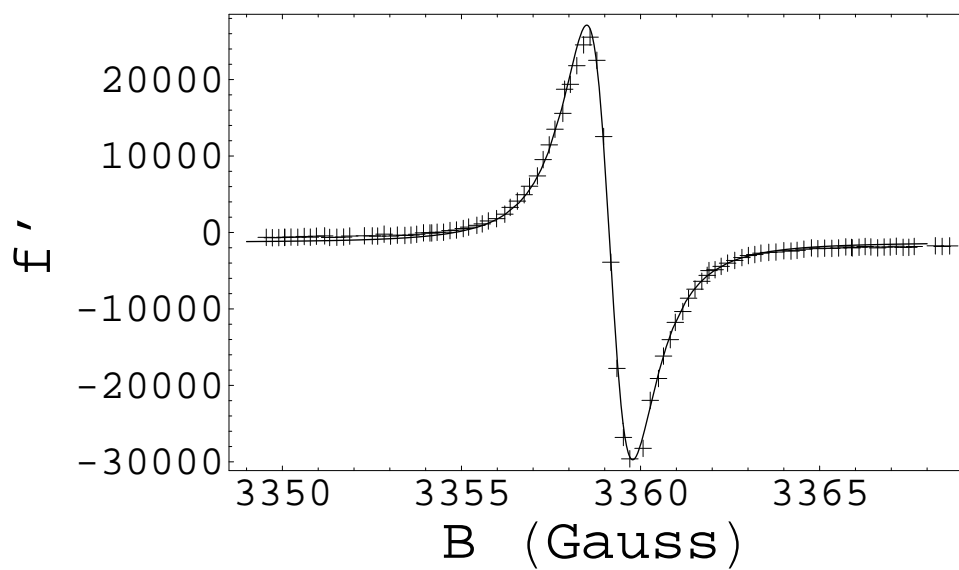
1. ábra. A Mn spektrumának a mag 5/2 mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.



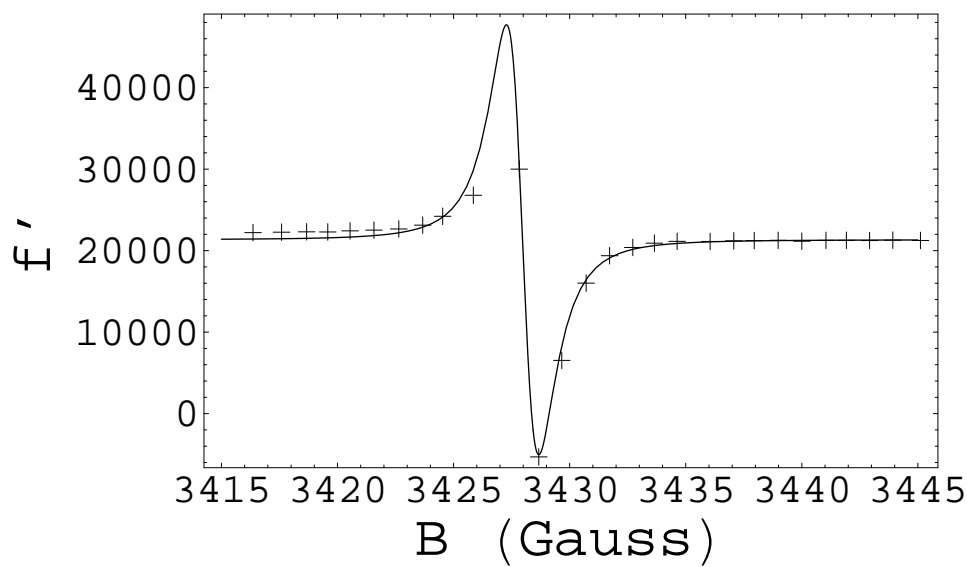
2. ábra. A Mn spektrumának a mag 3/2 mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.

3.2. A Cr^{3+} spektruma

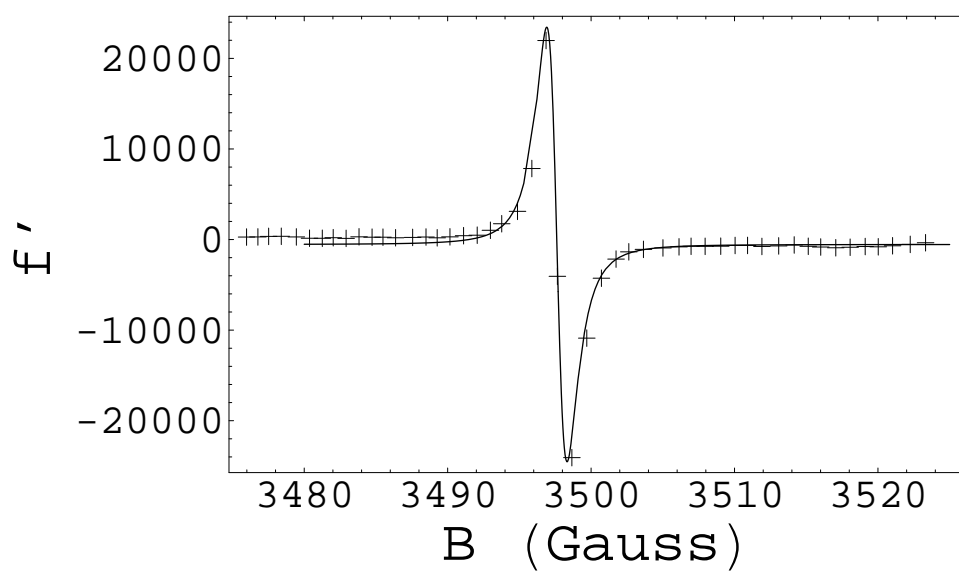
Ennél a mérésnél a méréshatár $200 \mu\text{V}$, az időállandó 100 ms , az erősítés pedig 0 dB volt. Az



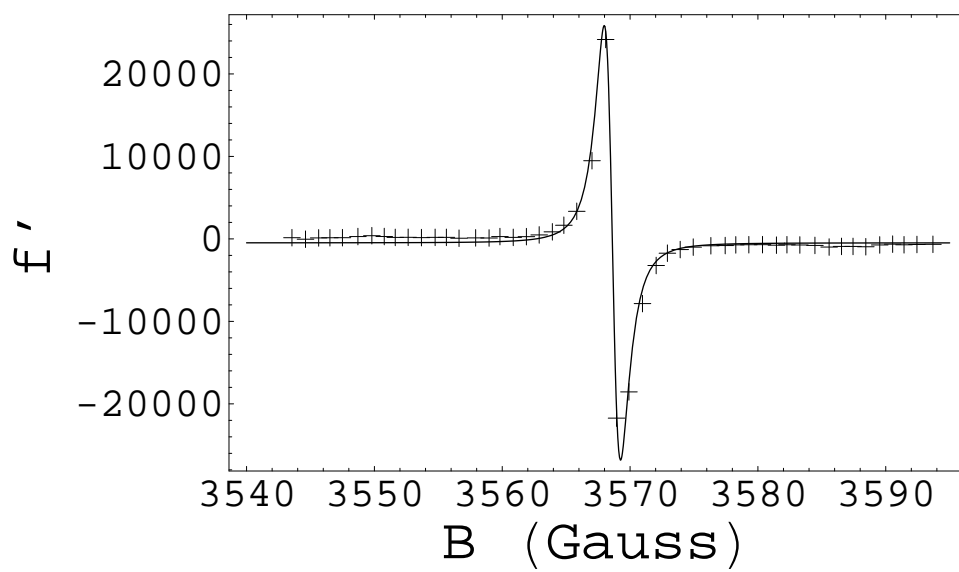
3. ábra. A Mn spektrumának a $m = 1/2$ mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.



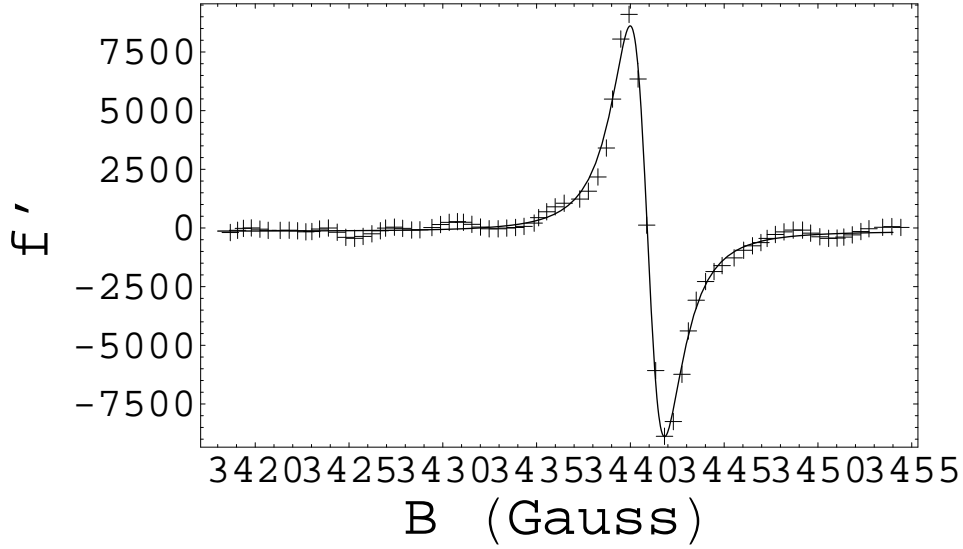
4. ábra. A Mn spektrumának a $m = -1/2$ mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.



5. ábra. A Mn spektrumának a $m = -3/2$ mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.



6. ábra. A Mn spektrumának a $m = -5/2$ mágneses kvantumszámhoz tartozó csúcsa.



7. ábra. A króm spektruma és az illesztett görbe.

illesztés paramétereit:

$$a = 21387 \pm 294 \quad b = 0.397 \pm 0.01 \text{ Gauss}^{-2} \quad x_0 = 3440.91 \pm 0.1 \text{ Gauss} \quad c = -140 \pm 30 \quad (8)$$

3.3. ^{53}Cr hiperfinom kölcsönhatási állandója

A ^{52}Cr izotóp nagy intenzitású csúcsának helyéből meghatározhatjuk a gerjesztő mikrohullámú sugárzás frekvenciáját:

$$\nu = \frac{g\mu_B}{h} B_0 = (9.537 \pm 0.003) \text{ GHz}. \quad (9)$$

Mivel a ^{53}Cr izotóp négy, egyenlő intenzitású csúcsai egymástól $d_0 = (19 \pm 0.089) \text{ Gauss}$ távolságra vannak, így a hiperfinom kölcsönhatási állandó értéke:

$$A_{Cr} = g\mu_B d_0 = (3.30 \pm 0.02) \cdot 10^{-26} J. \quad (10)$$

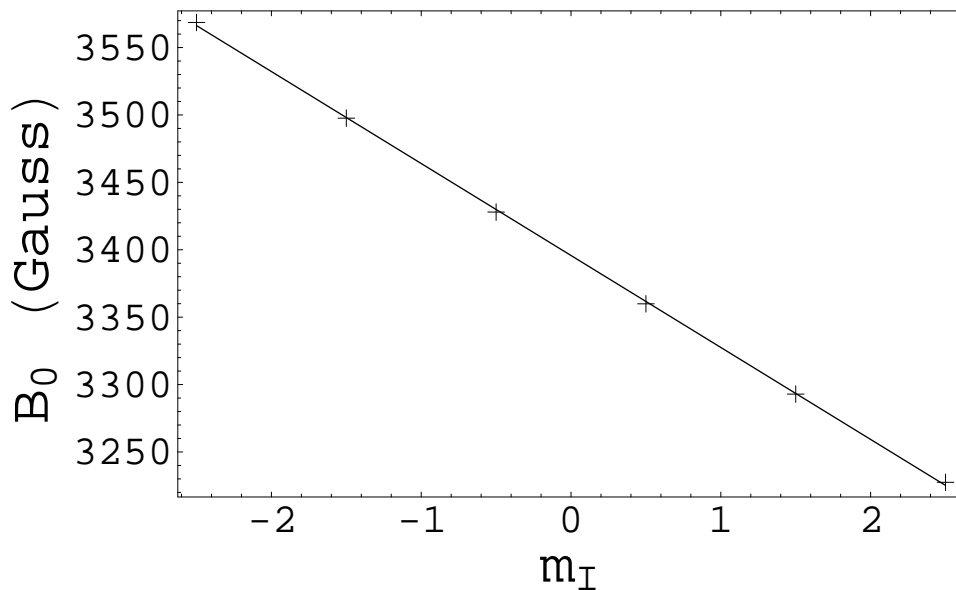
3.4. A Mn^{2+} g-faktora és hiperfinom kölcsönhatási állandója

Ha ábrázoljuk a mangán abszorpciós maximumhelyeit a mag mágneses kvantumszámának függvényében (8. ábra), az adatpontokra illeszkedő egyenes paramétereiből leolvasható a

hiperfinom kölcsönhatási állandó és a g-faktor. Az elméleti részben mondottak szerint:

$$B_0 = -\frac{A}{g\mu_B}m_I + \frac{h\nu}{g\mu_B}. \quad (11)$$

Ezek alapján a mangán g-faktora:



8. ábra. A mangán maximumaira illesztett $B_0 = Km_I + L$ egyenes. $K = -68.2 \pm 0.5\text{G}$, $L = 3395.7 \pm 0.8\text{G}$.

$$g_{Mn} = \frac{h\nu}{K\mu_B} = (2.0055 \pm 0.0014), \quad (12)$$

a hiperfinom kölcsönhatási állandó pedig:

$$A_{Mn} = -Kg_{Mn}\mu_B = (1.267 \pm 0.008) \cdot 10^{-25} J. \quad (13)$$

3.5. A Mn atomok száma

A Mn-atomok számának meghatározásához a függvények alatti területeket kell összehasonlítani, mivel a Cr-atomok száma ismert. Mivel a két mérésorozat között tizedére változtattuk

a méréshatárt, a kapott arányt 10-zel meg kell szorozni. A Cr-atomok által elnyelt energiát a görbe alatti területek összegeként kapjuk, tehát:

$$T_{Cr} = \frac{a\pi}{\sqrt{b}} + 4T_{kicsi} \simeq (11.84 \pm 7.3) \cdot 10^4 \text{Gauss}, \quad (14)$$

ahol felhasználtuk, hogy a kis csúcsok területe 36-od része a nagy csúcs területének. A Mn-atomok esetében (1. táblázat):

$$T_{Mn} = (124.6 \pm 1.3) \cdot 10^4 \text{Gauss} \quad (15)$$

A mangán atomok száma tehát:

$$N_{Mn} = 10 \cdot N_{Cr} \frac{T_{Mn}}{T_{Cr}} = 8.7 \cdot 10^{15}. \quad (16)$$