1.2 ELEKTRONIN SPIN-RESONANSSI

1.2.1 Johdanto

Tässä laboratoriotyössä tutustutaan elektronin spin-resonanssiin ja sen pohjana olevaan Zeemanin ilmiöön, joka kuvaa magneettisen dipolimomentin ja magneettikentän vuorovaikutusta. Elektronilla on pysyvä magneettinen dipolimomentti, joka johtuu kvanttimekaanisista ilmiöistä. Zeemanin ilmiöön perustuu myös esimerkiksi NMR (ytimen magneettinen resonanssi) ja sen sovellus magneettikuvaus. Elektronin spin-resonanssia käytetään lukuisissa eri tieteen aloissa erilaisissa tutkimuksissa kuten aineen rakenteen, kemiallisissa reaktioissa vapaiden radikaalien muodostumisen ja kiderakenteen virheiden tutkimiseen. Työssä tutkitaan elektronin spin-liikemäärämomentista aiheutuvaa magneettista dipolimomenttia.

1.2.2 Elektroni magneettikentässä

Ulkoisessa magneettikentässä olevan hiukkasen magneettisen dipolimomentin ja magneettikentän välinen vuorovaikutusenergia saadaan seuraavasti

$$E_M = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}, \tag{1}$$

missä $\boldsymbol{\mu}$ on magneettinen dipolimomentti ja $\boldsymbol{B}$ on magneettivuon tiheys. Atomissa kiinni olevien elektronien tapauksessa magneettinen dipolimomentti saadaan vektorisummana

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{orb} + \boldsymbol{\mu}_{spin}. \tag{2}$$

Näistä komponenteista ensimmäinen aiheutuu elektronin pyörimisliikkeestä atomin ympäri, jota kuvataan kvanttiluvulla l ja siihen liittyvällä liikemäärämomentilla $\boldsymbol{l}$. Jälkimmäinen komponentti aiheutuu elektronin spinistä, jota kuvaa kvanttiluku s ja liikemäärämomentti $\boldsymbol{s}$. Komponentit saadaan laskettua seuraavasti

$$\boldsymbol{\mu}_{orb} = -e/(2m)\boldsymbol{l} \text{ ja} \tag{3a}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{spin} = -g_e e/(2m)\boldsymbol{s}, \tag{3b}$$

missä g_e on elektronin spin g-tekijä, e on elektronin varaus, m on elektronin massa.

Hiukkasen tai ytimen g-tekijä yhdistää havaitun magneettisen dipolimomentin sen liikemäärämomentin kvanttilukuun. Elektronin g-tekijä on klassisesti 2, mutta kvanttisähkömekaniikan ilmiöiden takia sen mitattu arvo on 2,002 319 304 362 2 ± $15 \cdot 10^{-13}$. Elektronin g-tekijä onkin yksi kaikkein tarkimmin mitatuista arvoista fysiikassa.

Atomin elektronien energiatilat, sekä $\boldsymbol{s}$ ja $\boldsymbol{l}$ ovat kvantittuneita, ja sen takia elektronin siirtyessä tilasta toiseen energiaa voidaan luovuttaa tai vastaanottaa vain tietyn suuruisina kvantteina. Ilman ulkoista magneettikenttää usealla eri kvanttimekaanisella tilalla on sama energia, mutta magneettikentän vuorovaikutusenergia saa aikaan energiatilojen jakautumisen. Tätä jakautumista kutsutaan Zeemanin ilmiöksi. Ilmiö voidaan havaita sekä atomin ytimessä että sen elektronitasoilla.

Vuorovaikutukset eri magneettisten dipolimomenttien välillä ovat myös mahdollisia, mutta voimakkuudeltaan hyvin heikkoja.

1.2.3 Elektronin spin-resonanssi

Elektronin spin-resonanssin aikaan saamiseksi pitää tutkittavassa aineessa olla vähintään yksi pariton elektroni molekyyliä kohden. Opetustilanteessa tehtävän mittauksen kannalta on tärkeää päästä mahdollisimman ideaaliseen tilanteeseen, jolloin parittomia elektroneja ei ole enempää kuin yksi molekyyliä kohden. Tämän lisäksi myös orbitaali-liikemäärämomentin on oltava nolla, jolloin magneettinen dipolimomentti aiheutuu pelkästään spin-liikemäärämomentista. Mittauksessa käytettävässä aineessa, DPPH (Diphenyl-Picryl-Hydrazyl), nämä ideaaliset ehdot toteutuvat.

Tässä tilanteessa magneettinen dipolimomentti aiheutuu suoraan yhtälön 3b mukaisesti, joten vuorovaikutusenergia saadaan sijoittamalla se yhtälöön 1

$$E_M = g_e e/(2m)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}. \tag{4}$$

Käytetään Bohrin magnetonia helpottamaan merkintöjä

$$\mu_B = e\hbar/(2m_e), \tag{5}$$

jossa $\hbar$ on redusoitu Planckin vakio. Sijoittamalla tämä yhtälöön 3 saadaan

$$E_M = g_e\mu_B\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar. \tag{6}$$

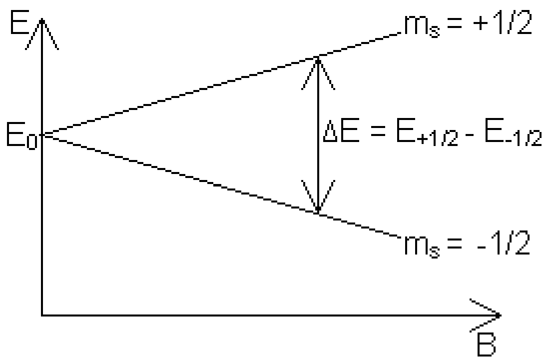
Kvanttimekaanisesti vektorien $\boldsymbol{B}$ ja $\boldsymbol{S}$ suunnat toistensa suhteen ovat rajattuja. Elektronin tapauksessa $\boldsymbol{S}$:n suuruus on $\hbar m_s$, jossa elektronin spin-luku m_s voi saada arvot +½ ja -½. Elektronin ollessa joko magneettikentän suuntainen tai sille vastakkainen, saadaan kaavasta 6 skalaarinen seuraavasti

$$E_M = g_e\mu_B B m_s. \tag{7}$$

Sijoittamalla kaavaan 7 m_s:n arvot, saadaan jakautuneiden energiatilojen energioiksi $E = \pm E_M = \pm\frac{1}{2}g_e\mu_B B$. Näiden tilojen välinen energiaerotus on siten

$$\Delta E = g_e\mu_B B. \tag{8}$$

Ilmiötä havainnollistaa kuva 1.



Kuva 1. Elektronin energiatilan jakautuminen magneettikentässä.

Pariton elektroni voi liikkua näiden kahden energiatilan välillä absorboimalla tai emittoimalla sähkömagneettista säteilyä energialla

$$\Delta E = h\nu, \tag{9}$$

missä h on Planckin vakio ja ν on säteilyn taajuus. Yhdistämällä yhtälöt 8 ja 9, saadaan

$$h\nu = g_e\mu_B B_0. \tag{10}$$

Tästä nähdään, että riippuvuus taajuuden ja magneettivuon tiheyden välillä on lineaarinen kuten kuvassa 1 on esitetty.

Kaava 10 koskee yksittäistä molekyyliä, mutta käytännössä sitä ei voida tutkia vaan on kyse makroskooppisesta määrästä ainetta, jolloin energiatilojen miehitys vaihtelee. Käyttämällä hyödyksi Maxwell-Boltzmann jakaumaa, saadaan eri energiatiloilla olevien elektronien suhteeksi

$$n_{ylempi}/n_{alempi} = e^{-h\nu/(kT)}, \tag{11}$$

jossa k on Boltzmannin vakio ja T on absoluuttinen lämpötila. Huoneenlämpötilassa tämä antaa 50 MHz:n taajuudelle, $n_{ylempi}/n_{alempi} \approx 0{,}999998$. Ylemmällä energiatilalla on siis marginaalisesti vähemmän elektroneja. Tämä on tärkeää, sillä muutosta olisi mahdotonta havaita jos molemmilla energiatiloilla olisi sama määrä elektroneja. Eroa saa suuremmaksi laskemalla lämpötilaa ja käyttämällä suurempaa taajuutta, jolloin tarkkuus parantuu.

1.2.4 Mittausmenetelmät

Yhtälö 10 mahdollistaa periaatteessa minkä tahansa taajuuden ja magneettikentän yhdistelmän käytön mittaukseen. Kuitenkin yhtälön 11 perusteella taajuuden kasvaessa saadaan suurempi ero eri energiatilojen miehitykselle. Tämä mahdollistaa paremman tarkkuuden ja siksi suurempien taajuuksien käyttämiseen pyritään. Ongelmaksi muodostuu kuitenkin tarvittavan magneettikentän luominen. Tässä mittauksessa käytetyt taajuudet ovat luokkaa 10 – 100 MHz.

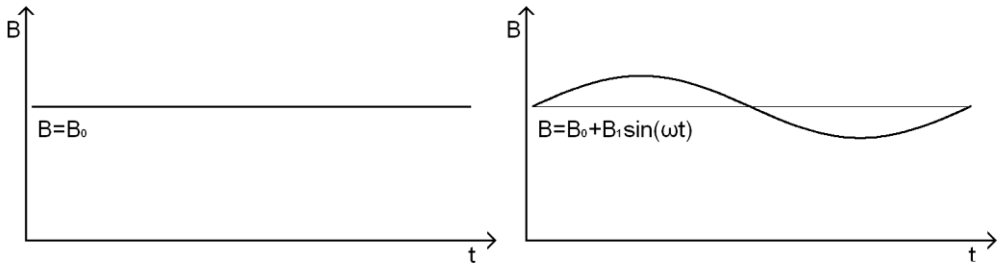
Magneettikenttä luodaan Helmholtzin kelojen avulla. Helmholtzin keloiksi kutsutaan kahta samanlaista pyöreää kelaa, joissa virta kulkee samaan suuntaan, asetettuna saman akselin suuntaisesti kelojen säteen etäisyydelle toisistaan. Näin saadaan luotua pienelle alueelle hyvin homogeeninen kenttä mittausta varten. Kentän suuruus kelojen akselin keskipisteessä saadaan laskettua seuraavasti

$$B = \frac{n\mu_0 I r^2}{2(r^2+x^2)^{3/2}} + \frac{n\mu_0 I r^2}{2(r^2+(r-x)^2)^{3/2}} \tag{12}$$

missä μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti, n on yhden kelan kierrosten lukumäärä, I on kelojen läpi kulkeva virta, r on kelojen säde ja x on etäisyys toisesta kelasta ($x \in [0, r]$).

Tässä työssä syötetään pienellä sondikelalla radiotaajuuksista signaalia tutkittavaan aineeseen ja etsitään tätä taajuutta vastaava yhtälön 10 mukainen magneettivuontiheyden arvo. Mittaus toistetaan useilla eri taajuuden arvoilla. Mitattujen taajuuksien ja vastaavien virtojen avulla määritetään elektronin g-tekijä.

Oikean taajuus-magneettivuontiheys parin löytäminen olisi varsin hidasta, mutta sitä voidaan helpottaa pienellä vaihtovirralla. Tämän avulla magneettikentän arvo vaihtelee tietyn alueen sisällä, jolloin vakiovirtaa säätämällä riittää että saadaan vaihtelualueen sisälle oikea magneettikentän arvo. Kuvassa 2 havainnollistetaan vakiovirtaan lisätyn vaihtovirran aiheuttamaa magneettikenttää.



Kuva 2. Vasemmalla on vakiovirran aiheuttama magneettikenttä ajan funktiona ja oikealla on saman vakiovirran ja siihen lisätyn vaihtovirran aiheuttama magneettikenttä.