

Elektronová paramagnetická rezonance

M. Mrázková, J. Jánský, V. Kudrle

Obsah

1	Teorie a základní principy	3
1.1	Paramagnetická částice	3
1.2	Zeemanův jev	3
1.3	Jev elektronové paramagnetické rezonance	4
1.4	Typická EPR spektra vybraných atomů a molekul	5
2	Experiment	
	– princip detekce, uspořádání experimentu, optimalizace parametrů	7
2.1	Experimentální uspořádání, synchronní detekce	7
2.2	Amplituda modulace magnetického pole	8
2.3	Absorpce mikrovlnného záření a populace energiových hladin	8
2.4	Parametry spektrální čáry EPR	10
2.5	Vliv prostředí na šířku a tvar spektrální čáry EPR	10
3	Nastavení a optimalizace parametrů EPR spektrometru	12
3.1	Střední magnetické pole	12
3.2	Měřicí výkon a proud diodou	12
3.3	Amplitudu modulace magnetického pole	12
3.4	Šířka a čas rozmítání magnetického pole	12
3.5	Zesílení měřicího zesilovače	13
3.6	Rychlost odezvy	13
3.7	Technické parametry spektrometru JEOL-JES-3B	13
3.8	Typické nastavení pro vybrané spektrální čáry	13
4	Kalibrace pomocí O₂	15
4.1	Princip kalibrace	15
4.2	Přepočty měřících parametrů	15
5	EPR ve fyzice plazmatu	17
5.1	Dohasínající dusíkové plasma	17
5.2	Experimentální uspořádání	17
6	Úkoly měření	19

1 Teorie a základní principy

1.1 Paramagnetická částice

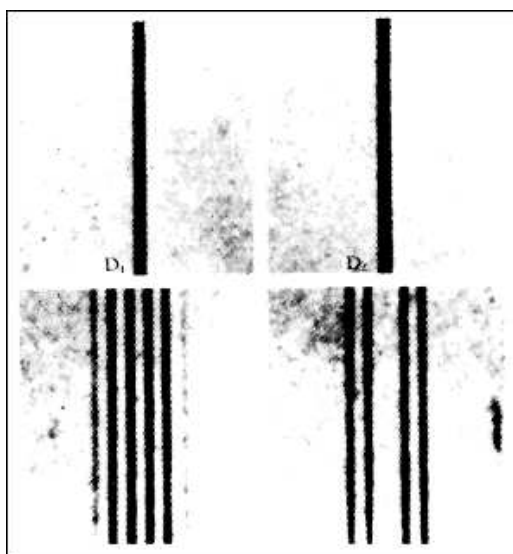
Paramagnetickými částicemi jsou atomy či molekuly, které mají nenulový magnetický moment. Toto splňují např. částice s neúplným počtem elektronů ve valenční slupce (nenulový orbitální moment) nebo s nenulovým celkovým spinem (spinový moment). U některých částic může mít zásadní význam též nukleární magnetický moment (spinový magnetický moment protonů a neutronů); naopak jádra, která mají sudý počet protonů i neutronů, mají nulové spinové kvantové číslo a tudíž nemají jaderný magnetický moment.

Celkový magnetický moment je potom složen z jednotlivých příspěvků. Úplný popis interakce mezi jednotlivými momenty a případně vnějším polem je poměrně komplikovaný a proto se často v praxi přistupuje k poruchové metodě a určitým aproximacím. Tak hovoříme o typech vazby mezi momenty, např. spin-orbitální, spin-spinová, ... podle majoritního příspěvku k hamiltoniánu.

Momenty se sčítají vektorově, ale při zachování principů kvantování a principu neurčitosti. Je nutno si uvědomit, že neznáme všechny 3 složky magnetického momentu, ale jen jeho velikost a průmět do význačného směru.

1.2 Zeemanův jev

Experimentálním důkazem existence magnetických momentů v atomu bylo spektroskopické pozorování rozštěpení spektrálních čar světelného zdroje v magnetickém poli.



Obrázek 1: Záznam fotografické desky, na které Zeeman pozoroval rozštěpení čar sodíku. [1]

Mějme pro jednoduchost izolovaný atomu vodíku. Kvantový stav elektronu je popsán kvantovými čísly n , l , m_l , m_s . S pohybem elektronu kolem jádra je spojen jak mechanický, tak i magnetický moment. Velikost magnetického orbitálního momentu je

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)} = -\mu_B\sqrt{l(l+1)}$$

kde μ_B je Bohrov magneton. Průmět tohoto momentu do významného směru je

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l$$

Obdobně má spinový magnetický moment velikost

$$\mu_s = -g_s\mu_B\sqrt{s(s+1)}$$

kde $s=1/2$ je spin elektronu a g_s je gyromagnetický faktor (faktor rozštěpení, g-faktor) spinu elektronu (v QM $g_s=2$, v QED $g_s=2.0023\dots$). Průmět tohoto momentu do významného směru je

$$\mu_{sz} = -g_s \mu_B m_s$$

Úplný mechanický moment elektronu je součtem dílčích mechanických momentů

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Úplný magnetický a mechanický moment elektronu v atomu nejsou kvůli anomálii spinu nutně kolineární. Velikost úplného magnetického momentu je

$$\mu_j = -g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}$$

kde $g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$ je Landého faktor ($1 < g_j < 2$) a průmět do významného směru je

$$\mu_{jz} = -g_j \mu_B m_j$$

Kvantové stavy, které se liší pouze v m_j (t.j. v orientaci magnetického momentu) mají bez přítomnosti vnějšího pole stejnou energii – jsou degenerovány. Po vložení do magnetického pole je tato degenerace sejmuta a energetická hladina se rozštěpí kvůli interakční energii

$$\Delta E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = -\mu_{jz} B = -g_j \mu_B m_j B$$

Vznikne tak soustava $2j+1$ ($m_j = -j..j$) ekvidistantních energetických podhladin, kde se sousední podhladiny od sebe liší o energii $g_j \mu_B B$, viz např. obrázek 3. A tak se přechod mezi 2 původními degenerovanými hladinami (tedy jedna spektrální čára) v magnetickém poli rozpadá na více přechodů mezi rozštěpenými hladinami (t.j. soustavu spektrálních čar), což je právě jev, který pozoroval Zeeman.

Tato jednoduchá teorie platí pouze pro jednoelektronový systém bez vlivu jádra i okolí a slabé magnetické pole. V praxi je pak potřeba započítat existenci více elektronů v atomu (LS vazba, jj vazba), nelineárními efekty (perturbace vyšších řádů), vliv jaderného spinu, vliv okolních atomů i konečně možnost úplného oddělení kvantování orbitálního a spinového momentu v silných magnetických polích (Paschen-Backův jev).

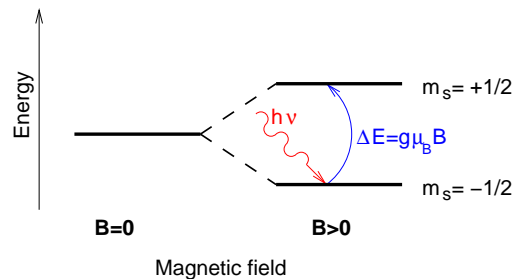
1.3 Jev elektronové paramagnetické rezonance

Nejčastěji jsou zářivé přechody mezi energetickými hladinami elektrického dipólového typu. Pro ně platí určitá sada výběrových pravidel. Přechody magnetické a přechody vyšších řádů (kvadrupólové, ...) se řídí jinými výběrovými pravidly, mají ale mnohem nižší pravděpodobnost přechodu a jsou tedy slabší. Mezi podhladinami vzniklými rozštěpením původní degenerované hladiny magnetickým polem jsou dipólové elektrické přechody zakázány (výběrové pravidlo $\Delta l = \pm 1$), zatímco magnetické dipólové přechody jsou povoleny ($\Delta l = 0$). Při přechodu mezi Zeemanovsky rozštěpenými podhladinami tak dojde k emisi nebo absorpci fotonu s energií

$$h\nu = \Delta E = g_j \mu_B B \quad (1)$$

Pro běžně dosažitelná magnetická pole ($10^0 - 10^1$ T) a běžné g-faktory spadají tyto fotony do mikrovlnné oblasti, přesněji do oblasti centimetrových vln.

Metoda EPR [2, 3] je založená právě na měření absorpce mikrovlnného záření na přechodech mezi Zeemanovsky rozštěpenými hladinami. Vzorek obsahující paramagnetické částice je umístěn



Obrázek 2: Zeemanův jev a elektronová paramagnetická rezonance. Energiové hladiny paramagnetické částice umístěné ve vnějším magnetickém poli jsou vlivem tohoto magnetického pole rozštěpeny. Mezi nimi pak může dojít k přechodům spojeným s absorpcí či emisí fotonu.

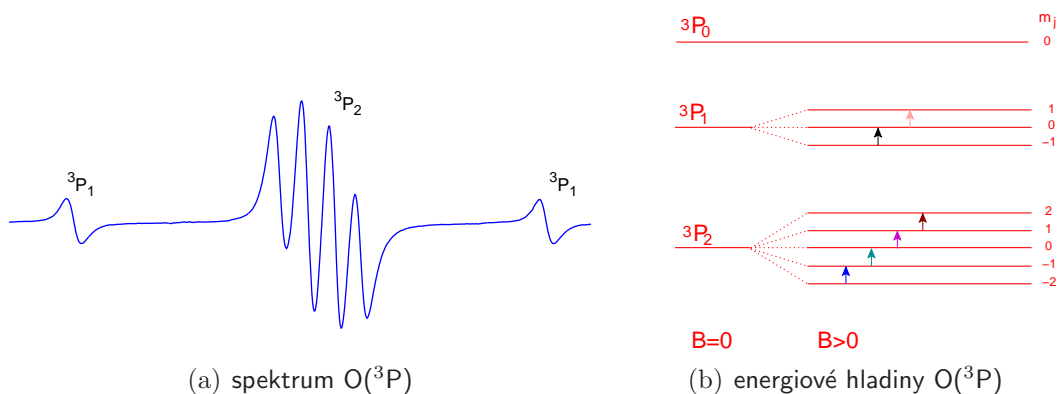
do homogenního magnetického pole o indukci B . Na vzorek se přivádí monochromatické mikrovlnné záření o frekvenci ν . Měří se absorpce tohoto mikrovlnného záření v závislosti na ν nebo B . Z předchozí teorie plyne, že k efektivní absorpci dojde pouze při splnění podmínky elektronové paramagnetické rezonance (viz rovnice 1).

1.4 Typická EPR spektra vybraných atomů a molekul

Ve fyzice plazmatu lze metody EPR použít k detekci některých atomů, molekul i excitovaných stavů, jejichž koncentraci lze jen s obtížemi určit jinými metodami. V tomto praktiku se setkáme především s $^{14}\text{N}(^4\text{S})$, $^{15}\text{N}(^4\text{S})$, $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}_2(^3\Sigma)$.

Atomární kyslík $^{16}\text{O}(^3\text{P})$

Elektronová konfigurace základního stavu atomu kyslíku je $1s^2 2s^2 2p^4$. To znamená že ve valenční slupce jsou 4 elektrony a 2 chybí do úplného zaplnění. Můžeme použít Hundovo pravidlo: do zaplnění slupky chybí 2 elektrony, celkový spin je tedy $S = 1$ a multiplicita $2S + 1 = 3$. Pro orbitální moment máme $L = |l_1 - l_2| \dots |l_1 + l_2| = 0, 1, 2$, ale protože $L = 2$ je zakázána Pauliho vylučovacím principem, orbitální moment v základním stavu je tedy $L = 1$, který je označen jako P stav. Protože $J = |L - S| \dots |L + S| = 0, 1, 2$ máme tři energiové hladiny $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ and $^3\text{P}_0$. Povolené přechody jsou $\Delta m_j = \pm 1$.



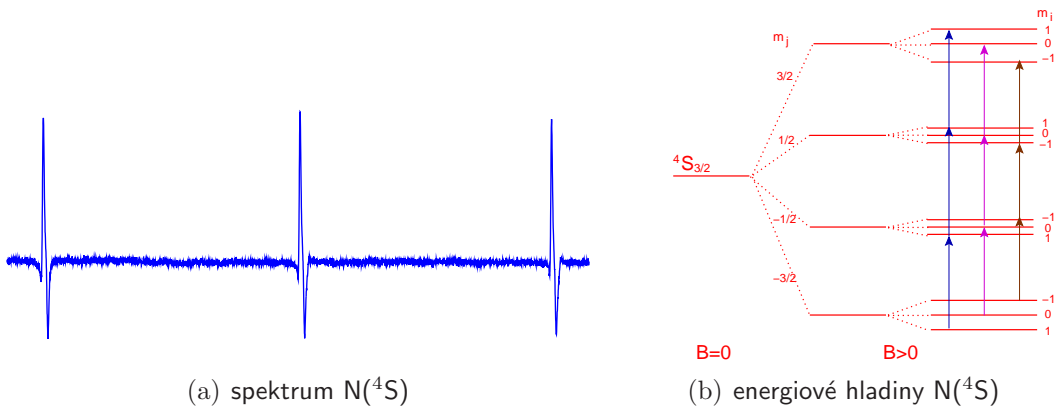
Obrázek 3: Zeemanova rozštěpení hladin a EPR spektrum atomu kyslíku.

V zaznamenaném spektru (Obrázek 3) jsou čtyři čáry náležící $^3\text{P}_2$ přechodům, obklopené dvěma čarami náležícími $^3\text{P}_1$. Ale pozor, jak je ale možné, že čtyři čáry náležící stejné hodnotě J mají různé hodnoty B_0 (rezonanční B pro danou vlnovou délku ν)? Podle rovnice (1) je přece $\Delta E \propto B$ a neměl by tedy být žádný rozdíl v energii pro tyto čtyři přechody. My jsme však (v rámci zjednodušení, které je pro většinu EPR čar oprávněné) zanedbali vyšší řády rozvoje poruchového hamiltoniánu popisujícího náš systém interagujících magnetických momentů. Ve skutečnosti ve vztahu (1) vystupují též vyšší

mocniny indukce magnetického pole, $\Delta E \propto a_1 B + a_2 B^2 + a_3 B^3 + \dots$, kde a_i jsou konstanty. Systém čar je centrován na $g=1 + \frac{2 \cdot (2+1) - 1 \cdot (1+1) + 1 \cdot (1+1)}{2 \cdot 2 \cdot (2+1)} = \frac{3}{2}$.

Atomární dusík $^{14}\text{N}(^4\text{S})$

Elektronová konfigurace základního stavu dusíkového atomu ^{14}N je $1s^2 2s^2 2p^3$. Dusík má tři elektrony v nezaplňené slupce. Celkový spin je tedy $S = \frac{3}{2}$ a výsledný orbitální moment $L = 0$. Potom $J = \frac{3}{2}$. Základní stav dusíku je tedy označován $^4\text{S}_{3/2}$. V magnetickém poli se energetické hladiny štěpí na čtyři hladiny ($2J + 1$).



Obrázek 4: Zeemanova rozštěpení hladin a EPR spektrum izotopu dusíku ^{14}N . Pozorované čáry mají stejnou intenzitu (pravděpodobnost přechodu) a jsou separované o 3.7×10^{-4} T.

Jelikož je ale spin jádra dusíku ^{14}N nenulový ($I = 1$), každá hladina se dále štěpí na $2I + 1$ podhladin, což vede na 9 čar stejné intenzity. Vždy 3 z nich tvoří nerozlišitelnou trojici. Tyto trojice však díky interakci mezi jaderným a elektronovým momentem mají odlišné hodnoty B_0 . Systém čar je centrován na $g=2$.

Atomární dusík $^{15}\text{N}(^4\text{S})$

Elektronová struktura tohoto méně častého izotopu je stejná jako u ^{14}N . Atomy se liší jen jiným počtem neutronů v jádře a tím i jaderným spinem. Nyní $I = 1/2$ a tak je spektrum tvořeno 6 čarami, z nichž vždy 3 tvoří nerozlišitelnou trojici. Spektrum (dublet) je opět centrováno na $g=2$.

Atomární vodík $^1\text{H}(^2\text{S})$

Základní stav je $^2\text{S}_{1/2}$, protože $S=1/2, L=0, J = \frac{1}{2}$. Je nutno započítat jaderný moment $I = \frac{1}{2}$, povolené přechody jsou $\Delta m_i = 0, \pm 1$. Výsledkem je dublet centrováný na $g=2$.

Molekulární kyslík $\text{O}_2(^3\Sigma)$

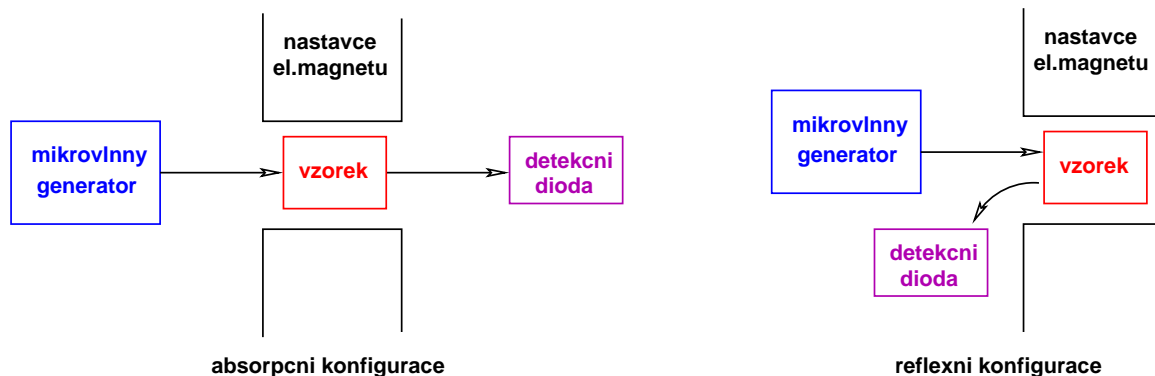
Molekula kyslíku v základním stavu má dva nepárované elektronové spiny. Díky vazbě mezi elektronovým spinem a rotačním momentem molekuly je její spektrum velmi bohaté a komplexní.

2 Experiment

– princip detekce, uspořádání experimentu, optimalizace parametrů

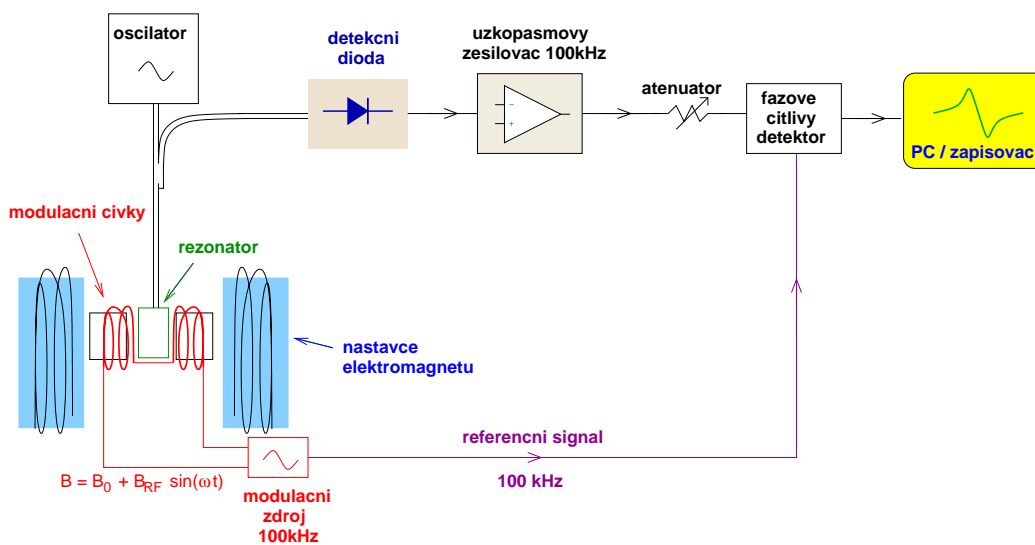
2.1 Experimentální uspořádání, synchronní detekce

Abychom dosáhli rezonance, je nutné přizpůsobit ν a B tak, aby splňovala rezonanční podmínku (1). Z experimentálního hlediska je výrazně snazší měnit indukci magnetického pole než měnit frekvenci mikrovlnného záření, proto necháváme frekvenci konstantní a měníme magnetické pole.



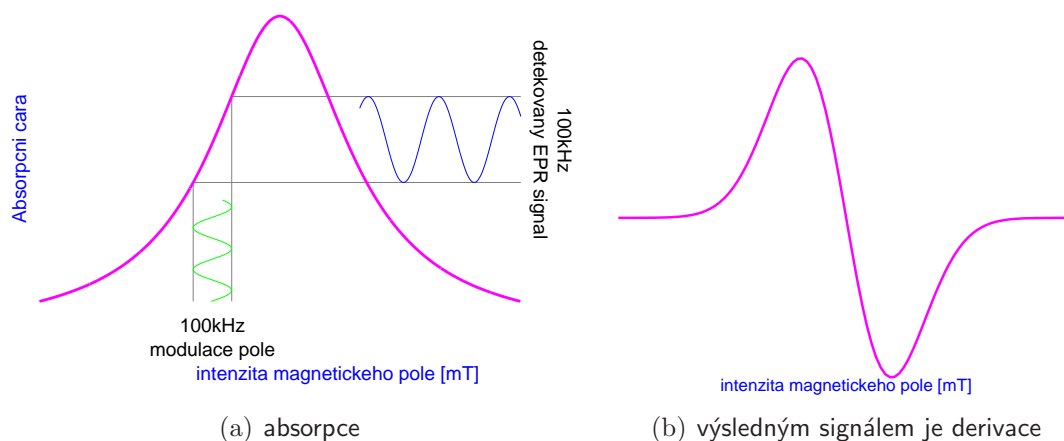
Obrázek 5: Blokové schéma principiálního uspořádání.

Většina přístrojů je konstruována v reflexním, nikoli absorpčním uspořádání (viz Obrázek 5). Protože platí zákon zachování energie, jsou změny v absorpci přímo svázány se změnami v koeficientu odrazu a tak jsou výsledky identické. Reflexní uspořádání je přitom konstrukčně i manipulačně výhodnější. Vzorek nebývá umístěn jednoduše do mikrovlnného vedení, ale do rezonanční dutiny (viz Obrázek 6). Díky vysokému Q-faktoru (kvalitě) rezonátoru pak vzorek interaguje s mnohem silnějším mikrovlnným polem, než kdyby byl umístěn přímo do mikrovlnného svazku. Umístění EPR vzorku do rezonanční dutiny navíc umožňuje určitou separaci magnetického a elektrického vf. pole a tedy i potlačení např. nerezonanční dielektrické absorpce ve vzorku.



Obrázek 6: Blokové schéma EPR spektrometru.

Pro zvýšení citlivosti detekce se používá tzv. *synchronní detekce*, viz. Obrázek 7 – k pomalu zvyšovanému nebo snižovanému magnetickému poli se přidává střídavá složka o konstantní frekvenci (typicky 100kHz) a amplitudě. Vhodná amplituda je jiná pro každou spektrální čáru (viz. *amplituda modulace*). Oscilující magnetické pole tak vyvolá díky pomalému rozmitání přes rezonanční křivku absorpční mikrovlnný signál modulovaný stejnou frekvencí, jehož amplituda je úměrná derivaci absorpční křivky. Tento signál je usměrněn (viz. Obrázek 6) a jeho 100 kHz obálka střídavě zesílena a frekvenčně omezena úzkopásmovým frekvenčním filtrem. Na závěr je signál synchronně demodulován vynásobením sinusovým signálem o $f=100$ kHz. Stejnoseměrná složka po demodulaci je pak úměrná značně zesílené derivaci absorpční křivky jen s minimálním množstvím šumu. Výhoda tohoto uspořádání proti přímému zesílení je transpozice signálu z DC oblasti, kde je přítomen vysoký $1/f$ šum detekční diody do oblasti kolem 100 kHz, kde je již tento šum zanedbatelný.



Obrázek 7: Synchronní detekce. K lineárně zvyšovanému magnetickému poli je přičítán periodický signál (typicky 100kHz) určité amplitudy (amplituda modulace magnetického pole). Detekovaný signál je pak derivací absorpční křivky.

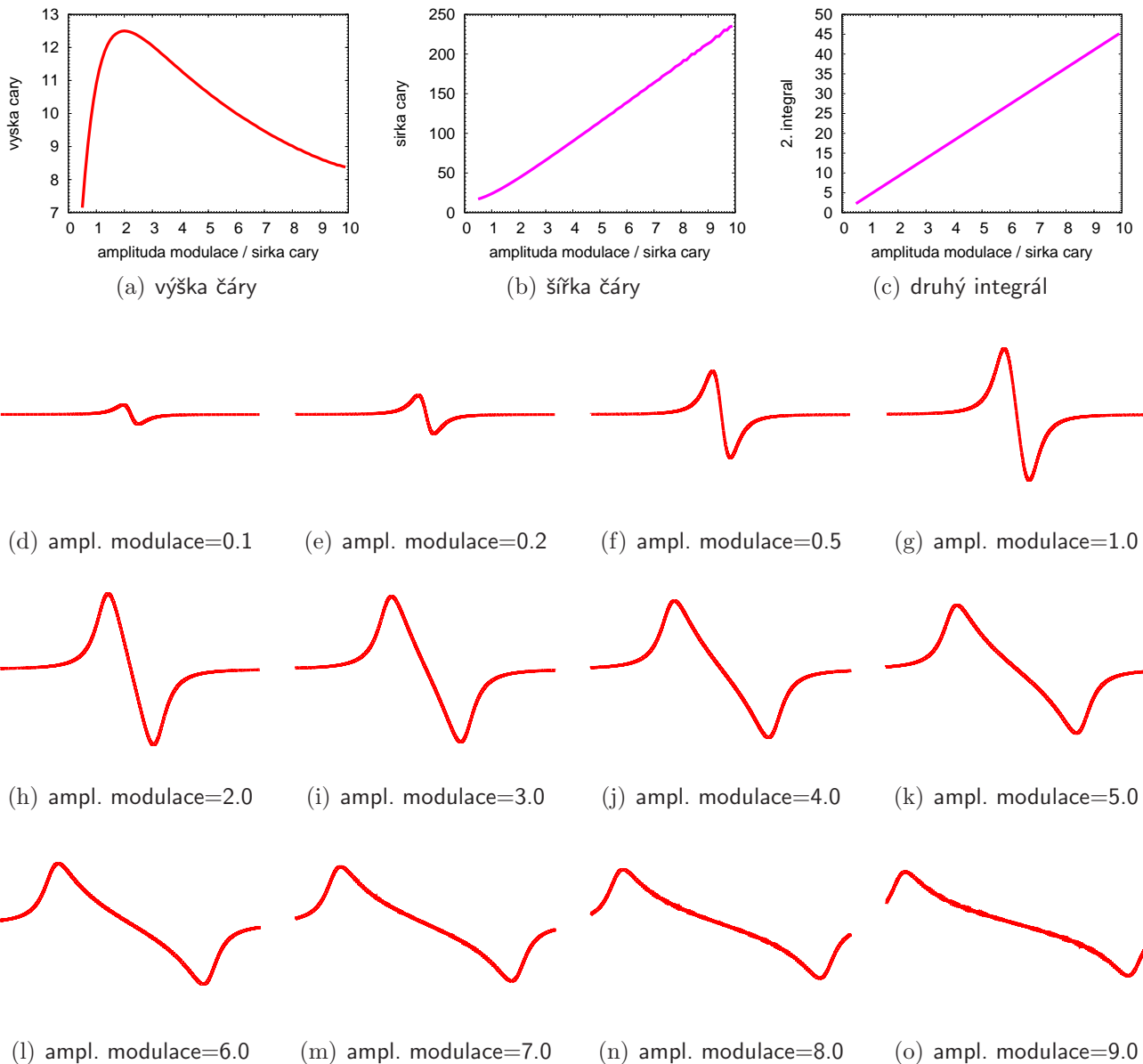
Pokud bychom chtěli zobrazit absorpční čáru, bylo by nutné tento derivovaný signál zintegrovat. Obdobně pro plochu pod absorpční čarou (tj. koncentraci absorbujících částic) je nutné provést dvojnásobnou integraci. V EPR praxi se běžně pracuje přímo s derivovanými signály (tj. bez následné integrace).

2.2 Amplituda modulace magnetického pole

Význam pojmu amplituda modulace magnetického pole je patrný na Obrázku 7. Z principu je zřejmé, že výsledný signál se bude zvětšovat s rostoucí amplitudou modulace, ale jen do okamžiku, než bude amplituda modulace výrazně větší než je šířka čáry. Na Obrázku 8 vidíme, že největší hodnoty peak-to-peak (p-t-p) výšky lze dosáhnout pro amplitudu modulace asi 1.5 až 2.0 krát větší než šířka skutečné nerozšířené čáry. Pro kvalitativní měření však potřebujeme lineární charakteristiku (abychom mohli snadno udělat přepočít na jednotnou modulaci při vzájemném porovnávání různých čar). Máme tedy dvě možnosti: a) použijeme druhý integrál (který je v závislosti na amplitudě modulace lineární) nebo b) můžeme použít jednoduše výšku čáry, ale jen v lineární části nárůstu výšky čáry v závislosti na amplitudě modulace. Principiálně správnější ale náročnější je první varianta.

2.3 Absorpce mikrovlnného záření a populace energiových hladin

Měřený vzorek se obvykle sestává z mnoha paramagnetických částic. K jeho popisu se tak nejlépe hodí statistický přístup. Předpokládejme pro jednoduchost přítomnost pouze 2 podhladin



Obrázek 8: Vliv amplitudy modulace magnetického pole na tvar EPR čáry.

vzniklých Zeemanovským rozštěpením původní degenerované hladiny. V termodynamické rovnováze je obsazení těchto hladin popsáno *Boltzmannovým rozdělením*:

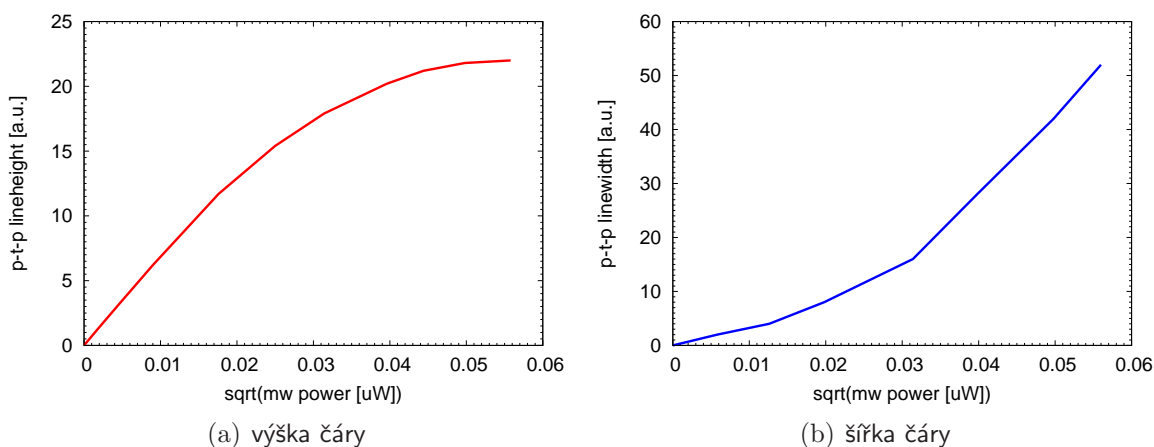
$$\frac{n_{\text{upper}}}{n_{\text{lower}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}}}{kT}\right) \quad (2)$$

To znamená, že pro teplotu $T=300$ K a rozštěpení odpovídající frekvenci fotonu $\nu=10$ GHz (mikrovlnné pásmo X) je poměr $\frac{n_{\text{upper}}}{n_{\text{lower}}} = 0.998$, tedy horní hladina má jen o 0.2% nižší populaci než hladina spodní. Ale i tak malý rozdíl populací stačí, aby přechody z nižších hladin do vyšších byly častější a tedy aby mohla být celkově energie absorbována.

Možné jsou tři druhy zářivých přechodů: (i) *absorpce*, (ii) *spontánní emise*, (iii) *stimulovaná emise*. Pro stejné populace horní a spodní hladiny probíhá stimulovaná emise a absorpce se stejnou pravděpodobností. Kdyby tedy existovaly pouze tyto dva procesy, počáteční rozdíl v populacích se rychle vyrovná a v důsledku nebude pozorován žádný makroskopický efekt zesílení nebo zeslabení toku fotonů. Pro udržení trvalé absorpce je tedy nutný proces který depopuluje horní hladinu. Kromě zářivých přechodů může též docházet k nezářivým relaxačním procesům, způsobených zejména srážkami, kdy je energie odnesena jinou částicí. Při běžných podmínkách EPR jsou tyto relaxační

procesy mnohem významnější než spontánní emise. Nestačí-li rychlost relaxace, protože fotonů dopadá „nezvládnutelné“ množství, populace se vyrovnají a dojde k saturaci (nasyčení) přechodu.

Zvyšujeme-li tedy postupně měřící výkon (mikrovlnný výkon, který je přiváděn do rezonátoru se vzorkem), pozorujeme zpočátku očekávaný lineární nárůst absorpce. Od určité hodnoty měřícího výkonu se však už absorpce nezvyšuje, protože dochází k saturaci, viz Obrázek 9.



Obrázek 9: Ukázka závislosti výšky a šířky čáry na měřícím výkonu.

Abychom mohli provádět kvantitativní měření koncentrace, je potřeba nastavit měřící výkon tak, abychom se s měřícím výkonem pohybovali v přibližně lineární závislosti ještě před nástupem saturace. Pro různé čáry budeme totiž muset nastavovat různé hodnoty mikrovlnného výkonu a lineární část charakteristiky nám umožní jejich snadný přepoččet na jednotnou hodnotu.

Detektor mikrovlnného výkonu je typicky dioda a má tudíž nelineární VA charakteristiku. Tato nelinearita pak způsobuje závislost citlivosti přístroje na proudu diodou. Pro kvantitativní měření je proto nutné udržovat i při změně měřícího mikrovlnného výkonu proud detekční diodou konstantní ať už pomocným mikrovlnným výkonem nebo DC polarizací. Typická optimální hodnota proudu diodou je v řádu μA .

2.4 Parametry spektrální čáry EPR

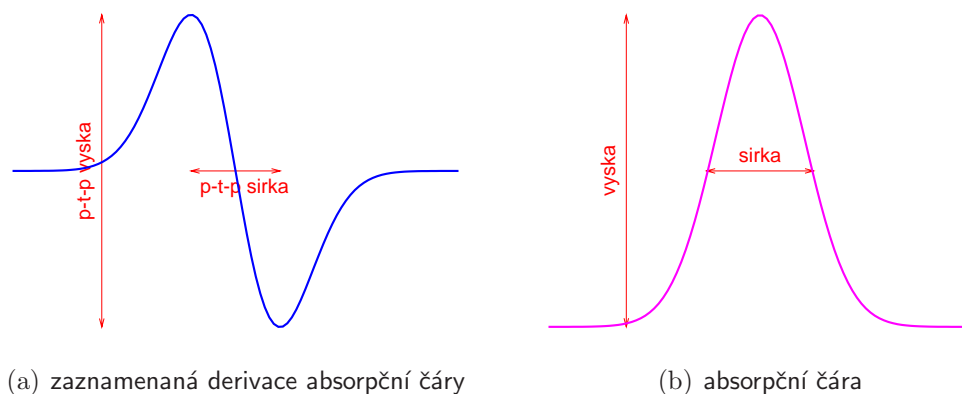
Spektrální čáru EPR lze charakterizovat její *polohou* (B_0 při kterém dochází k rezonanci), *intenzitou* (míra do jaké je dopadající mikrovlnné záření absorbováno), *šířkou a profilem* (vypovídá o elektronové konfiguraci, relaxačních procesech, elektromagnetickém okolí, ...). Každý druh paramagnetické částice (například $^{14}\text{N}(^4\text{S})$, $^{15}\text{N}(^4\text{S})$, $^{16}\text{O}(^3\text{P})$, $^1\text{H}(^2\text{S})$, $\text{O}_2(^3\Sigma)$, $\text{NO}(^2\Pi)$, ...) má jinou rezonanční indukci magnetického pole B_0 pro danou mikrovlnnou frekvenci ν při které dochází k absorpci a čáry se liší též šířkou a profilem.

V EPR spektroskopii se typicky zaznamenává derivace absorpční čáry. Má význam zavést pro ni též pojmy výška a šířka jak je to běžné u klasické spektrální čáry. Vzhledem k charakteristickému tvaru izolovaných EPR čar je intuitivní měřit výšku a šířku z poloh minima a maxima čáry. Tato výška a šířka se někdy potom nazývá p-t-p (peak-to-peak) výška a p-t-p šířka, nebo často ještě stručněji jen výška a šířka čáry.

2.5 Vliv prostředí na šířku a tvar spektrální čáry EPR

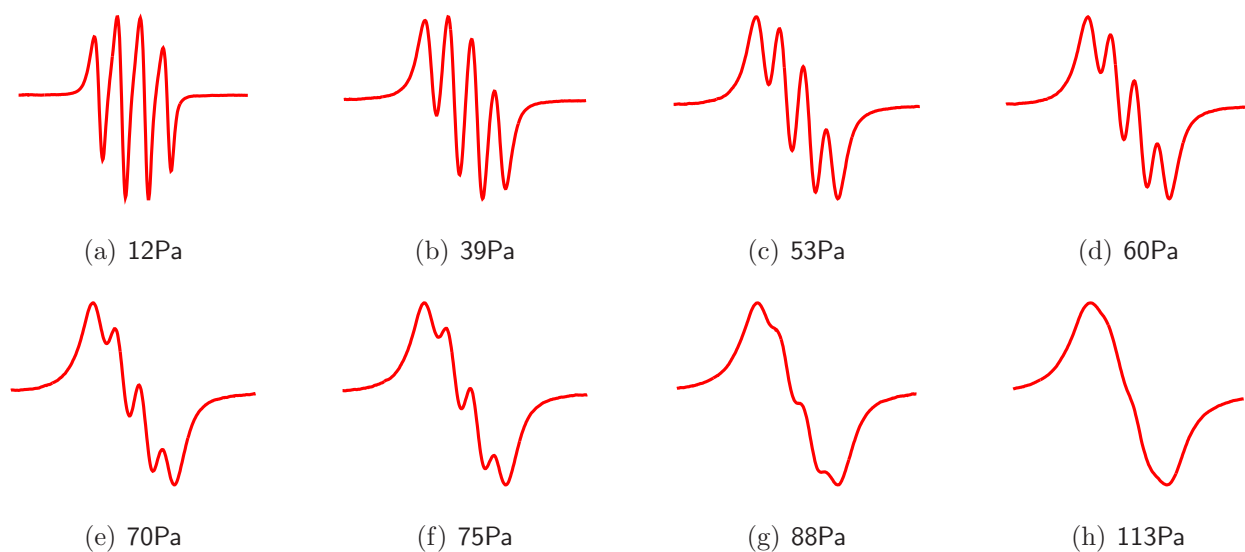
Žádná spektrální čára není úplně monochromatická – z Heisenbergova principu neurčitosti plyne

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$$



Obrázek 10: Výška a šířka čáry v EPR spektroskopii.

je šířka čáry ΔE nepřímo úměrná době života Δt excitované částice. Kromě této *přirozené šířky čáry* se může čára rozšiřovat vlivem různých vnějších faktorů, jako například vlivem srážek s ostatními částicemi (*tlakové rozšíření*) nebo vlivem tepelného pohybu absorbující částice (*Dopplerovo rozšíření*). Z kvantové teorie srážkových procesů plyne, že ke srážkovému rozšíření dochoází jen u stavů s nenulovým orbitálním momentem. Tj. s stavy nejsou tlakově rozšířeny. Proto lze např. čáru atomárního dusíku naměřit při atmosférickém tlaku, zatímco čáry atomů kyslíku se značně rozšiřují už při tlaku stovek Pa (viz Obrázek 11).



Obrázek 11: Příklad tlakového srážkového rozšíření. EPR čára atomu kyslíku, tlak 10-100 Pa. Vzájemné srážky u atomu kyslíku vedou ke rozostření energiových hladin. Čtyři čáry náležící 3P_2 se pak při vyšším tlaku slijí v čáru jedinou.

3 Nastavení a optimalizace parametrů EPR spektrometru

Nejdůležitější ovládací prvky jsou zobrazeny na Obrázku 13. Před měřením je třeba nastavit pro každý druh atomů či molekul zejména následující parametry:

1. střední magnetické pole
2. měřící výkon a proud diodou
3. amplitudu modulace magnetického pole
4. šířku a čas rozmítání magnetického pole
5. zesílení měřícího zesilovače
6. rychlost odezvy

Veškeré zde uvedené měřící parametry je nutno uvést v protokolu. Tyto parametry jsou nutné ke kvantitativnímu určení koncentrace.

3.1 Střední magnetické pole

Magnetické pole nastavíme do oblasti kde očekáváme EPR čáru. Vyjdeme ze znalosti g-faktoru hledaného stavu, pracovní frekvence přístroje a kalibrační křivky pro převod mezi napětím na předřadném odporu a magnetickou indukci. Nebo použijeme níže uvedenou tabulku typického nastavení.

Je vhodné nastavit číselník motorizovaného rozmítání (mg.pole v Obrázku 13) doprostřed a pak jemným ručním posuvem najít čáru.

3.2 Měřící výkon a proud diodou

Měřící výkon se ovládá atenuátorem v mikrovlnné trase umístěné ve stíněném boxu nad magnety. Po dosažení žádaného výkonu (odečítáme na měřiči výkonu) je nutné doladit proud diodou na konstantní hodnotu snížením nebo zvýšením pomocného mikrovlnného signálu. Ten se ovládá impedančním transformátorem na boční straně boxu.

Dále je nutné provést kontrolu symetrie rezonančního zářezu rezonátoru procedurou Mode Check. V případě nesymetrie je nutno provést korekci iteračním postupem.

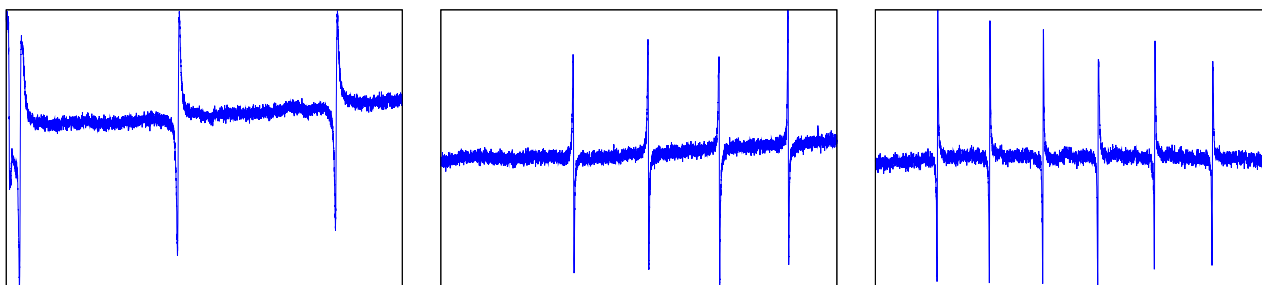
3.3 Amplitudu modulace magnetického pole

Nastavení se provede víceotáčkovým potenciometrem (amplituda modulace na Obrázku 13). Amplitudu odečítáme na osciloskopu připojeném jedním kanálem k výstupu z modulátoru.

3.4 Šířka a čas rozmítání magnetického pole

Spektrometr je schopen automaticky plynule projíždět magnetické pole v určitém rozsahu, který nastavujeme pomocí přepínače *Sweep width*. Pro přehledové spektrum je vhodnější větší šířka rozmítání, pro úzké spektrální úseky pak co nejmenší.

Čas rozmítání určuje za jakou dobu se projde celá šířka rozmítání magnetického pole. Kratší časy pro úzké čáry znamenají nižší přesnost (menší rozlišení), hodí se proto spíše na širší čáry, u kterých naopak příliš dlouhá doba záznamu je nežádoucí (během dlouhé doby může dojít ke změně podmínek atd.). Maximální citlivosti i rozlišení přístroje lze dosáhnout pouze velmi pomalým přeběhem.



(a) stupeň 3

(b) stupeň 4

(c) stupeň 5

Obrázek 12: Úkázky spektra pořízeného pro několik stupňů (šířek) rozmítání. Doba záznamu je u všech těchto měření stejná.

3.5 Zesílení měřicího zesilovače

Měřicí zesilovač má velmi vysoké zesílení (cca 130 dB) a nízký šum ($20 \text{ nV}\sqrt{\text{Hz}}$). Zesílení se řídí zařazením útlumového členu (ovládací prvek *nastavení útlumu*) do signálové trasy.

Při sledování vývoje čar, kde dochází k velkým rozdílům mezi intenzitami, bývá nutné měnit (a zaznamenávat) útlum i v průběhu měření.

3.6 Rychlost odezvy

Dolnofrekvenční propust za synchronním demodulátorem má volitelný parametr - časovou konstantu (ovládací prvek *response time*). Jí je určena doba integrace a tím i rychlost odezvy. Šířka pásma má vliv i na šum přístroje. Pro maximální citlivost je nutno použít co největších hodnot časové konstanty. Každé takové vyhlazení však vnáší jisté zkreslení. Pro úzké intenzivní čáry by měly být použity kratší doby odezvy (0.1 s), pro širší čáry, kde se zkreslení tolik neprojeví lze použít doby delší (1.0 s).

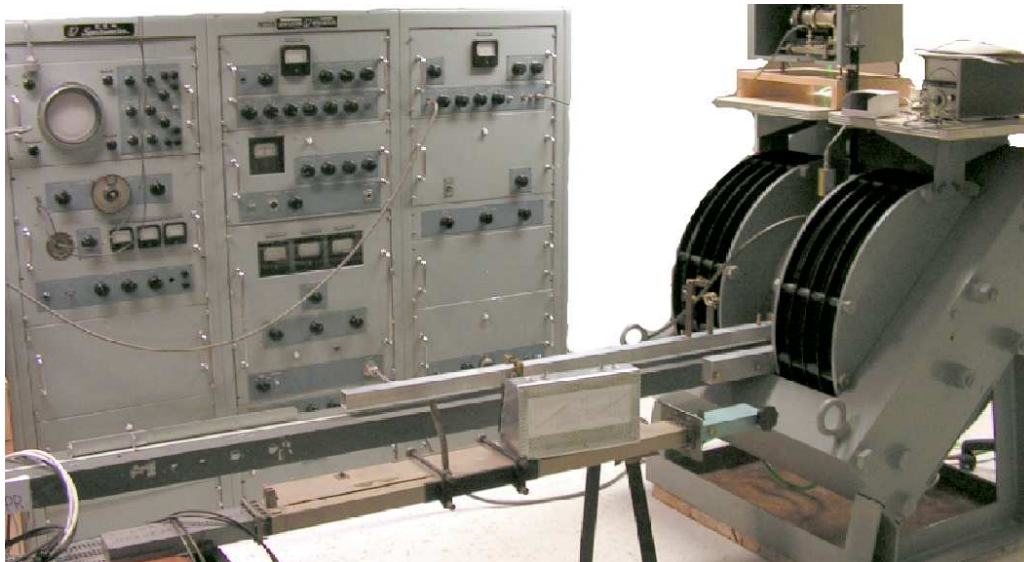
3.7 Technické parametry spektrometru JEOL-JES-3B

- rozsah indukce magnetického pole: 0.2-1.0T
- frekvence: 9-9.5 GHz (pásmo X)
- sířka pomalého rozmítání: 0.01 T - 0.1 T
- doba pomalého rozmítání: 5 min - 120 min
- měřicí výkon: $10 \mu\text{W}$ - 100 mW
- napětí na modulačních cívkách: 50 mV - 10 V
- citlivost pro N: 10^{12} cm^{-3}

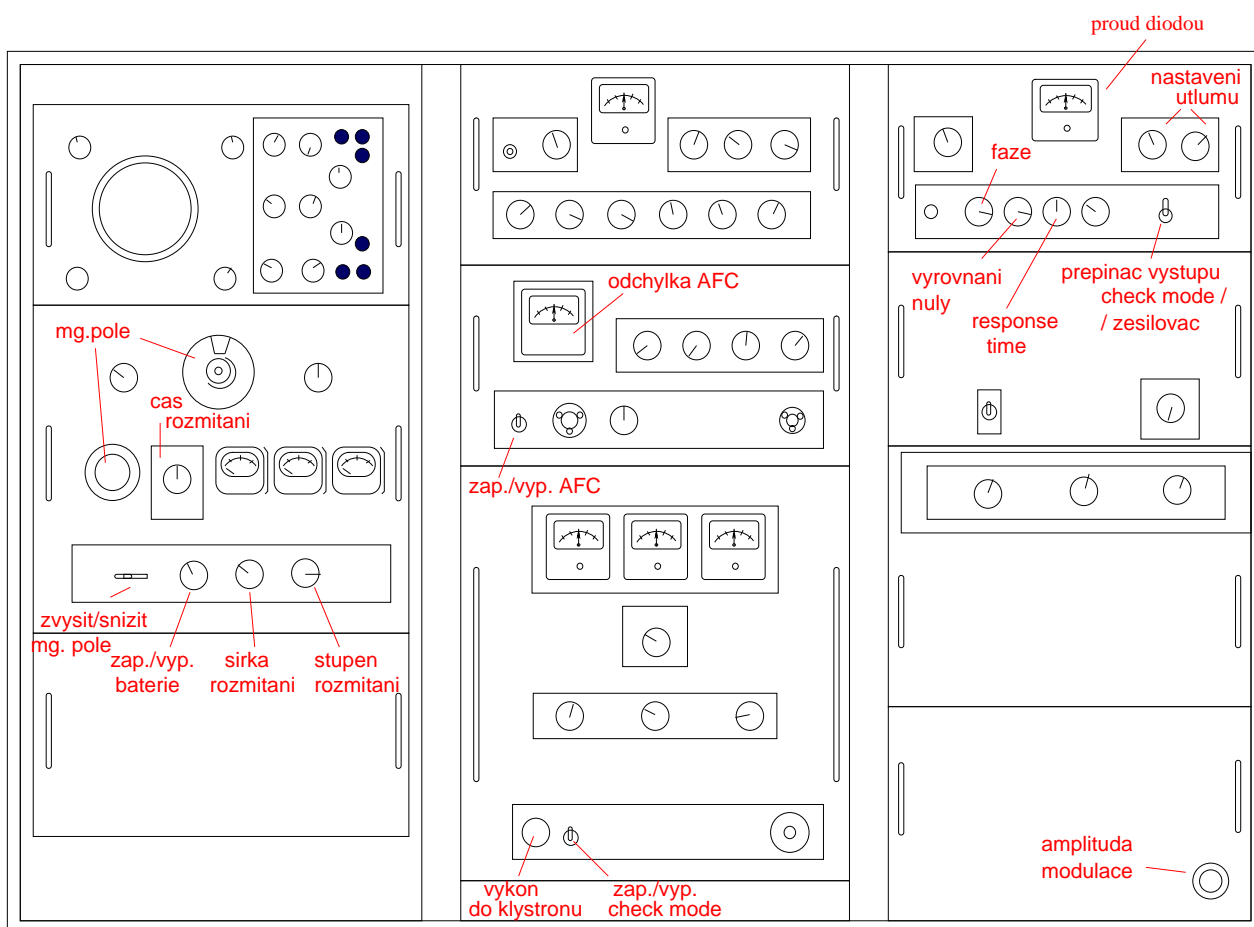
3.8 Typické nastavení pro vybrané spektrální čáry

	sweep width [stupeň]	sweep time [min]	amplituda modulace [V]	měřicí výkon [μW]	pozice čáry [mV]
O ₂ čára C	4	15	4-10		44.262
O(³ P)	4	15	10		35.330
¹⁴ N(⁴ S), ¹⁵ N(⁴ S)	1	30,60	0.080-0.100	20-50	26.230
H(² S)	1	30	0.080-0.100		28.340

Tabulka 1: Typické nastavení pro vybrané čáry.



(a) foto aparatury



(b) popis

Obrázek 13: JEOL-JES-3B a nejdůležitější ovládací prvky.

4 Kalibrace pomocí O₂

Pro určení absolutní koncentrace daných atomů nebo molekul je potřeba znát kromě absorbovaného výkonu, pravděpodobnosti přechodu a nastavení přístroje ještě řadu dalších faktorů, jako je geometrie rezonátoru, citlivost diody apod. Tyto faktory lze poměrně obtížně určit výpočtem nebo přímým měřením. Naštěstí jsou všechny tyto obtížně postižitelné faktory konstantní a nezávisí na druhu měřených částic. Proto můžeme použít metodu kalibrace známým vzorkem.

Existují chemické látky které poskytují stabilní a silný EPR signál, typickým příkladem je např. stabilní radikál DPPH (α,α -difenyl- β -pikrylhydrazyl). Pro kvantitativní měření EPR v dohasínajícím plazmatu je vhodnější plynný kalibrační vzorek. Nabízí se použití molekulárního kyslíku O₂, který je paramagnetický a snadno dostupný.

4.1 Princip kalibrace

Základním předpokladem je stavová rovnice ideálního plynu

$$p = nkT \quad (3)$$

Aparaturu napustíme molekulárním kyslíkem, který je paramagnetický a tudíž naší metodou detekovatelný. Navíc O₂ je stabilní molekula a tak se složení plynu samovolně nemění (kdybychom naopak napouštěli třeba kyslík v atomárním stavu, mohl by postupně reasociovat a tím zhatit naše kalibrační záměry); to je další nutnou podmínkou použitelnosti pro kalibrační účely. Zavedme značení z chemické kinetiky, kde [X] značí koncentraci částic X a pak z rovnice (3) můžeme určit absolutní koncentraci O₂:

$$[O_2] = \frac{p}{kT} \quad (4)$$

Zároveň pro tuto koncentraci zjistíme sílu EPR signálu (naměříme EPR čáru). Ačkoliv EPR spektrum molekulárního kyslíku je poměrně složité, lze celkem snadno rozpoznat čáru C (je to ta nejintenzivnější čára v našem rozsahu magnetického pole). S ní budeme pracovat. Máme tedy koncentraci (ze známého tlaku a teploty) a k ní odpovídající sílu signálu. Abychom určili absolutní koncentraci jiné částice, potřebujeme znát ještě poměr pravděpodobností přechodu pro obě částice (označme jej Q), tedy pro čáru C molekulárního kyslíku a částici, jejíž koncentraci chceme zjistit. Řekněme třeba, že zjišťujeme koncentraci N. Potom bude

$$\frac{[N]}{[O_2]} = Q_N \frac{\int \chi_N'' dH}{\int \chi_{O_2}'' dH} \quad (5)$$

kde χ'' je imaginární část magnetické susceptibility. Integrály $\int \chi'' dH$ jsou úměrné druhým integrálům přes zaznamenané EPR čáry (první integrací získáme skutečnou absorpční čáru z její derivace, druhým integrováním zjistíme plochu pod absorpční křivkou, která je úměrná koncentraci).

Koeficient Q , vztažený k čáře C molekulárního kyslíku, je například pro dusík N(⁴S) (pro jednu ze tří čar) (kterou nezáleží, všechny jsou stejně intenzivní) $Q_N = 5.88 \times 10^{-3}$, pro atomární kyslík O(³P) a signál složený ze všech šesti čar je $Q_O = 2.02 \times 10^{-3}$.

4.2 Přepočítání měřících parametrů

Protože zpravidla pro každou čáru je třeba nastavit parametry měření trochu jinak (jinou amplitudu modulace, jinou šířku rozmítání, jiný měřící výkon, . . .), pro účely kalibrace na absolutní koncentraci

je potřeba je přepočítat na jednotnou hodnotu. Máme-li tedy například určit absolutní koncentraci [N], bude platit

$$\frac{[N]}{[O_2]} = Q_N \times \frac{I_N}{I_{O_2}} \times \frac{M_{O_2}}{M_N} \times \left(\frac{W_N}{W_{O_2}} \right)^2 \times \left(\frac{T_{O_2}}{T_N} \right)^2 \times 10^{\frac{(X_N - X_{O_2})}{20}} \quad (6)$$

kde

I_N ... druhý integrál,

M_N ... amplituda modulace,

W_N ... šířka rozmítání (pro správné jednotky viz. Tabulka 2),

T_N ... čas rozmítání,

X_N ... útlum (v decibelech)

Druhý integrál se určí z měřených dat dvojnásobnou numerickou integrací. Výhodné bývá použití prvního momentu vůči středu symetrie EPR čáry, což ušetří jednu integraci a kumulaci šumu. Amplituda modulace se odečte z osciloskopu, čas rozmítání z ovládacího prvku stejně jako útlum. Jelikož ovládací prvek šířky rozmítání nemá použitelnou lineární stupnici, je třeba použít převodní tabulku:

	(přepínač <i>Sweep width</i>)				
	1	2	3	4	5
O ₂	35	70	168	339	664
N	53	91	200	391	764
O	55	91	193	365	710

Tabulka 2: Převodní tabulka pro šířky rozmítání. (Uvedené hodnoty jsou v $10^{-4}T/12\text{min}$, byly zjištěny na základě měření indukce magnetického pole při různých šířkách rozmítání).

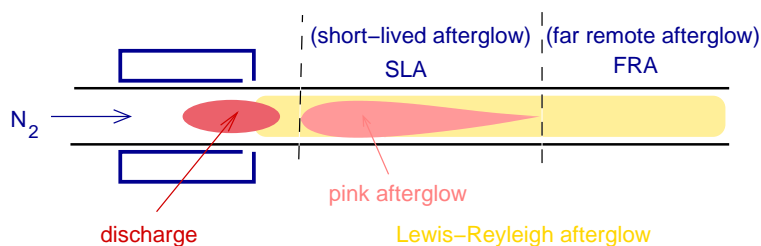
Například, pokud jsme měřili [O₂] na 4. stupni šířky rozmítání a N na 1. stupni, bude převodní faktor $\left(\frac{W_N}{W_{O_2}} \right)^2 = \left(\frac{53}{339} \right)^2$.

5 EPR ve fyzice plazmatu

Určení koncentrace reaktivních atomů v plazmatu a jeho dohasínání je poměrně náročný úkol. Pro absolutní a spolehlivá měření je nepoužitelná emisní spektroskopie, ani její modifikace jako např. aktinometrie. Hmotová spektrometrie nemusí být spolehlivá kvůli možným reakcím atomů na stěnách a mezi sebou navzájem během průletu iontovou optikou. Chemické metody potřebují složení plazmatu jen určitého typu, navíc jde zjevně o invazivní metodu. Přímá absorpční spektroskopie je velmi obtížná kvůli vysoké excitační energii u mnoha atomů, která si vynucuje použití vakuového UV záření. To pak přináší komplikace po celé optické trase.

Vlastně jedinými použitelnými metodami se jeví metody laserem indukované flurescence a elektronové paramagnetické rezonance. EPR se používá ve fyzice plazmatu od 50. let, ale značná finanční i experimentální náročnost mimo jiné způsobila, že ÚFE PŘF MU je jediným v Evropě a jedním z možná několika pracovišť na světě, kde se tato technika aktivně využívá.

5.1 Dohasínající dusíkové plasma



Obrázek 14: Schéma oblastí dusíkového dohasínání.

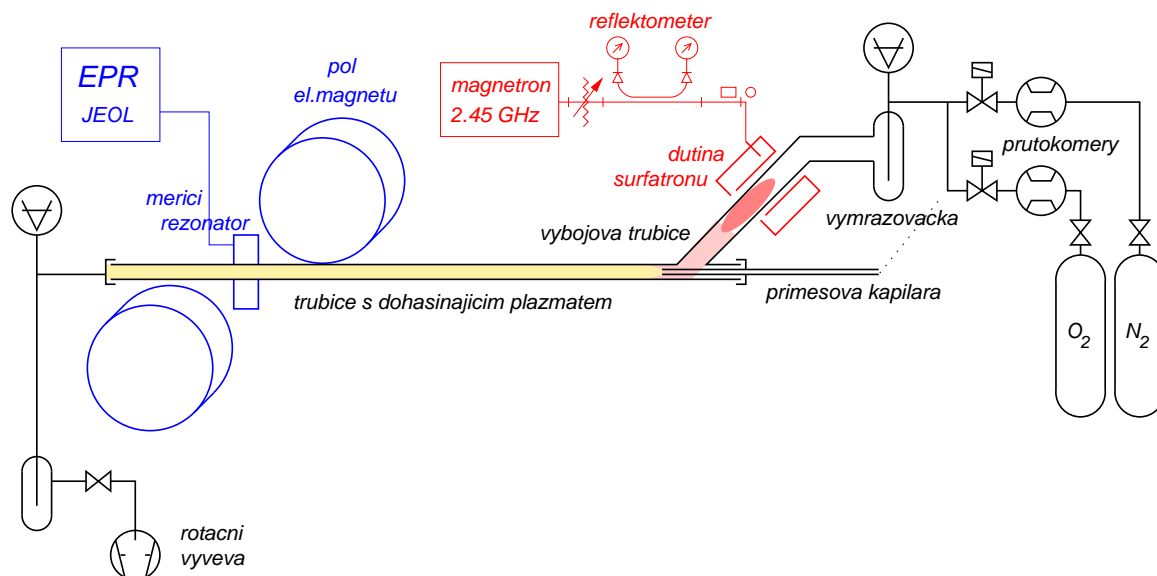
Proudí-li plyn aktivním plazmatem, jsou aktivní částice (atomy, excitované stavy, metastability) unášeny i do oblasti mimo aktivní výboj - vzniká tzv. dohasínající plazma. Tato oblast plazmatu se široce využívá k výzkumu i v aplikacích, zejména tam, kde je potřeba silně neizotermického plazmatu.

Přesto, že je dusíkové plazma studováno více než 150 let, existuje zde díky značně komplexní kinetice excitovaných stavů řada teoreticky nedokonale vysvětlených jevů. Příkladem může být tzv. pink afterglow (viz Obrázek 14), neboli oblast v dohasínání, kde se po zdánlivě temné a tedy neaktivní oblasti náhle znovu objevují elektrony, poměrně silné záření excitovaných molekul dusíku. Dusík je znám i svou schopností velmi dlouho skladovat energii a tak je pouhým okem snadné pozorovat záření vznikající i sekundy po skončení výboje. Značných změn v dohasínání lze dosáhnout přidáním i velmi malého množství příměsi do dusíku.

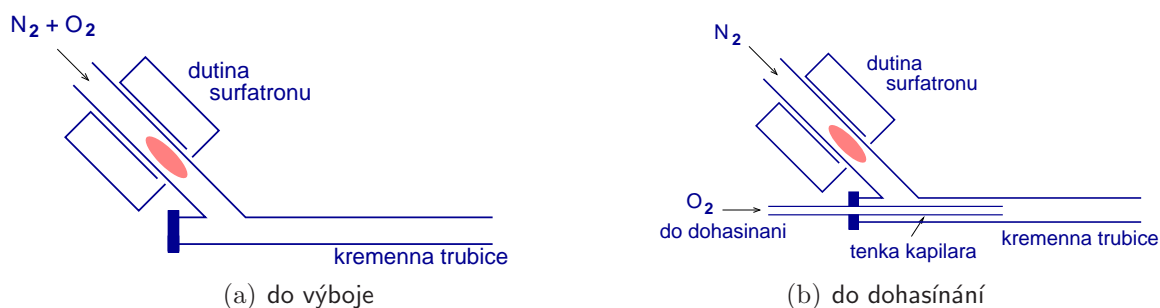
5.2 Experimentální uspořádání

Na Obrázku 15 je experimentální uspořádání uzpůsobené pro měření koncentrace atomů v dohasínajícím nízkotlakém plazmatu.

Pracovní plyny proudí ze zásobníků přes kontroléry průtoku. Plyny je možné libovolně míchat a to před výbojem nebo i za ním (viz detailní Obrázek 16). Směs prochází mikrovlnným výbojem do 1 m dlouhé křemenné trubice, ve které lze pozorovat dohasínání. Tato trubice prochází EPR



Obrázek 15: Experimentální uspořádání.



Obrázek 16: Dvě možnosti přidávání příměsi: a) ve směsi s hlavním plynem do výboje, b) do dohasinajícího plazmatu (až za surfatron).

reznátorem a vede až k ohebnému spojení s vakuovou pumpou. Díky posuvné liště tato konfigurace umožňuje měření v různých vzdálenostech od výboje.

Reference

- [1] P. Zeeman: The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance, *Nature* **55** (1897), 347
- [2] E. K. Zavojskij: Spin magnetic resonance in paramagnetics, *J. Phys. USSR* **9** (1945), 245
- [3] E. K. Zavojskij: Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields, *J. Phys. USSR* **9** (1945), 211–217

6 Úkoly měření

Vedoucím praktika bude vždy určeno, které z těchto dílčích úkolů a v jakém pořadí budou prováděny.

1. Start aparatury:
 - (a) zapnout chladicí okruh (voda musí jít do EPR i do útlumového členu v mikrovlnné trase od magnetronu)
 - (b) zapnout hlavní spínač
 - (c) zapnout pomocná zařízení: voltmetry, osciloskop, počítač, průtokoměry, pumpu, mikrovlnný výboj
 - (d) zapnout externí moduly: zesilovač, modulátor, AFC
 - (e) nastavit vzdálenost výboje od měřicího rezonátoru ve které chceme měřit
 - (f) provést check mode, srovnat symetrii, zapnout AFC
 - (g) nastavit kolečkem magnetické pole přibližně do polohy kde budeme hledat čáru
 - (h) nastavit rychlost, čas a stupeň rozmítání
 - (i) battery on
 - (j) zapnout zdroj pro cívky a pustit proud do cívek (mezi 20 a 30mA)
 - (k) nastavit amplitudu modulace
 - (l) nastavit response time
 - (m) nastavit útlum
 - (n) nastavit měřicí mikrovlnný výkon, srovnat symetrii
 - (o) zapnout zapisovač, automatický program a hledat čáru
2. Hledání čáry: Jelikož spektrometr JEOL-JES-3B neumožňuje zadat absolutní hodnotu magnetického pole, ale pouze hodnotu napětí na předřadném odporu, která s tímto magnetickým polem souvisí (byť díky syčení jádra elektromagnetu nelineárně), je třeba neznámou spektrální čáru ručně hledat (měníme indukci magnetického pole a hledáme hodnotu, při které uvidíme na záznamu zákmit). Pro nastavení indukce magnetického pole slouží kolečko v levém horním panelu spektrometru. Předtím než začneme hledat polohu čáry, je třeba mít nastavenou alespoň přibližně amplitudu modulace magnetického pole.
3. Nalezení optimální modulace
4. Nalezení optimálního měřicího výkonu
5. Ověření tlakové závislosti intenzity čar molekulárního kyslíku O₂
6. Závislost [N] na příměsi O₂ přidávané do výboje
7. Závislost [N] na příměsi O₂ přidávané do dohasínání
8. Určení izotopického poměru ¹⁴N a ¹⁵N
9. Závislost tvaru čáry O na tlaku
10. Vliv proudu diodou na citlivost
11. Vypínání