

8. Elektronspin rezonancia

Kürti Jenő

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. A mágneses rezonancia alapjai	3
2.1. Egyszerű kvantummechanikai kép	3
2.2. Energiaabszorpció, a relaxációk szerepe	5
3. Az ESR-spektrum néhány fontos jellemzője	8
3.1. A g-faktor	8
3.2. A hiperfinom kölcsönhatás	10
4. A mérőberendezés	14
5. Gyakorló kérdések	15
6. Mérési feladatok	17
7. Ajánlott irodalom	17

1. Bevezetés

Az elektronspin rezonancia – ESR (más elterjedt elnevezéssel elektron paramágneses rezonancia – EPR) egy olyan spektroszkópai módszer, amellyel az elektronok energiaszintjeinek mágneses mezőben való felhasadása vizsgálható. Az alapjelenség: sztatikus mágneses tér hatására kialakuló Zeeman-elnívók között hozunk létre átmeneteket, megfelelő frekvenciájú elektromágneses hullám segítségével. Ehhez a sztatikus mágneses tér nagyságának és az időben oszcilláló mágneses tér frekvenciájának egymással meghatározott viszonyban (rezonanciában) kell lenniük.

Az ESR-rel sok közös vonást mutat az NMR (nuclear magnetic resonance), csak ott atommagokon történik a mágneses rezonancia megvalósítása. Az ESR, illetve NMR kísérleti technikájában ugyanakkor jelentős különbségek vannak, alapvetően amiatt, mert az atommagok mágneses momentuma jóval kisebb az elektronénál. Amíg egy tipikus NMR készülékben az oszcilláló elektromágneses tér frekvenciája néhány száz MHz, és a hozzá tartozó sztatikus mágneses tér nagyságrendileg 10 T, addig egy tipikus ESR készülékben a vizsgált mintát néhány tized T sztatikus térrel „előfeszítve” az átmeneteket ≈ 10 GHz frekvenciájú ($\lambda \approx$ néhány cm) mikrohullámok idézik elő. Ma már léteznek több T teres, a mikrohullámú illetve távoli infravörös tartomány határán dolgozó ESR berendezések is.

Szemben az NMR-rel, ahol ma már szinte kizárólag impulzus üzemű (Fourier-transzformációs) készülékekkel dolgoznak, az ESR spektrométerek zöme (a labormérésben használt is ilyen) folytonos üzemű (CW). Éppen ezért ebben a jegyzetben csak a mágneses rezonancia *spektroszkópai* vonatkozásait érintjük, a jelenség dinamikai aspektusaival nem foglalkozunk.

Az ESR nem analitikai módszer, tehát szemben az NMR-rel — kivételes esetektől eltekintve — nem alkalmas ismeretlen anyag azonosítására. Az ESR spektrumból nyerhető információk (a vonal(ak) helye, alakja, szélessége, intenzitása, több vonal esetén azok távolsága) segítségével következtethetünk a jelet adó atom vagy molekula lokális környezetére, illetve annak — hőmérsékletváltozás, megvilágítás, kémiai reakció stb. miatt bekövetkező — egészen finom változásaira.

Az ESR-rel leggyakrabban vizsgált anyagok: átmeneti fémek komplexei, szerves szabad gyökök, tripllett állapotú molekulák, szennyezőatomok félvezetőkben, színcentrumok ionkristályokban, vezetési elektronok fémekben, ill. félvezetőkben. Külön megemlítenődő, hogy biológiai mintákról — beépített spinjelzők segítségével — más módszerrel nem elérhető információk nyerhetők az ESR segítségével.

Ez a mérés bevezetést nyújt az ESR-spektroszkópiába. Először a mágneses rezonancia alapjaival foglalkozunk, majd — az elvégzendő mérésekhez kapcsolódóan — a g-faktorra valamint a hiperfinom kölcsönhatásra vonatkozó legfontosabb ismereteket tárgyaljuk. A mérőberendezéssel csak nagy vonalakban foglalkozunk, részletesebb információk a mérés helyén kaphatók.

2. A mágneses rezonancia alapjai

A mágneses rezonancia alapjai (fél)klasszikus, illetve fenomenologikus szinten is megérthetőek (Larmor-precesszió, Bloch-egyenletek ...). Ennek azonban csak akkor lenne előnye, ha a jelenség dinamikai aspektusaival is foglalkoznánk (impulzusszerű gerjesztés, spin-echo kísérletek ...), ugyanis ezek korrekt kvantummechanikai tárgyalása meglehetősen bonyolult. Ezzel szemben, az energiaszintek feltérképezése — tipikusan ez történik egy folytonos üzemű ESR-spektrométerrel való méréskor — sokkal egyszerűbben kezelhető kvantummechanikailag, ezért ebben a jegyzetben csak az utóbbival foglalkozunk, az előbbit illetően az irodalomjegyzékre utalunk.

2.1. Egyszerű kvantummechanikai kép

Tekintsünk egy mikroszkopikus objektumot, amelynek $\vec{\mu}$ mágneses és $\vec{J}(= \hbar\vec{j})$ impulzusmomentuma egyaránt van, s köztük a következő a kapcsolat:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{J}. \quad (1)$$

A γ giromágneses tényező helyett szokás a dimenziótlan és egységnyi nagyságrendű g -faktort bevezetni, ami a természetes egységeikben mért momentumok közötti arányossági tényező. Az impulzusnyomaték természetes egysége \hbar , az elektron mágneses nyomatékáé pedig $\mu_B = e\hbar/2m_e \approx 9,2740 \cdot 10^{-24}$ joule/tesla, az ún. Bohr-magneton. Ezzel

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{j}, \quad (2)$$

ahol a negatív előjel az elektron negatív töltése miatt van.

Tekintsük a legegyszerűbb esetet, amikor külső mágneses tér nélkül a rendszer energiája nem függ az impulzusnyomaték orientációjától. A kiszemelt energiaszint ekkor —mágneses tér hiányában— $(2j + 1)$ -szeresen degenerált. \vec{B} külső mágneses mezővel való kölcsönhatást a

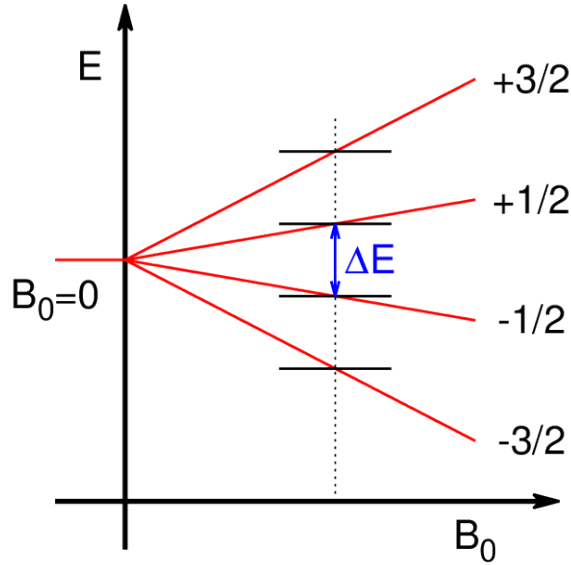
$$K_Z = -\vec{\mu}\vec{B} = -\gamma\vec{J}\vec{B} = g\mu_B\vec{j}\vec{B} \quad (3)$$

Hamilton-operátor adja meg (Zeeman-kölcsönhatás, lásd az A. függelékét). Itt \vec{B} akár sztatikus, akár időtől függő lehet.

A mágneses rezonancia esetében kétféle külső mágneses teret alkalmazunk: egy \vec{B}_0 sztatikus teret, amely az eredetileg elfajult energianívókat fölhasítja, és egy $\vec{B}_1 \sin(2\pi\nu t)$ időben oszcilláló teret, amellyel átmeneteket hozhatunk létre a \vec{B}_0 által fölhasított energiaszintek között.

Ha \vec{B}_0 irányát választjuk z -tengelynek, akkor K_Z sajátértékei az $m = j_z$ mágneses kvantumszámmal egyszerűen kifejezhetők:

$$E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m \quad (m = -j, -j + 1, \dots, j). \quad (4)$$



1. ábra. Zeeman-felhasadás $j = 3/2$ esetén.

Példaképpen az 1. ábra $j = 3/2$ esetére mutatja a Zeeman-felhasadást.

Jól ismert, hogy egy időben harmonikusan változó perturbáció, így az oszcilláló mágneses térrel való $g\mu_B\vec{B}_1\sin(2\pi\nu t)$ kölcsönhatás is csak akkor idézhet elő átmenetet két energiaszint között, ha teljesül a $h\nu = \Delta E$ feltétel, ahol ΔE a két szint energiakülönbsége. Az időfüggő perturbációszámítás alapképlete szerint az $|m\rangle \rightarrow |m'\rangle$ átmenet időegység alatti valószínűsége

$$P_{mm'} = 2\pi/\hbar \cdot |\langle m'|g\mu_B\vec{B}_1|m\rangle|^2. \quad (5)$$

Ismerve j_x , j_y és j_z operátorok hatását j_z sajátállapotaira, azonnal adódik, hogy \vec{B}_1 -nek csupán \vec{B}_0 -ra merőleges komponense idézhet elő átmenetet, még hozzá csak akkor, ha teljesül a $\Delta m \equiv m' - m = \pm 1$ kiválasztási szabály. Mivel bármely szomszédos nívó közötti különbség $g\mu_B B_0$, ezért ezt az energia-megmaradást kifejező $h\nu = \Delta E$ összefüggésbe írva kapjuk a

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad (6)$$

rezonancia-feltételt.

A leírtakhoz néhány megjegyzés kívánkozik:

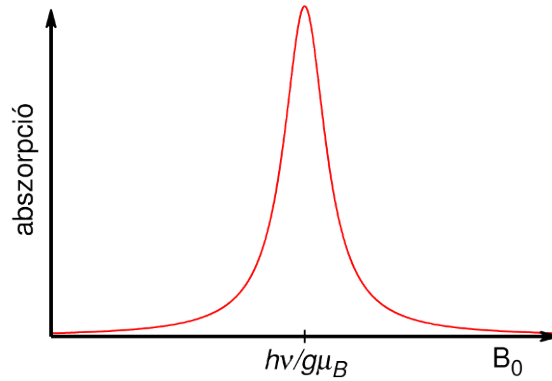
- Az (1) összefüggés teljesülését az alnívók olyan csoportjára szorítkozva, melyek csak az m kvantumszámban különböznek egymástól, a Wigner–Eckart-tétel garantálja. Különböző alnívó-rendszerre γ , és így g értéke más és más lehet, példa erre az izolált atomok Landé-féle g -faktora (lásd A. függelék).

- Kondenzált anyagoknál, a pályamomentum-befagyás jelensége (lásd később) miatt a domináns járulékot az elektronspin adja, innen ered a módszer elnevezése (ESR) is.
- $S > 1/2$ eredő spin esetén tipikusan (pl. átmeneti fémekre vagy triplétt gerjesztett állapotú molekulákra) az anizotrop környezet, ill. a spin-spin kölcsönhatás miatt mágneses tér nélkül sincs teljes degeneráció (nullterű fölhasadás). Az alnívók egy olyan csoportja, amelyeknek nulla mágneses térbeli energiakülönbsége nem haladja meg a mágneses tér bekapcsolásakor létrejövő Zeeman-felhasadás nagyságrendjét, ilyenkor is kezelhető egy $-S$ -ben nemlineáris tagokat is tartalmazó – ún. effektív spin Hamilton-operátor segítségével, ahol $2S_{eff} + 1$ egyenlő a figyelembe vett nívók számával.
- Páratlan számú elektront tartalmazó atom vagy molekula energiaszintjeinek degenerációját csak mágneses tér tudja megszüntetni (Kramers-tétel). Nulla mágneses térben minden nívó legalább kétszeresen degenerált (Kramers-dublett), ahol a két állapot egymásból időtükrözéssel nyerhető. Az ilyen, tehát kompenzálatlan spinű elektront tartalmazó, rendszer mindig vizsgálható ESR-rel.
- Sugárzáselméleti nyelven a rezonancia-feltétel teljesülése megfelel egy $h\nu$ energiájú, \hbar perdületű részecske (foton) elnyelésének vagy kibocsátásának.
- Az (6) rezonancia-feltétel csupán B_0 és ν arányát szabja meg, s nem az abszolút nagyságukat. A gyakorlatban érdemes minél nagyobb B_0 sztatikus mágneses térben dolgozni. Milyen előnyei vannak ennek? B_0 értéke tipikusan néhány tized tesla — ehhez $\nu \approx 10$ GHz mikrohullámú frekvencia tartozik.

2.2. Energiaabszorpció, a relaxációk szerepe

Az ESR-mérés során rögzített ν mikrohullámú frekvencia mellett változtatjuk a sztatikus mágneses tér B_0 nagyságát. Ha teljesül az (6) rezonancia-feltétel, a minta energiát nyel el a mikrohullámú térből, s ezt detektáljuk. Az energiaszintek véges élettartama miatt — a Heisenberg-féle határozatlansági relációnak megfelelően — a spektrumvonalak az ESR-nél sem Dirac-delta keskenységűek, hanem véges félértékszélességűek van (2. ábra).

Most nézzük meg kicsit részletesebben, hogyan jön létre az energiaabszorpció! Az egyszerűség kedvéért tekintsünk N darab $S = 1/2$ spinű elektront! A mélyebb energiájú Zeeman-alnívó betöltöttsége legyen N_1 , a magasabb energiájúé N_2 , természetesen $N = N_1 + N_2$. (5)-ből azonnal látható, hogy az oszcilláló tér egy kiszemelt spin kétféle beállása között egyforma P valószínűséggel hoz létre átmenetet mindkét irányban. Az egyik esetben energiafelvétel (abszorpció), a másik esetben energialeadás (indukált emisszió)



2. ábra. ESR abszorpciós-görbe.

történik. A mikrohullámú térből való időegység alatti nettó energiafelvételt a szintek populációja határozza meg:

$$\frac{dE}{dt} = (N_1 - N_2) \cdot P \cdot h\nu. \quad (7)$$

Termikus egyensúlyban a nívók betöltöttségének aránya a Boltzmann-eloszlás szerint:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{g\mu_B B_0}{kT}}. \quad (8)$$

Szobahőmérsékleten $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$ J, míg a Zeeman-alsónívók energiakülönbsége még 1T nagyságú térben is ennél nagyságrendekkel kisebb: $g\mu_B B_0 \approx 10^{-23}$ J. Ekkor az exponenciális függvényt sorbafejtve kapjuk, hogy a betöltöttség különbsége, n , arányos lesz a spinek összes számával:

$$n \equiv N_1 - N_2 \equiv \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \cdot N \equiv \frac{\frac{N_1}{N_2} - 1}{\frac{N_1}{N_2} + 1} \cdot N \cong \frac{g\mu_B B_0}{2kT} \cdot N. \quad (9)$$

Az elnyelt energia, vagyis az ESR-jel intenzitása (az abszorpciós görbe alatti terület) mérésével tehát – megfelelő kalibrációval – meghatározható a mintában levő kompenzálatlan spinű elektronok száma. Más szóval, az ESR-jelet adó komponens mágneses szuszeptibilitása tisztán megmérhető, szemben a sztatikus szuszeptibilitás-méréssel, ahol ezt nem lehet elválasztani egyéb tényezőktől, pl. a diamágneses járuléktól.

Az eddig leírtak azonban csak akkor igazak, ha elhanyagolható a mikrohullámú tér hatása a populációkra. Valójában a rezonancia-frekvenciával oszcilláló perturbáció kitéríti a rendszert termikus egyensúlyából, egészen pontosan – az abszorpciós és az indukált emissziós folyamatok egyforma valószínűsége miatt – önmagában kiegyenlítené a betöltöttségeket. Ugyanakkor viszont a mikrohullámú teret megszüntetve, különböző

mikroszkopikus folyamatok következtében a spinrendszer visszatér (relaxál) a termikus egyensúlyi állapotába. Az egyensúlyhoz közelítést többnyire kielégítően le lehet írni egy T_1 relaxációs idővel jellemezhető exponenciális időfüggéssel. A végeredményt az említett két folyamat egyidejű versengése szabja meg. A betöltöttség különbségének időbeli változását az alábbi egyenlet adja meg (miért?):

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{n - n_0}{T_1}. \quad (10)$$

Itt n_0 a termikus egyensúlynak megfelelő, Boltzmann-eloszlásból származtatható érték. Az (10) egyenlet stacionárius megoldása:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1}. \quad (11)$$

Ezekből az összefüggésekből leolvasható, hogy kis besugárzó teljesítményekre, amíg $2PT_1 \ll 1$, a spinrendszer termikus egyensúlyban marad. Ilyenkor a mikrohullámú térből folyamatosan abszorbeált energiát a spinek a gyors relaxációjuk révén azonnal tovább tudják adni környezetüknek, a fölvelt energia végső soron a minta „melegítésére” fordítódik. (7)-ből és (5)-ből láthatóan az ESR-jel intenzitása ilyenkor arányos B_1^2 -tel, vagyis a mikrohullámú besugárzás teljesítményével. Nagy mikrohullámú teljesítmény esetén a spinrendszer nem tud elég gyorsan megszabadulni a bepumpált energiától, a szintek betöltöttsége kiegyenlítődik. Ezt hívják telítésnek.

Az itt leírtakkal kapcsolatban ismét néhány megjegyzés:

- Relaxációhoz vezet minden olyan folyamat, amelyben az elektronspint időben fluktuáló kölcsönhatás (spin-pálya, spin-spin ...) éri.
- A spinrendszer termikus egyensúlyhoz közelítését kétféle relaxációs idővel szokás jellemezni. Az említett T_1 relaxációs időben a környezettel való kölcsönhatás játszik szerepet, ezért azt spin-rács relaxációs időnek nevezik. Mivel ilyenkor változik a betöltöttségek különbsége, tehát a \vec{B}_0 irányú eredő mágnesezettség, T_1 -et longitudinális relaxációs időnek is szokás hívni. Ha a rezonancia-feltétel teljesül, a mágnesezettségnek lesz \vec{B}_0 -ra merőleges komponense is. A termikus egyensúlyba kerüléshez ennek is el kell tűnnie, ehhez viszont a spinrendszernek nem kell energiát cserélnie a környezetével, elegendő az egyes spinek egymás közötti kölcsönhatása. Ez a folyamat egy T_2 ún. spin-spin vagy transzverzális relaxációs idővel írható le. T_2 , illetve T_1 tehát a spinrendszer önmagával, illetve környezetével való termikus egyensúlyba kerülésének karakterisztikus időállandója.
- Ha az ESR-jel szélessége tisztán a nívók véges élettartamából származik, homogén kiszélesedésről beszélünk. Mivel $T_2 \leq T_1$ sőt tipikusan $T_2 \ll T_1$, ezért a homogén ESR-jel szélessége T_2^{-1} -nel arányos. Előfordul, hogy egyes spinek nem pontosan

ugyanazt a lokális mágneses teret érzik, és ez az ESR-jel inhomogén kiszélesedéséhez vezet. Ennek legegyszerűbb oka, ha a mintában lévő spinek dipólus tereinek eredője – ami hozzáadódik a \vec{B}_0 külső térhez – a minta belsejében a hely szerint szórást mutat.

- Az ESR-spektrum ν -függése (s így értelemszerűen \vec{B}_0 -függése is) ugyanaz, mint ha egy impulzusszerű gerjesztés után a spinrendszert magára hagynánk és vennénk az időbeli válasz Fourier-transzformáltját. A tisztán exponenciális relaxációs folyamatnak ezért a folytonos spektrumban egy Lorentz-görbe felel meg. Ha az inhomogén kiszélesedés dominál, az ESR-jel Gauss-görbe alakú.
- Nem ekvivalens, de egymással kölcsönható spinrendszerek (pl. elektronok és magok) esetén az egyik komponens telítése a másik komponens populációját, s ezáltal mágneses rezonancia jelének intenzitását is megváltoztatja. Ezen alapulnak a különféle kettős rezonancia módszerek.

3. Az ESR-spektrum néhány fontos jellemzője

Az ESR-spektrum paraméterei sok tényezőtől függenek. Ebben a pontban két fontos kérdéssel foglalkozunk röviden: mitől függ az ESR-jel helyét megszabó g -faktor, valamint hogyan befolyásolja az ESR-spektrumot az elektronspinek és magspinek közötti hiperfinom kölcsönhatás.

3.1. A g -faktor

Az elektron impulzusmomentumának és ezzel együtt mágneses momentumának két forrása van: egyrészt a térbeli mozgásából származó pályamomentuma (\vec{L}), másrészt az „elvezetetlen” saját, belső momentuma, a spin (\vec{S}). Mint ismeretes, lényegében arról van szó, hogy egy elektront relativisztikusan nem elég egyetlen hullámfüggvénnyel leírni, több (4, kis sebességekre jó közelítéssel 2) komponensre van szükség, amelyek időbeli viselkedését a Schrödinger-egyenlet helyett a Dirac-egyenlet írja le. Forgatási transzformációra a hullámfüggvény két ok miatt is megváltozik: egyrészt a térbeli koordináták transzformálódnak — ezt írja le az \vec{L} , másrészt a komponensek egymás között keverednek — ezt írja le az \vec{S} . Mindenféle komplikáció gyökere az, hogy a kétféle impulzusmomentumhoz nem egyforma súllyal társul mágneses momentum, más szóval a g -faktor a kétféle esetben nem ugyanaz. A Schrödinger-egyenletből levezethető (hogyan?), hogy $g_L=1$, a Dirac-egyenletből pedig, hogy $g_S=2$. Az általános esetben a kétféle járulék eredője szabja meg a g -faktor tényleges értékét.

Két határeset van, ami könnyen kezelhető. Az egyik a szabad atom, amikor l , s és j mindegyike külön-külön jó kvantumszám. Ilyenkor a g -faktorra a jól ismert Landé-féle

kifejezés adódik (lásd A. függelék). Az ESR-méréseknél azonban – ritka kivételektől eltekintve – ennek nincs jelentősége, hiszen szilárd vagy folyékony mintákban az atomok nem tekinthetők izoláltaknak. Egy kiszemelt atomra a szomszédok elektromos hatása egy V_{krist} ún. kristálytér potenciállal vehető figyelembe. Megmutatható, hogy ezen kristálytér következtében az \vec{L} várható értéke nulla lesz (ezt hívják pályamomentum-befagyásnak) s emiatt a Zeeman-felhasadáshoz csak a spin ad járulékot. A levezetés gondolatmenetének lényege egész röviden: i) V_{krist} hatására a pályamomentum vetületei szerinti degeneráció megszűnik (fizika), ii) valós Hamilton-operátor nemelfajult sajátfüggvényei valósak (matematika), iii) \vec{L} várható értéke valós állapotban csak nulla lehet (miért?) (matematika). Gondold végig a pályamomentum befagyását $l = 1$ -re, oktaéderes környezetben!

Valójában a pályamomentum befagyása soha nem tökéletes. Ennek oka a $K_{SO} = \lambda \vec{L} \vec{S}$ spin-pálya kölcsönhatás megléte. Mivel ebben \vec{L} tartalmazza az i képzetes egységet, ezért az előző gondolatmenet ii) pontja nem alkalmazható maradéktalanul. Kondenzált anyagokban mindenesetre $K_{SO} \ll V_{krist}$, ezért első közelítésben továbbra is igaz, hogy csak a spin játszik szerepet a Zeeman-felhasadásban. A perturbációs számítás következő rendjében azonban a spin-pálya kölcsönhatás az alapállapothoz kis mértékben hozzákeveri a gerjesztett állapotokat is, és az így módosított alapállapotban már nem lesz nulla a pályamomentum várható értéke. Mindez átfogalmazható úgy, hogy továbbra is csak a spinről (helyesebben most már effektív spinről) beszélünk, de módosított g -faktorral. Szemléletesen szólva, a spin kétféleképpen hat kölcsön a mágneses térrel: egyrészt közvetlenül ($\vec{S} \vec{B}$), másrészt közvetve, a spin-pálya kölcsönhatáson keresztül ($\vec{S} \vec{L}$ és $\vec{L} \vec{B}$ kombinációja).

A pontos képletet mellőzve, kvalitatíve annyit érdemes megjegyezni, hogy egy gerjesztett állapotnak az alapállapothoz keveredése, és ezáltal a g -faktorok a g_S -től való eltérése $\frac{\lambda}{\Delta}$ -val ($\frac{\lambda}{\Delta} \ll 1$) arányos, ahol Δ a kristálytér miatti energiafelhasadás. Az eredmény attól is függ, hogy a mágneses tér iránya hogyan áll a kristálytani irányokhoz képest, vagyis a g általában tenzoriális mennyiség. A g -tenzor méréséből információ nyerhető a V_{krist} -ről, így többek között az elektronspin lokális környezetének szimmetriájáról.

Néhány kiegészítő megjegyzés:

- Ebben a pontban és a továbbiakban az impulzusmomentumok alatt a \hbar nélküli operátorokat értjük.
- A spin-pálya kölcsönhatás eredete szemléletesen: a mozgó spin az atommag (centrális) elektromos terét részben mágneses térnek érzi ($\vec{B} \propto \vec{v} \times \vec{E} \propto \vec{v} \times \vec{r} \propto \vec{L}$). (Ennek alapján várhatólag milyen λ rendszámfüggése?)
- A g -faktor kísérleti értéke szabad elektronra, amikor pedig a mágneses momentum tisztán a spinből származik, nem a Dirac-egyenletből várható 2, hanem g_e

$\approx 2,0023\dots$. Ezt csak sugárzáselméleti korrekciók segítségével lehet megmagyarázni.

- A g-tenzor egykristály esetén a minta forgatásával teljes egészében kimérhető, pormintákon egy g_{\min} illetve g_{\max} által megszabott intervallumon belüli jellegzetes aszimmetrikus spektrumból korlátozott információ nyerhető, folyadékokban pedig a g-tenzor kiátlagolt értékét ($1/3Spurg$) mérhetjük.

3.2. A hiperfinom kölcsönhatás

Az elektronok és az atommagok közötti ún. hiperfinom kölcsönhatás (lásd az A. függelék) elnevezése onnan ered, hogy ez adja az atomi színképvonalak legfinomabb felhasadását. Az ESR-spektrumban ilyenkor, a magspin(ek) értékétől függően, jellegzetes, több vonalas szerkezetet kapunk.

Az ESR-ben hiperfinom kölcsönhatás domináns járulékát az elektronspin és a magspin közötti mágneses csatolás adja, ezen belül is az ún. Fermi-féle kontaktkölcsönhatás. Ez utóbbi akkor lép föl, ha az elektron nem nulla valószínűséggel tartózkodik egy atommag helyén. A továbbiakban a hiperfinom kölcsönhatásnak a kontaktkölcsönhatást tekintjük, ami az \vec{S} elektronspin és az \vec{I} magspin skaláris szorzatával arányos:

$$K_{hf} = A\vec{S}\vec{I} \quad (12)$$

ahol A az ún. hiperfinom kölcsönhatási állandó (energia dimenziójú). A arányos $|\psi(0)|^2$ -tel, a mag helyén való megtalálási valószínűséggel.

Néhány jellegzetes magra az I értéke (zárójelben az illető izotóp természetes előfordulási gyakorisága %-ban):

$$^1\text{H} (99,99) 1/2, \ ^2\text{H} (0,01) 1, \ ^{13}\text{C} (1,1) 1/2, \ ^{14}\text{N} (99,63) 1, \ ^{17}\text{O} (0,04) 1/2, \\ ^{53}\text{Cr} (9,6) 3/2, \ ^{55}\text{Mn} (100) 5/2, \ ^{57}\text{Fe} (2,2) 1/2, \ ^{59}\text{Co} (100) 7/2.$$

Most nézzük meg, mit eredményez a hiperfinom kölcsönhatás az ESR-spektrumban! Tekintsünk egy atomot \vec{S} elektronspinnel és \vec{I} magspinnel, melyek kölcsönhatásban vannak egymással és egy külső \vec{B}_0 mágneses mezővel! Az utóbbi irányát z -tengelynek választva, a rendszer Hamilton-operátorának számunkra érdekes része:

$$K = g\mu_B B_0 S_z - g_{\text{mag}}\mu_{\text{mag}} B_0 I_z + A\vec{S}\vec{I} \quad (13)$$

Az első és második tag az elektron(felhő), illetve a mag Zeeman-kölcsönhatása, a harmadik pedig a köztük lévő hiperfinom csatolás.

(13) sajátértékeinek egzakt meghatározása az általános esetben nem könnyű feladat. Szerencsére tipikusan $g\mu_B B_0 \gg A$ ($\gg g_{\text{mag}}\mu_{\text{mag}} B_0$), ezért bőven elegendő, ha a hiperfinom kölcsönhatásból csak az $A S_z I_z$ tagot tekintjük, az $A(S_x I_x + S_y I_y)$ részt pedig — szükség esetén — csupán mint kis perturbációt vesszük figyelembe. Ekkor az energia-sajátértékek:

$$E(m_S, m_I) = g\mu_B B_0 \cdot m_S - g_{\text{mag}}\mu_{\text{mag}} B_0 \cdot m_I + A \cdot m_S \cdot m_I \quad (14)$$

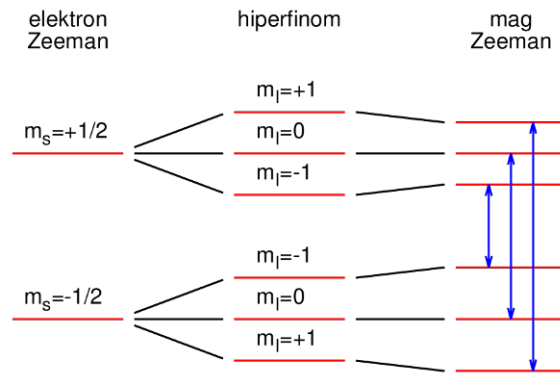
Itt m_S és m_I az elektron(felhő) és a mag mágneses kvantumszámjai.

Az ESR-átmenet kiválasztási szabálya: $\Delta m_I = 0$ és $\Delta m_S = \pm 1$ (miért?), vagyis adott magspin mellett egyet billen az elektronspin, így (14)-ből a rezonancia feltétele:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B B_0 + A \cdot m_I = g\mu_B \cdot (B_0 + \frac{A}{g\mu_B} \cdot m_I) \quad (15)$$

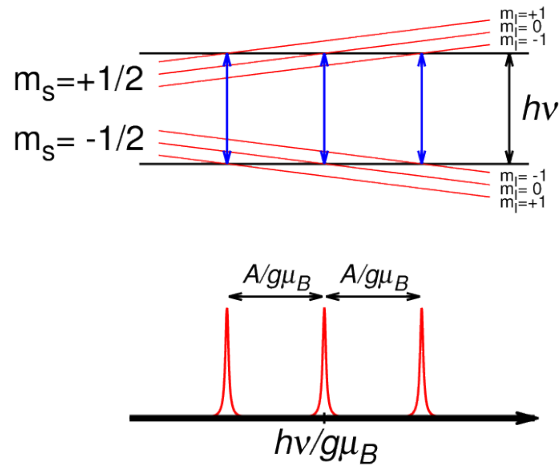
A magok Zeeman-kölcsönhatása az ESR-ben láthatóan nem játszik szerepet. (15)-ben az utolsó egyenlőség az alábbi szemléletes képet sugallja: használhatjuk az (6) szokásos rezonancia-feltételt, figyelembe véve azonban, hogy az elektronok által érzett lokális mágneses tér a mintában atomonként más és más lehet. A B_0 külső térhez ugyanis minden atomnál hozzá kell adni a saját magja által keltett mágneses teret is. Mivel az utóbbi sokkal kisebb B_0 -nál, ezért annak nyilván csak a B_0 irányú komponense számít (miért?), s az pedig a magspin B_0 irányú vetületétől (m_I) függ, aminek lehetséges értékei diszkrét. A különböző m_I -jú atomokra különböző B_0 külső térben teljesül a rezonancia feltétele.

Összefoglalva: a hiperfinom kölcsönhatás az ESR-jelet annyi vonalra hasítja, ahányféleképpen az adott fajta magspin beállhat a külső B_0 tér irányához képest. A szomszédos vonalak távolsága (15)-ből következően egyenlő. Az egyes vonalak intenzitása szobahőmérsékleten egyforma (miért?).



3. ábra. Példa: $S=1/2$ spinű elektron és $I=1$ spinű mag energiaszintjeinek felhasadása az egymással való hiperfinom kölcsönhatás következtében, B_0 külső mágneses térben. Az ábrán feltüntettük a megengedett ESR-átmeneteket is (vö. (14) és (15) képletek).

Az ebben a pontban leírtakat $S=1/2$, $I=1$ speciális esetére illusztráljuk. A 3. ábrán az energiaszintek felhasadása látható a kétféle Zeeman- illetve a hiperfinom kölcsönhatás következtében, adott B_0 külső térben. (Vigyázat, a jól láthatóság kedvéért az egyes felhasadások az ábrán nem méretarányosak!) Mivel az ESR-spektrumot rögzített $h\nu$



4. ábra. Az ESR-spektrum hiperfinom felhasadása $S=1/2$, $I=1$ esetén.

mellett B_0 változtatásával vesszük föl, ezért a 4. ábra ilyen nézőpontból is megmutatja a hiperfinom felhasadást.

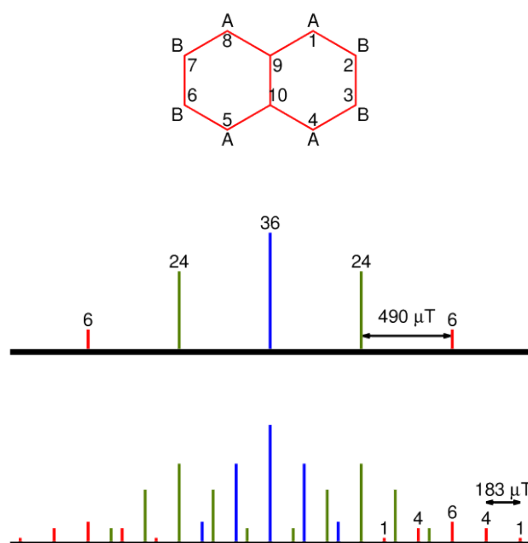
A hiperfinom spektrum vizsgálata különösen hasznos szerves szabad gyököknél, ahol a kompenzálatlan spinű elektron egyszerre több maggal is kölcsönhatásba léphet, különböző A_j csatolási állandókkal. Az egyszerűbb (12) képlet helyett ekkor

$$K_{hf} = \vec{S} \cdot \sum_j A_j \vec{I}_j \quad (16)$$

írandó. Az ESR-spektrumban ilyenkor többszörös, általában különböző mértékű felhasadást találunk: az első mag által fölhasított vonalat a második mag tovább hasítja stb. Ha szimmetria-okok miatt bizonyos magok ekvivalensek, akkor a rájuk vonatkozó A_j csatolási állandók egyformák, ezért a hiperfinom vonalak részben ugyanarra a helyre esnek.

Példaképpen a naftalinmolekula ($C_{10}H_8$) anionjának ESR „pálcika-spektrumát” mutatja az 5. ábra. A kompenzálatlan spinű elektron az egész molekulára delokalizálva van. Mivel a C-atomok 99%-ának nulla a magspinje, ezért csak a 4 db A típusú és 4 db B típusú $1/2$ spinű 1H -maggal (protonnal) való hiperfinom kölcsönhatás számít. Az A protonok 5 vonalas felhasadást okoznak 1:4:6:4:1 intenzitás arányokkal (miért?), a B protonok minden vonalat ugyanilyen módon tovább hasítanak. A kétféle felhasadás mértéke különböző.

Egy szerves gyök hiperfinom-spektrumának számítógépes illesztésével még bonyolult esetben is meghatározhatók az egyes A_j csatolási állandók, s így az egyes magok helyén a megtalálási valószínűségek (korrektebbül a spinsűrűségek). Bizonyos értelemben tehát a kompenzálatlan spinű elektron hullámfüggvényét tapogatójuk le az ESR-rel.



5. ábra. A naftalinmolekula (a), és anionjának ESR pálcika-spektruma (b).

Megjegyzések, kérdések:

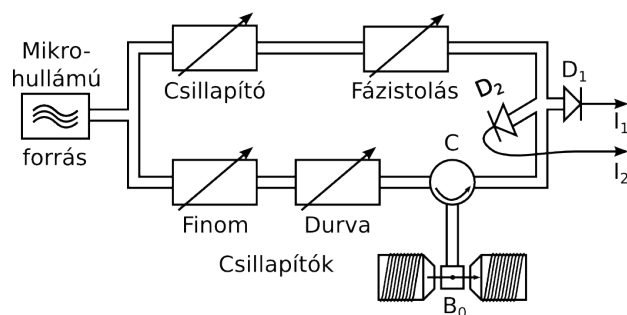
- Az elektron és a mag mágneses momentuma között a szokásos dipól-dipól kölcsönhatás is létezik, ez azonban általában sokkal gyengébb a kontaktkölcsönhatásnál. Eredménye elsősorban az, hogy A tenzorrá válik.
- A kontaktkölcsönhatás Dirac-egyenletből való levezetése például a 3. sz. irodalomban megtalálható. Hogyan lehetne a kontaktkölcsönhatás felléptét (fél)klasszikusan kézenfekvővé tenni?
- Mi a hatása az elhanyagolt $A(S_x I_x + S_y I_y)$ tagoknak az energiaszintekre és az ESR-spektrumra, a perturbációs számítás első-, illetve másodrendjében?
- Példa: hogy néz ki a H-atom alapállapotú hiperfinom nívószerkezete nulla mágneses térben? Hogy néz ki az ESR-spektruma?
- A szövegben az elektronfelhő kifejezés arra utal, hogy az ESR-jel gyakran (például átmeneti fémek atomjainál) nem egyetlen elektronspintől származik, hanem – a Hund-szabálynak megfelelően – több elektron eredő spinjétől.
- Nyílt héjú, sokelektronos atomokra és molekulákra az A hiperfinom csatolási állandó a különböző spinű elektronoknak a mag helyén való megtalálási valószínűségei

különbségből adódó, ún. spinsűrűséggel kapcsolatos. (A spinsűrűség kiszámításához figyelembe kell venni a külső héjon lévő kompenzálatlan spinű elektron(ok)nak a belső, lezárt héjakra való polarizációs hatását.)

- Ha egy kompenzálatlan spinű elektron $L > 0$ állapotban van, kaphatunk-e az ESR-ben hiperfinom felhasadást? Miért? Szerves molekula π -elektronja léphet-e hiperfinom kölcsönhatásba egy, a szimmetriasíkjában lévő maggal?
- Gyakorlásképpen: milyen ESR-spektrum várható a benzol anionra?

4. A mérőberendezés

A spektrométer működését csak vázlatosan ismertetjük, a technikai részletek a helyszínen kerülnek megbeszélésre. A berendezés elvi vázlatát a 6. ábra mutatja.



6. ábra. A mikrohullámú híd sematikus rajza.

A mérendő mintát egy üregrezonátorba helyezünk, ami egyúttal benne van egy elektromágnes \vec{B}_0 sztatikus mágneses térben. A mikrohullámokat egy klisztron szolgáltatja, amelynek frekvenciája 10 GHz környékén néhány százaléknyi hangolható. Erre azért van szükség, hogy a mikrohullámú forrást pontosan rá lehessen hangolni a mindenkori mintát tartalmazó üregrezonátorra. Az utóbbi ugyanis csak egy ν_0 karakterisztikus frekvencián, illetve annak nagyon szűk környezetében engedi be a mikrohullámokat, és ez a sajátfrekvencia a behelyezett mintától függően kis mértékben elhangolódhat.

Az üregrezonátor frekvencia-karakterisztikájának élességét a $Q (= \nu_0 / \Delta \nu)$ jósági tényezőjével jellemezzük. A jósági tényező (és megmutatható, hogy ezzel az ESR-jel intenzitása) annál nagyobb, minél kisebbek a veszteségek (a mágneses rezonancián kívüli egyéb energiadisszipáció). Q tipikusan néhány ezres értékű. (Mi történik, ha vizes mintát helyezünk üregrezonátorba?) A mérés során a mikrohullámú forrás frekvenciáját külön elektronika stabilan rajtatartja az üregrezonátor aktuális sajátfrekvenciáján. Az üregrezonátornak a mikrohullámú kör többi részéhez való csatolását külön optimalizálni kell, egy – az üregrezonátor belépő nyílásánál elhelyezett – csavar segítségével.

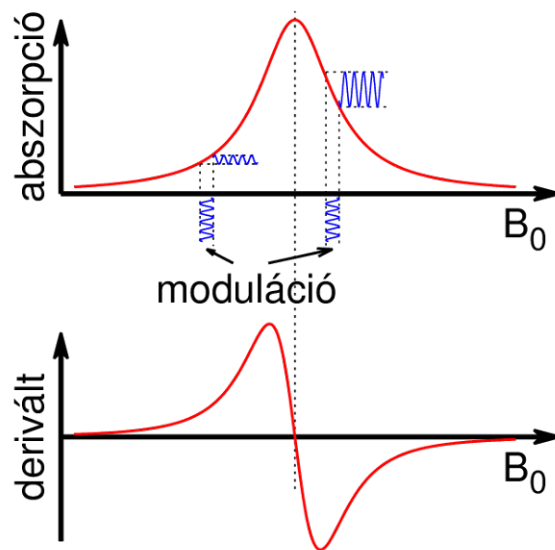
A mikrohullámok hullámvezetőkben terjednek (milyen méretű hullámvezetőre van itt szükség?). Az üregrezonátorról visszaverődő hullámokat mikrohullámú diódák detektálják. A B_0 mágneses teret változtatva, a rezonancia-feltétel teljesülésekor a visszavert hullám kismértékben megváltozik (pl. az amplitúdója lecsökken), emiatt megváltozik a detektáló diódák árama. Bizonyos okok miatt célszerű ún. híd-módszert alkalmazni, ami azt jelenti, hogy a mikrohullámoknak csak egy része jut a mintát is tartalmazó mérőágba, másik részük egy referenciaágban terjed, és e két ág interferenciája határozza meg a diódaáramokat. A mérőágban lévő csillapító elemekkel a mintára jutó teljesítmény szabályozható (gondoljunk a telítés jelenségére!). A referenciaágban terjedő komponensnek mind az amplitúdója, mind a fázisa változtatható, ezek segítségével hozható a mikrohullámú híd megfelelő alaphelyzetbe.

A mágneses rezonancián való áthaladáskor a diódaáram az abszorpciós görbének megfelelően változik. Ez a változás azonban olyan kicsi, hogy a dióda termikus zaja is összemérhető vele. A kicsiny jelnek a nagy zajból való kiemelése érdekében az ESR-spektrum fölvétele ún. *lock in* technikával történik. Ennek lényege a következő: a mérési folyamatba beviszünk egy időben jól definiált periodikus (nem okvetlenül szinuszos) változást (ez lesz a referencia) és a jelből kiszűrjük a pontosan ugyanígy változó komponenst. Tekintve, hogy a zaj véletlenszerű, ez igen tetemes jel/zaj-viszony javuláshoz vezethet. Gyakorlatilag az történik, hogy a *lock in* erősítő kimenetén egy olyan egyenszint jelenik meg, amely arányos a vizsgált jel és a referencia szorzatának bizonyos időállandóval történő kiátlagolt értékével. Megjegyzendő, hogy többről van szó, mint egyszerű frekvencia-szűrésről: a változásnak fázisban is azonosnak (esetleg éppen ellenkezőnek, ebben az esetben negatív egyenszint jelenik meg a *lock in* kimenetén) kell lennie a referencia jellel, ezért az ilyen erősítőt fázisérzékeny erősítőnek is szokás hívni. Jelen esetben az ESR-jel fölvételéhez B_0 -t szinuszosan megmoduláljuk 100 kHz-cel (miért nem sokkal kisebb vagy sokkal nagyobb frekvenciával?). A moduláció amplitúdóját az abszorpciós görbe félértékszélességénél kisebbre kell választani, ha nem akarjuk torzítani a jelalakot. A *lock in* technika következtében az ESR-jel derivált alakú lesz (lásd a 7. ábrát).

5. Gyakorló kérdések

A mérés megkezdése előtt néhány kérdésre kell tudni válaszolni.

- Minek a rövidítése az ESR illetve az NMR kifejezés?
- Mi a mágneses rezonancia feltétele illetve annak fizikai jelentése?
- Mi a rezonancia-feltételt leíró képletben az egyes betűk jelentése?
- Mi a g-faktor?
- Mi a giromágneses tényező?



7. ábra. Derivált ESR-jelalak létrejötte a *lock in* letapogatás miatt.

- Mi a Bohr-magneton?
- Nagyobb vagy kisebb a proton mágneses momentuma az elektronénál? Hányszor?
- Egy $S=5/2$ eredő spinű és $L=0$ eredő pályaperdületű elektronnél hány nívóra hasad föl B mágneses mezőben?
- Az ESR spektrum fölvételekor mit mérünk minek a függvényében?
- Mi a különbség a T_1 és T_2 relaxációs idők között?
- Mit jelent az ESR jel telítése?
- Mekkora a szabad elektron g-faktora?
- Miért nem adekvát a Landé-formula használata kondenzált anyagok ESR vizsgálata esetén?
- Milyen a spin-pálya kölcsönhatás erősségének rendszámfüggése?
- Mi a hiperfinom kölcsönhatás?
- Miért derivált alakú az ESR jel?
- Milyen egy hidrogénatom ESR spektruma?

- Milyen egy izolált Mn^{2+} , illetve Cr^{3+} ion elektronszerkezete a szokásos atomfizikai jelölésekkel?

6. Mérési feladatok

Két mintát kötelező megmérni és a spektrumokból néhány mennyiséget meghatározni. Az egyikben Mn^{2+} ionok vannak ZnS-ba, mint diamágneses hordozóba beágyazva, a másikban Cr^{3+} ionok vannak MgO-ba, mint diamágneses hordozóba beágyazva (mi lehet a diamágneses hordozó szerepe?). A Cr tartalmú minta kalibrációs anyagként használható: benne a Cr atomok száma összesen $\approx 8,3 \cdot 10^{13}$. A Cr g-faktora: $1,9800 \pm 0,0001$. A jegyzőkönyvben a mért spektrumok rövid értelmezését is le kell írni.

Mérési feladatok:

1. Vegye föl a Mn^{2+} (ZnS-ban) ESR-spektrumát!
2. Vegye föl a Cr^{3+} (MgO-ban) ESR-spektrumát!
3. Határozza meg a Mn g-faktorát!
4. Számolja ki a ^{55}Mn és a ^{53}Cr izotóp hiperfinom kölcsönhatási állandóját!
5. Határozza meg a Mn atomok számát!

Ha marad még idő, szorgalmi feladat is választható az alábbi mérések közül:

- telítés mérése
- g-faktor anizotrópia mérése
- koncentrációfüggés mérése folyadékban

7. Ajánlott irodalom

Hivatkozások

- [1] Kiss Ádám, Korecz László: Magfizikai laboratóriumi gyakorlatok, Tankönyvkiadó, 1989
- [2] Rockenbauer Antal: ESR-spektroszkópia, Molekulaspektroszkópia c. könyv, Szerk.: Kovács István - Szőke József, Akadémiai Kiadó, 1987
- [3] Elméleti fizikai példatár 4. kötet, Tankönyvkiadó, 1984

- [4] S.P. Slichter: Principles of magnetic resonance with examples from solid state physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978
- [5] A. Carrington, AD. McLachlan: Introduction to magnetic resonance, with applications to chemistry and chemical physics, Chapman and Hall, New York, 1979