Ćwiczenie nr 5

ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY

I. Literatura

1. Szczeniowski Sz., *Fizyka doświadczalna, cz.III i V*
2. Herman M.A., Kalestyński A., Widomski L. *Podstawy fizyki dla kandydatów na wyższe uczelnie i studentów*, Wyd. PWN
3. Kittel Ch., Wstęp do fizyki ciała stałego
4. Kohlrausch F., *Fizyka laboratoryjna, t. II*
5. Kaczmarek F.(red.), *II pracownia fizyczna*
6. Purcell E.M., *Elektryczność i magnetyzm*
7. Hennel J.W., *Wstęp do teorii magnetycznego rezonansu jądrowego*
8. Siergiejew M., *Wstęp do kwantowej teorii magnetycznego rezonansu jądrowego*

II. Wymagania do kolokwium

1. Właściwości magnetyczne materii. Moment magnetyczny elektronowy, jądrowy i atomowy. Współczynnik żyromagnetyczny, czynnik *g*. Namagnesowanie, wektor natężenia pola magnetycznego, wektor indukcji magnetycznej, podatność magnetyczna, przenikalność magnetyczna. Diamagnetyki, paramagnetyki. Zależności namagnesowania diamagnetyków i paramagnetyków od indukcji pola magnetycznego i temperatury.
2. Rezonans magnetyczny (elektronowy i jądrowy) (EPR i NMR). Klasyczna teoria (Precesja Larmora. Czasy relaksacji namagnesowania. Równania Blocha). Kwantowa teoria rezonansu magnetycznego.
3. Interpretacja krzywych rezonansowych na podstawie rozwiązania równań Blocha. Część rzeczywista i urojona namagnesowania – dyspersja i absorpcja. Zależność absorpcji rezonansowej od koncentracji centrów paramagnetycznych i czasów relaksacji.
4. Sposoby obserwacji rezonansu magnetycznego (metody fali ciągłej oraz impulsowe). Technika obserwacji rezonansu magnetycznego w zakresach radiofalowym (mostek wysokiej częstości oraz autodyna) i mikrofalowym (spektrometr mikrofalowy).
5. Aparatura obserwacji EPR w zakresie radiofalowym. Zasada działania autodyny. Cewki Helmholtza. Falomierz. Budowa DPPH (DFPH).

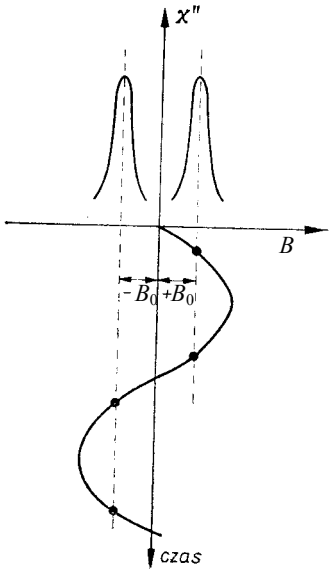
III. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest rejestracja EPR, pomiar współczynnika żyromagnetycznego i szerokości linii EPR w sproszkowanej substancji DFPH (1,1-dwufenylopikrylohydrazyl).

IV. Opis aparatury i badanej substancji

W tym ćwiczeniu zjawisko EPR bada się przy użyciu tzw. autodyny Hopkinsa. Autodyna służy dla generacji radiofalowego pola magnetycznego $B_1\cos(\omega t)$ i rejestracji absorpcji tego pola w substancji paramagnetycznej. Stosunkowo słabe stałe pole magnetyczne B jest wytwarzane przez cewki Helmholtza. Badaną substancję (DFPH) umieszcza się w wąskiej rurce szklanej, którą oplata cewka rezonansowa autodyny. Oś tej cewki jest prostopadła do kierunku linii sił pola magnetycznego cewek Helmholtza. Radiofalowe pole magnetyczne B_1 ma kierunek osi cewki i powinno być zorientowane prostopadle do kierunku pola B cewek Helmholtza.

Aby uzyskać obraz krzywej rezonansowej (sygnał EPR absorpcji) na ekranie oscylografu, zamiast stałego pola magnetycznego B stosuje się zmienne pole magnetyczne, którego amplitudę dobiera się w ten sposób, aby przekraczała mniej więcej dwukrotnie wartość pola rezonansowego B_0. W ciągu jednego okresu otrzymamy wówczas cztery wartości pola rezonansowego, jak to wskazuje rysunek 1. Ponieważ polarność pola magnetycznego nie odgrywa żadnej roli, więc otrzymamy dwa obrazy krzywej rezonansowej, jeden dla pola ujemnego, drugi dla pola dodatniego, przy czym obrazy te powinny być identyczne.



Rys. 1. Sygnał EPR absorpcji na ekranie oscylografu.

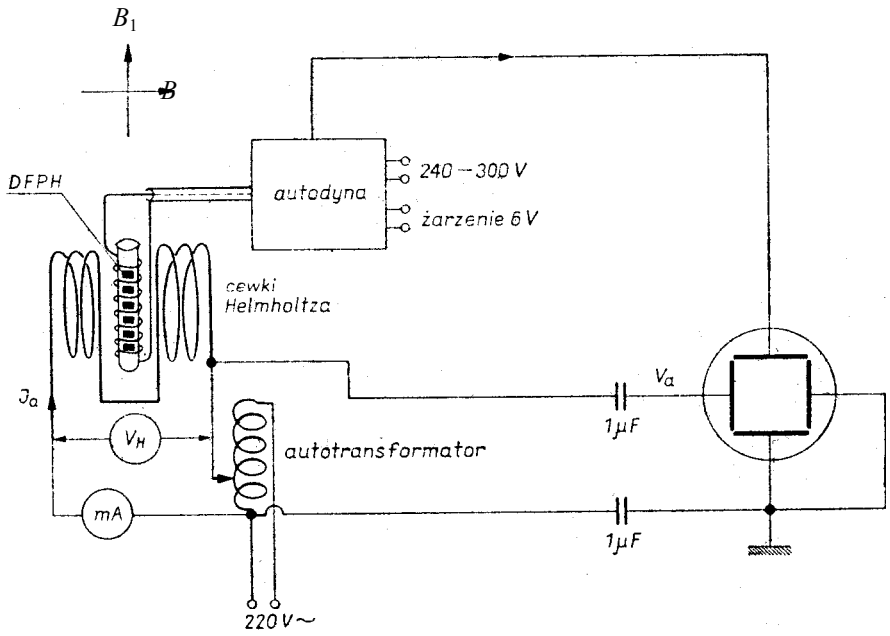
Schemat układu pomiarowego zilustrowany jest na rysunku 2. Generator Hopkinsa pracuje w układzie sprzężenia dodatniego. Wzrost absorpcji paramagnetyka w rezonansie powoduje zmniejszenie amplitudy drgań generatora. Zmiany te obserwowane są po detekcji na ekranie oscylografu w postaci krzywej rezonansowej. Napięcie V_a doprowadzone do płytek pionowych oscylografu jest proporcjonalne do napięcia przyłożonego z autotransformatora do cewek Helmholtza, zatem $V_a = kV_H$.

Z drugiej strony wiemy, że $V_H = ZI$, gdzie Z jest impedancją cewek. Przy ustalonej częstotliwości pola zasilającego (50 Hz), impedancja ta jest wielkością stałą, a więc

$$V_a = kV_H = kZI_a = k'I_a,$$

gdzie k' jest pewną stałą.

Badaną substancją jest DFPH (1,1-dwufenylopikrylohydrazyl). Należy ona do grupy rodników stabilnych. Rodnikiem nazywamy molekułę lub jej część, w której normalne wiązanie chemiczne jest tak zmienione, że w układzie pojawia się nieskompensowany elektron. Linia absorpcyjna ERP w DFPH jest stosunkowo wąska; jej połówkowa szerokość wynosi 0,27 mT. DFPH stosuje się powszechnie w spektroskopii ERP jako substancję wzorcową. Otrzymuje się ją w postaci mono lub polikrystalicznej. Średnia wartość czynnika g (współczynnik rozszczepienia spektroskopowego) dla DFPH wynosi 2,0036 i jest o 0,0013 większa od wartości g dla elektronu swobodnego.



Rys. 2 Połączenie autodyny z oscylografem oraz cewką-sondą, zawierającą badaną substancję.

V. Cechowanie ekranu oscylografu

Cechowanie ekranu oscylografu odbywa się w następujący sposób. Napięcie z autotransformatora doprowadzamy poprzez kondensatory o pojemności około 1 μF do płytek odchylania poziomego oscylografu. Włączamy autotransformator do sieci i skręcamy jego gałkę do zera. Wtedy prąd płynący przez cewki jest w przybliżeniu równy zeru. Zwiększamy powoli natężenie prądu (jego średnią wartość wskazuje nam włączony w obwód amperomierz na prąd zmienny) aż do wartości około 250 do 300 mA. Obserwujemy zwiększenie długości linii poziomej na ekranie oscylografu. Sporządzamy tabelę, w której

przyporządkowujemy każdej wartości X (mierzonej w mm) odpowiednią wartość natężenia prądu (mierzonego w A).

Wartości szczytowe natężenia prądu obliczamy z wartości skutecznych mnożąc je przez $\sqrt{2}$. Wartość natężenia pola cewek Helmholtza przy założeniu, że cewki są identyczne oraz położone w odległości równej promieniowi cewki wynosi

$$H = \frac{0{,}715nI}{r}\left[\frac{A}{m}\right]$$

n jest liczbą zwojów cewki, r – jej promieniem.

Do płytek pionowych przykładamy napięcie zmienne, a więc wychylenie na ekranie oscylografu jest dwukrotnie większe (por. rys. 1). Obliczone z kształtu zarejestrowanego na oscylografie sygnału EPR rezonansowe pole magnetyczne należy zatem podzielić przez dwa. Szerokość linii EPR mierzymy w połowie jej wysokości. Częstotliwość drgań autodyny należy wyznaczyć za pomocą falomierza absorpcyjnego.

Tabela 1. Tabela cechowania ekranu oscylografu

X [mm]								
I^{sk} [A]								
I^{szcz} [A]								
H [A/m]								
B [T]								

VI. Przebieg ćwiczenia

1. Podłączyć cewkę Helmholtza do zacisków wyjściowych autotransformatora. Szeregowo włączamy amperomierz na prąd zmienny. Równolegle do cewki Helmholtza podłączamy dwa przewody, które przekazują poprzez kondensatory napięcie zmienne do płytek odchylających oscyloskopu.
2. Wycechować ekran oscylografu metodą opisaną wyżej (w T).
3. Uruchomić autodynę.
4. Umieścić cewkę-sondę autodyny (wypełnioną sproszkowaną substancją DFPH) w polu magnetycznym cewek Helmholtza. Wyjście autodyny podłączamy za pomocą kabla ekranowanego płytek odchylania pionowego oscyloskopu. Na ekranie oscyloskopu powinien pojawić się sygnał EPR. Mierzymy odległość (w mm) między liniami EPR i szerokość linii EPR w połowie jej wysokości.
5. Wyznaczyć częstotliwość drgań autodyny (częstotliwość radiofalowego pola magnetycznego) za pomocą falomierza absorpcyjnego.

VII. Opracowanie wyników pomiarów

1. Na podstawie pomiarów odległości między liniami EPR i szerokości linii EPR z wykresu zależności B od X, otrzymanej przy cechowaniu ekranu oscylografu, wyznaczamy rezonansowe pole magnetyczne B_0 (w T) i szerokość linii EPR (w T).
2. Obliczyć współczynnik żyromagnetyczny i czynnik g.
3. Z szerokości linii EPR oszacować czasy relaksacji (dla DFPH $T_1 = T_2$).
4. Porównać otrzymane wartości z danymi z literatury.
5. Oszacować wartości błędów poszczególnych pomiarów i obliczyć błąd wyznaczonego współczynnika żyromagnetycznego.

VII. Sprawozdanie musi zawierać

1. Krótki teoretyczny opis podstawowych pojęć i zjawiska rezonansu magnetycznego
2. Opis metody pomiarowej oraz aparatury
3. Tabela i wykres wyników pomiarowych
4. Wnioski
5. Spis wykorzystanej literatury