

Related topics

Zeeman effect, energy quantum, quantum number, resonance, g -factor, Landé factor.

Principle and task

The g -factor of a DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) and the half-width of the absorption line are determined, using the ESR apparatus.

Equipment

ESR resonator with field coils	09050.00	1
ESR power supply	09050.93	1
Power supply, universal	13500.93	1
Oscilloscope, 20 MHz, 2 channels	11454.93	1
Digital multimeter	07134.00	1
Screened cable, BNC, 1 750 mm	07542.11	4
Adapter, BNC-socket/4 mm plug pair	07542.27	1
Connecting cord, 500 mm, blue	07361.04	3
Connecting cord, 500 mm, red	07361.01	2
Connecting cord, 500 mm, yellow	07361.02	2
 Options:		
Teslameter, digital	13610.93	1
Hall probe, tangent., prot. cap	13610.02	1

Problems

With ESR on a DPPH specimen determination of

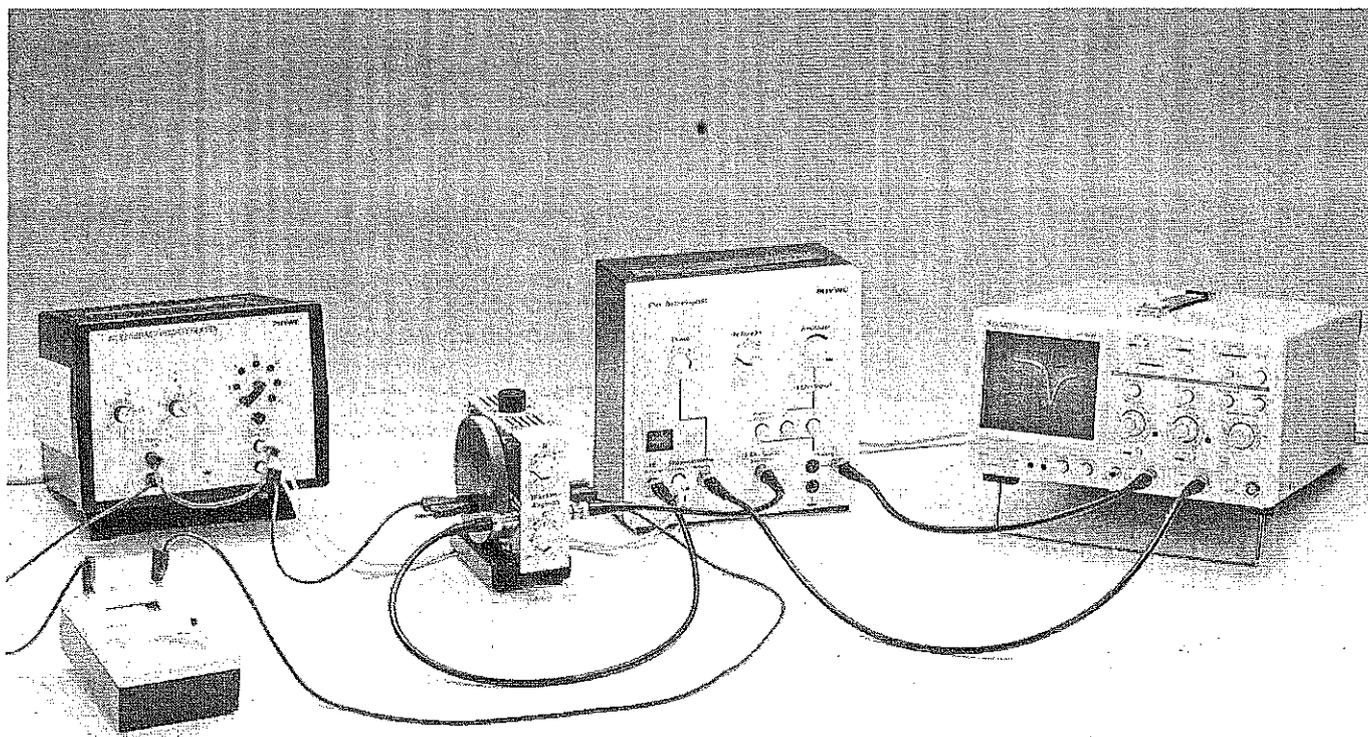
1. the g -factor of the free electron, and
2. the half-width of the absorption line.

Set-up and procedure

A symmetrically fed bridge circuit (Fig. 2a) contains a variable resistor R in one branch and a high-quality tuned circuit (resonator) in the other. The specimen is located in the coil of the tuned circuit. Normally, the bridge is balanced so that the complex impedance of both branches is the same and consequently there is no voltage between points a and b . If the external magnetic field is now so adjusted that the resonance absorption occurs in the specimen, the bridge becomes unbalanced and the voltage set up between a and b rectified and amplified.

If the magnetic field is modulated with 50 Hz a.c. (voltage 2 V), the resonance point is passed through 100 times a second (Fig. 3), and the absorption signal can be displayed on an oscilloscope, provided the x -deflection is driven with the same a.c. voltage in the correct phase.

Fig. 1: Experimental set-up for determining characteristic curves.



Département des Sciences de la Matière
Laboratoire de Physique-Enseignement
ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
 46, Allée d'Italie
 69364 LYON Cedex 07

Fig. 2a: Measuring bridge of the ESR apparatus.

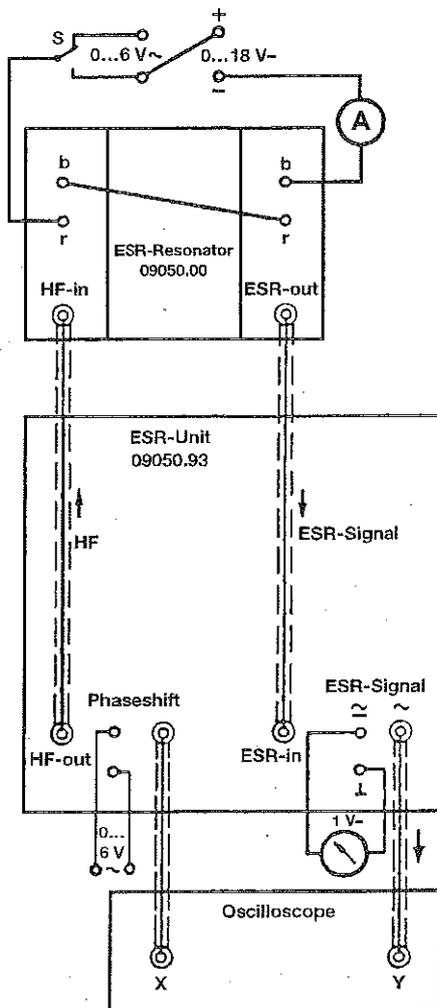
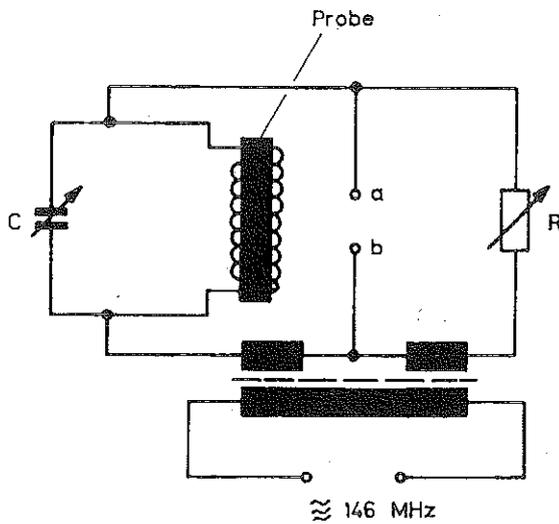
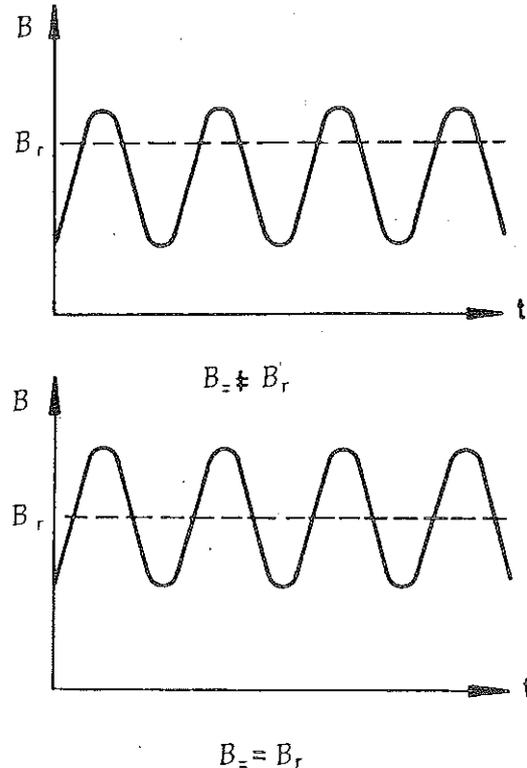


Fig. 2b: Wiring diagram.

Fig. 3: The magnetic field B is compounded from a d.c. field B_{\pm} and an alternating field B_{\sim} , so that $B = B_{\pm} + B_{\sim}$. Through I_{\pm} , B_{\pm} is to be adjusted so that $B_{\pm} = B_r$.



First, the bridge has to be balanced. In doing this (without external magnetic field), "R" on the resonator is brought to its central position and "C" to the lefthand stop. On the ESR power supply, key 8 "bridge balancing" (see operating instructions) is pressed, the oscilloscope input is switched to d.c. and 1 V/cm and the line is brought to the zero with 12 "Zero" (beforehand bring to zero with "Position" in GND setting). For the wiring see Fig. 2b and operating instructions.

Now the absorption signal can be searched for: the coil current is set to about 1.3 A, button 10 " \approx " pressed and the zero line again brought to the centre with 12. The signal can now be sought with 25 "C", while continuously correcting the zero point with 12.

As soon as a signal appears, both lines are made to coincide with 13 "Phase". As long as the resonance frequency of the tuned circuit does not correspond to the oscillator frequency, the signal appears asymmetrical or as a derivative. The resonator should thus be tuned with 25 "C" until a symmetrical absorption signal of maximum amplitude appears on the oscilloscope. The sensitivity of the oscilloscope is increased so that the signal reaches a height of 8-10 cm. By varying the d.c. current in the coil, the signal can be brought to the centre of the screen, so that the minimum is on the y-axis, (correct again with 13 "Phase" if necessary). The resonance magnetic field B_r can be calculated from the d.c. current I_{res} now flowing.

If the signal is now adjusted so that the x-axis goes exactly half way through the height of the signal, then, once the alter-



nating voltage modulation has been switched off, the two current values at which the moving spot crosses the x-axis can be determined by slowly varying the d.c. current in the coil. The half-width of the signal is calculated from the difference between these currents.

Theory and evaluation

If an electron of mass m and charge e is located in an electromagnetic field with vector potential \vec{A} and scalar potential ϕ , then its steady-state energy level and characteristic states are given by the solutions of the Dirac equation.

If the equation is solved for the ψ , component of the state spinor, it reads:

$$(\vec{\pi}^2 + \mu_B 2\vec{S} \cdot \vec{B}) \pi_1 = \epsilon \psi_1 \quad (1)$$

where

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} \quad (\text{Bohr Magneton})$$

$$= 9.27 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + e/c \vec{A}$$

where \vec{p} is the momentum, c the velocity of light, \vec{S} the electron spin operator, and $\vec{B} = \text{rot } A$ is the magnetic field. h is Planck's constant

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js,}$$

and

$$\epsilon = \frac{1}{2} (1 + (E/mc^2)) (E - mc^2)$$

is approximately the excess of energy over the residual mass energy.

For a free electron in a uniform magnetic field, the second term (Zeeman term) interchanges with the first in the Hamiltonian operator of (1), and the energy level

$$\epsilon = \epsilon_0 + \mu_B 2S_z B_z, \quad \text{is obtained}$$

if the z-axis lies in the direction of the magnetic field.

ϵ_0 is the energy of the electron without a magnetic field.

If the diamagnetic contribution from the first term of (1) is disregarded in the general case, then for the electron in a uniform magnetic field, the interaction Hamiltonian operator with the magnetic field, (Zeeman effect) is

$$H_Z = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}), \quad (2)$$

where \vec{L} and \vec{S} are the operators of the orbital and spin angular momentum respectively. In addition, the spinorbit interaction

$$H_{SO} = \lambda \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$$

should be taken into account, so that only the total angular momentum

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

is a conservation value.

In this case, H_Z (2) can be written

$$H_Z = \mu_B g_j \vec{B} \cdot \vec{J} \quad (3)$$

with the Landé factor

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

Disregarding the influence of the nuclear spin, the energy levels of H_Z , for magnetic fields in the Z-direction, are

$$E_Z = \mu_B g_j B m_j$$

with

$$m_j = j, j-1, \dots, -j.$$

The selection rule for magnetic transitions of the electron spin resonance experiment is

$$\Delta m_j = \pm 1$$

so that the absorption condition reads

$$\mu_B g_j B = \Delta E = hf.$$

In many cases, especially with molecular radicals, the angular momentum L of the unpaired electron is extinguished by the electric fields of the neighbouring atoms and molecules. In the case of DPPH, $L = 0$ and therefore

$$g_j = 2.$$

In (3),

$$\vec{\mu} = \mu_B \cdot g_j \cdot \vec{J} \quad (5)$$

is the magnetic moment of an electron with the angular momentum \vec{J} in units of the Bohr magneton μ_B .

If account is also taken of the exchange of virtual photons between the electron and a radiation field in the static limit through inclusion of the vertex corrections in increasing order, a modified abnormal magnetic moment of the electron is obtained as a series in the fine-structure constant α :

$$\alpha = \frac{e^2}{h \cdot c}$$

$$\vec{\mu} = \mu_B (1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots) g_j \vec{J} \quad (6)$$

The correction factor in the parentheses of equation (6) is generally taken into account in g_j , so that g_j then $\neq 2$.

Fig. 4 shows the energy level in the magnetic field B , for DPPH.

By supplying the corresponding energy, transitions can be induced between the levels:

$$hf = g_j \mu_B H.$$

The probability of transition depends on the occupation number and on the transition matrix elements. The latter are the same for absorption and emission processes.

Because of the interactions of the spins with the lattice or with one another, the levels are not sharply defined, and this leads

to a line width of the absorption spectrum and prevents an equipartition of the levels (saturation) because of the corresponding relaxation processes.

The occupation numbers are given in accordance with the Boltzmann relation by:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\mu_B B}{kT}},$$

where k is the Boltzmann constant. It is customary to take account of other interactions in the constant g which vary linearly with B , e.g. the contact of Fermi interaction with the nucleus, i.e.

$$g = g_j(1 + WM),$$

where g is specific for the measured substance and f is predetermined at 146 MHz by the apparatus, so that B must be varied to satisfy the resonance condition.

For the magnetic field of a Helmholtz arrangement with $w = 250$ turns, current I and radius $R = 0.054$ m,

$$B = 0.7155 \cdot \mu_0 \cdot \frac{w \cdot I}{R}$$

on the axis of symmetry between the coils, where

$$\mu_0 = 1.256 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T \cdot m}{A}$$

With the numerical values stated, one obtains

$$B = 4.16 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T}{A}$$

For the g -factor, one obtains:

$$g = 10.43 \cdot \frac{1}{B_r}; B_r \text{ in teslas}$$

or

$$g = 2.507 \cdot \frac{1}{I_r}; I_r \text{ in amperes,}$$

with the stated values.

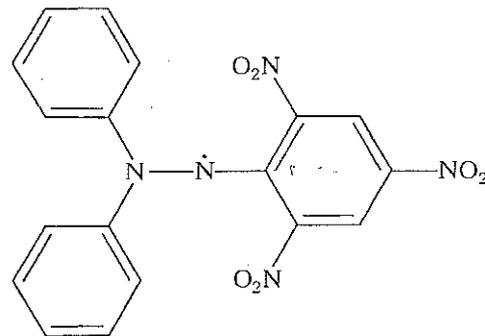
A resonance current of 1.245 A was measured, corresponding to a g -factor of 2.02, and a half-width value of $2.7 \cdot 10^{-4}$ T.

(Literature values for DPPH:

$g = 2.0037$, half-width $2.8 \cdot 10^{-4}$ T).

Note:

The analyzed specimen DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) is an organic, paramagnetic material with one stable radical. The magnetic moment of the molecule is determined only by the spin moment of the valence in the "N"-bridge.



RESONANCE DU SPIN ELECTRONIQUE

Bobines reliées en série

Résonateur ESR

"=" + "v"

HF Entrée

HF Sortie

Alimentation Résonateur ESR

PHYWE

Phase

Point Zéro

Amplitude(Max)

(position Droite)

ESR-Signal

Equilibrage

Pont

0 I

HF Sortie

146 MHz

ESR-Signal

Entrée

Sortie

Vers Entrée X de l'Oscillo.

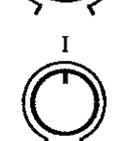
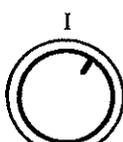
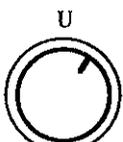
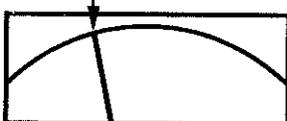
1V / Div

Vers Entrée Y de l'Oscillo.

50mV / Div

1.3 A

PE 1512 0-35V 3A PHILIPS

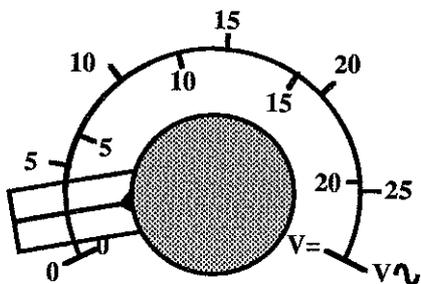


3-5V 10V 35V 3.5A 1A 350mA

M/A

Alimentation Universelle

PHYWE



0 I

0...20V=

12A

0...25V~

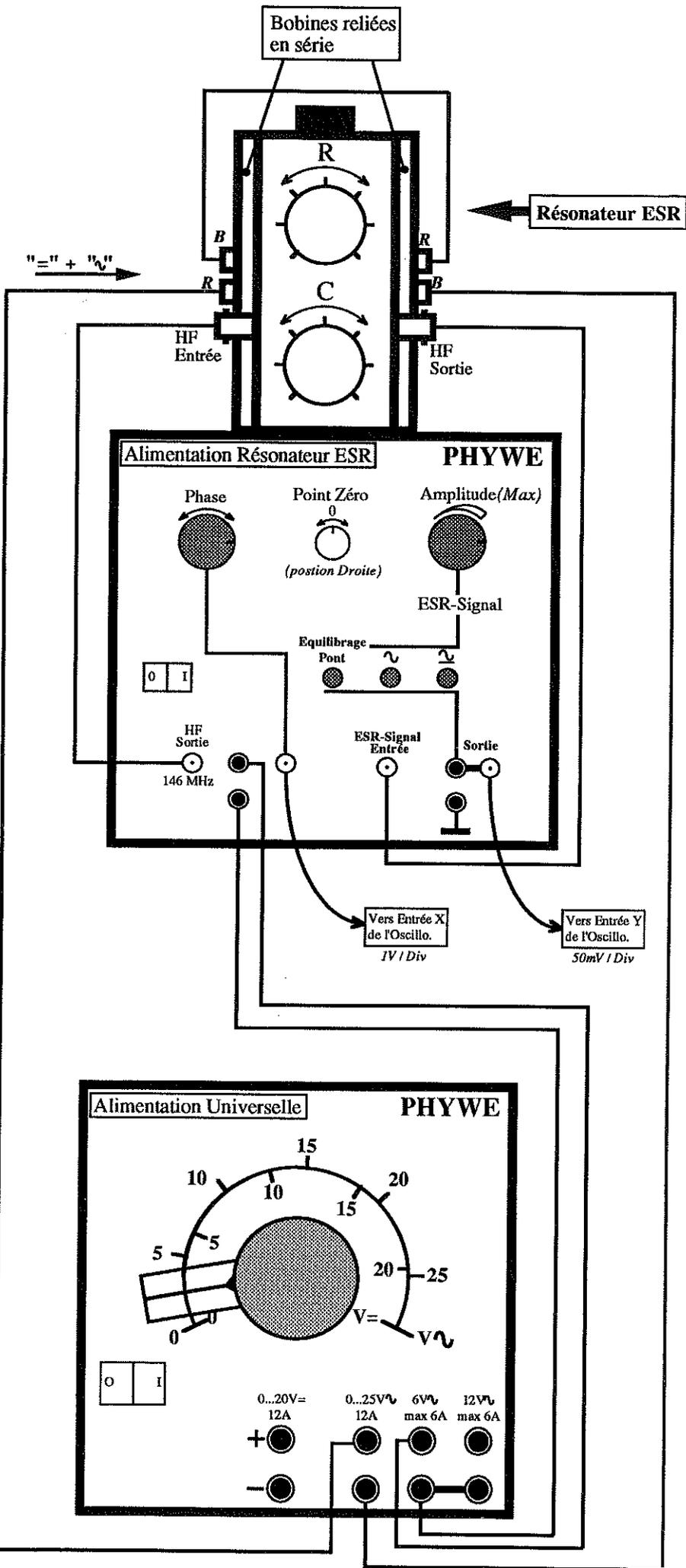
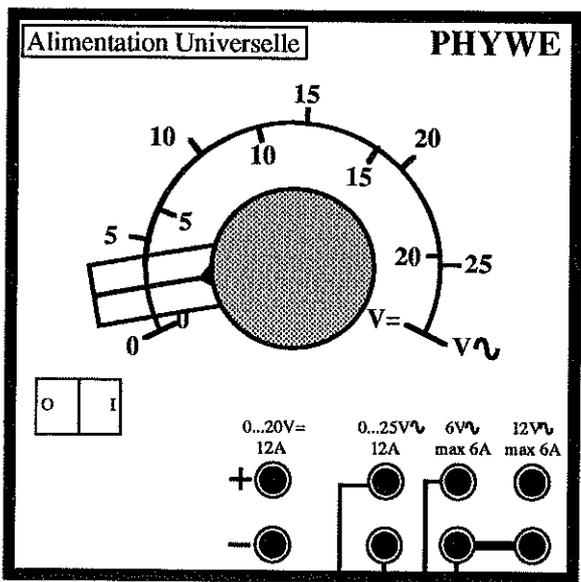
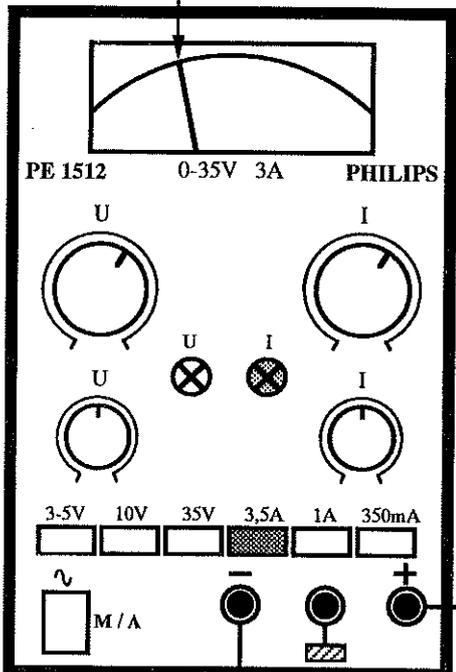
12A

6V~

max 6A

12V~

max 6A



Termes analogues

Effet Zeemann, Quantum énergétique, nombre quantique, résonance, facteur g, facteur de Landé.

Principe

Avec un appareillage de résonance du spin électronique (ESR) on détermine le facteur g d'un échantillon de diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) ainsi que la largeur de valeur moyenne de la raie d'absorption.

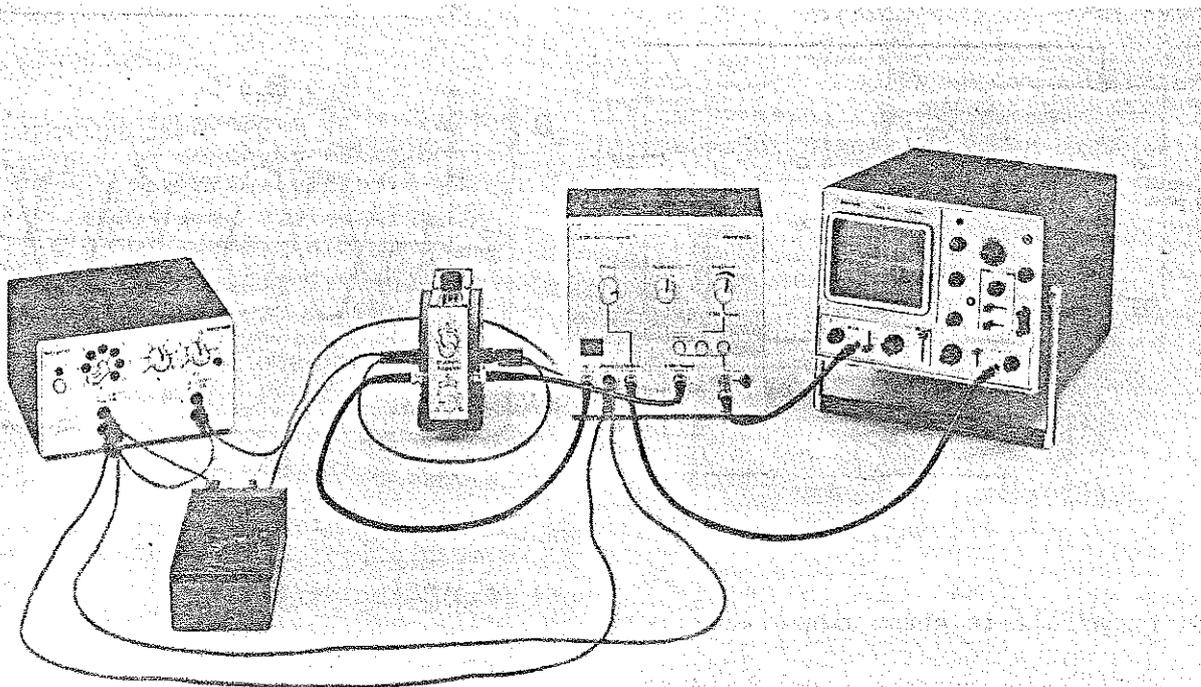
Matériel

Câble blindé, BNC, l = 750 mm	07542.11	4
Fil de connexion, 250 mm, brun	07360.12	2

Fil de connexion, 500 mm brun	07361.12	5
Adaptateur, douille BNC/ fiche 4 mm	07542.20	1
Fiche à manchon	07542.04	1
Résonateur ESR avec bobines de champ	09050.00	1
Alimentation pour résona- teur ESR	09050.93 ⁺	1
Alimentation universelle	11704.93 ⁺	1
Oscillographe 15 MHz, 2 canaux	11445.93 ⁺	1
Multimètre à affichage nu- mérique	07029.00	1
Accus et chargeur pour	07029.00	1
	07029.01	1

Les appareils marqués d'une ⁺ sont prévus pour un raccordement au réseau de 220 V ~, 50 Hz. Ils peuvent aussi être livrés pour d'autres tensions et fréquences de secteur.

Fig. 1: Montage pour la mesure de la résonance du spin électronique.



Problème

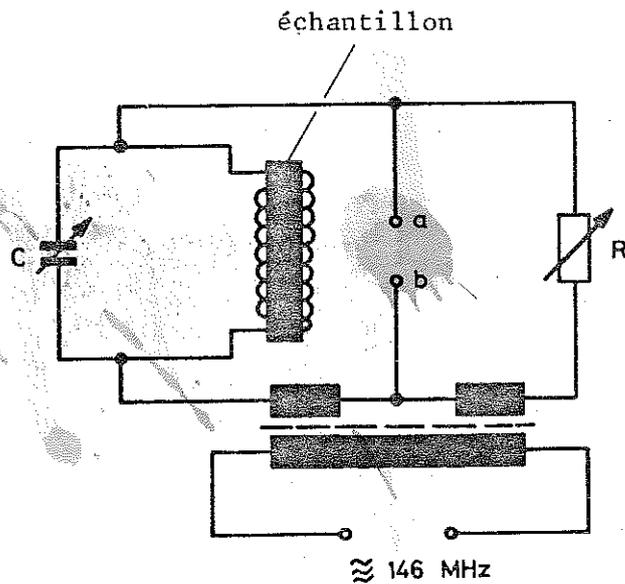
Avec une résonance du spin électronique, on détermine sur un échantillon de diphénylpicrylhydracyl (DPPH)

1. le facteur g de l'électron libre
2. la largeur de valeur moyenne de la ligne d'absorption.

Montage et mode opératoire

Un montage en pont (fig. 2) alimenté symétriquement contient sur une branche une résistance variable R , et sur l'autre un circuit oscillant de haute qualité (résonateur). L'échantillon se trouve dans la bobine du circuit oscillant. Le pont est normalement équilibré de telle façon que l'impédance des deux branches soit d'égale valeur, c.à.d. qu'il n'y ait pas de tension entre les points a et b . Si, maintenant, on règle le champ magnétique extérieur afin qu'il y ait apparition de résonance d'absorption dans l'échantillon, le pont sera déséquilibré et la tension apparaissant entre a et b peut être redressée et amplifiée.

Fig. 2: Pont de mesure de l'appareillage de résonance du spin électronique.

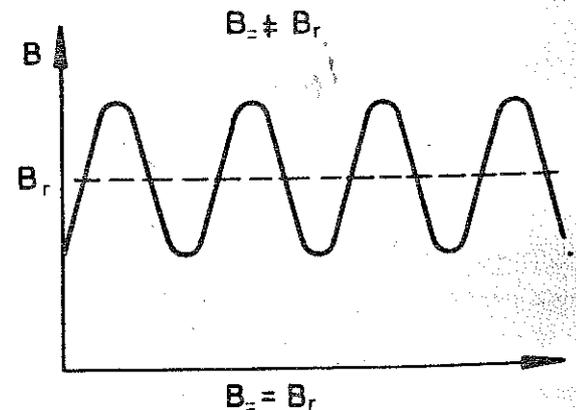
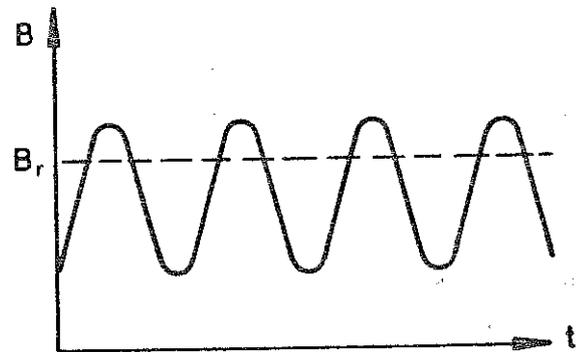


Si on module le champ magnétique avec un courant alternatif de 50 Hz (tension 2 V), la résonance est balayée 100 fois par seconde (fig. 3) et on peut représenter le signal d'absorption

sur un oscillographe dans la mesure où la déviation en x est effectuée avec la même tension alternative de phase correcte.

On commence par équilibrer le pont. On met (sans champ magnétique extérieur) "R" sur le résonateur en position moyenne et "C" en butée à gauche. On enfonce sur l'alimentation du résonateur le bouton 8 "équilibrage pont" (voir notice d'emploi), on branche l'entrée de l'oscillographe sur DC et le règle sur 1V/cm, on amène par le bouton 12 "Point zéro" la ligne en position zéro (précédemment amener sur zéro en position GND avec le bouton "Position").

Fig. 3 : Le champ magnétique B se compose d'un champ continu $B_{\underline{\underline{}}}$ et d'un champ alternatif B_{\sim} , de sorte que $B = B_{\underline{\underline{}}} + B_{\sim}$. $B_{\underline{\underline{}}}$ est à régler (par $I_{\underline{\underline{}}}$) pour que $B_{\underline{\underline{}}} = B_r$.



On peut maintenant rechercher le signal d'absorption: Le courant de la bobine est réglé à environ 1,3 A, le bouton "10" est enfoncé et la ligne zéro est ramenée par 12 au centre. Le signal peut maintenant être cherché avec "25", en continuant parallèlement à rectifier toujours le point zéro avec 12.

Dès qu'un signal apparaît on amène les deux lignes en superposition avec 13 "Phase". Aussi longtemps que la fréquence de résonance du circuit oscillant ne concorde pas avec la fréquence de l'oscillateur, le signal apparaît en dérivation ou asymétrique. Le résonateur est donc à décaler aussi longtemps qu'il n'y a pas apparition sur l'oscillographe d'un signal d'absorption symétrique d'amplitude maximum. On augmente la sensibilité de l'oscillographe pour que le signal atteigne une hauteur de 8-10 cm. En modifiant le courant continu de la bobine, on réussit à placer le signal au centre de l'écran, de sorte que le minimum se trouve sur l'axe des y (éventuellement rectifier à nouveau avec 13 "Phase"). A partir du courant continu I_{res} traversant la bobine, on peut calculer le champ magnétique de résonance B_r .

Si on règle maintenant le signal pour que l'axe des x passe exactement à mi-hauteur du signal, on peut déterminer, après arrêt de la modulation de la tension alternative et en modifiant lentement le courant continu de la bobine, les deux courants dont le point passe par l'axe des x . La différence entre ces courants permet de calculer la largeur de valeur moyenne du signal.

Théorie et exploitation

Si un électron de masse m et de charge e se trouve dans un champ électromagnétique avec un potentiel vectoriel \vec{A} et un potentiel scalaire ϕ , les niveaux d'énergies stationnaires et les états naturels sont donnés par les solutions de l'équation de Dirac.

Si on résout suivant le composant ψ_1 du spin total d'état, elle s'écrit:

$$\left(\frac{\pi^2}{2m} + \mu_B \vec{2S} \cdot \vec{B}\right) \psi_1 = \epsilon \psi_1 \quad (1)$$

où

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (\text{magnéton de Bohr})$$

$$= 9,27 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2,$$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + e/c \vec{A}$$

\vec{p} est l'impulsion, c la vitesse de la lumière, \vec{S} l'opérateur du spin électronique et $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ le champ magnétique. h est le facteur de Planck du quantum d'action

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

et

$$\epsilon = \frac{1}{2} (1 + (E/mc^2)) (E - mc^2)$$

est approximativement l'énergie excédentaire par rapport à l'énergie de masse résiduelle.

Pour un électron libre dans un champ magnétique homogène, le deuxième terme (terme Zeemann) commute avec le premier dans l'opérateur de Hamilton de (1) et on obtient les niveaux d'énergie

$$\epsilon = \epsilon_0 + \mu_B 2S_z B_z,$$

si on prend l'axe des Z dans la direction du champ magnétique.

ϵ_0 est l'énergie de l'électron sans champ magnétique.

Si on néglige dans le cas général, l'apport diamagnétique du premier terme de (1), on obtient pour l'électron dans un champ magnétique homogène, l'opérateur hamiltonien d'interaction avec le champ magnétique (effet Zeeman)

$$H_Z = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2)$$

\vec{L} resp. \vec{S} est l'opérateur du moment cinétique orbital resp. du moment cinétique du spin. D'autre part, l'interaction orbite-spin

$$H_{so} = \lambda \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$$

doit être prise en considération de sorte que seul le moment cinétique de rotation total

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

est une grandeur de conservation. H_Z (2) peut être écrit, dans ce cas

$$H_Z = \mu_B g_j \cdot \vec{B} \cdot \vec{J} \quad (3)$$

avec le facteur de Landé

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

En négligeant l'influence du spin du noyau, les niveaux d'énergie d' H_Z pour des champs magnétiques dirigés suivant l'axe des Z sont

$$E_Z = \mu_B g_j B m_j$$

avec

$$m_j = j, j-1, \dots -j.$$

La règle de sélection pour des transitions magnétiques de l'expérience de résonance du spin électronique est

$$\Delta m_j = \pm 1,$$

de sorte que la condition d'absorption s'exprime par

$$\mu_B g_j B = \Delta E = hf.$$

Dans beaucoup de cas, particulièrement pour des radicaux de molécules, le moment cinétique de rotation L de l'électron impair est effacé par le champ électrique des atomes et molécules voisins. Dans le cas du DPPH, $L = 0$ et donc

$$g_j = 2.$$

En (3)

$$\vec{\mu} = \mu_B \cdot g_j \cdot \vec{J} \quad (5)$$

est le moment magnétique d'un électron avec le moment cinétique de rotation \vec{J} , en unités du magnéton de Bohr μ_B .

En faisant intervenir en plus l'échange de photons virtuels entre l'électron et un champ de rayonnement à la limite statique par incorporation de la correction de Vertex dans un ordre croissant, on obtient un moment magnétique anormal et modifié de l'électron sous forme d'une série à partir de la constante de structure fine α :

$$\alpha = \frac{e}{\hbar c}$$

$$\vec{\mu} = \mu_B \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots \right) g_j \vec{J} \quad (6)$$

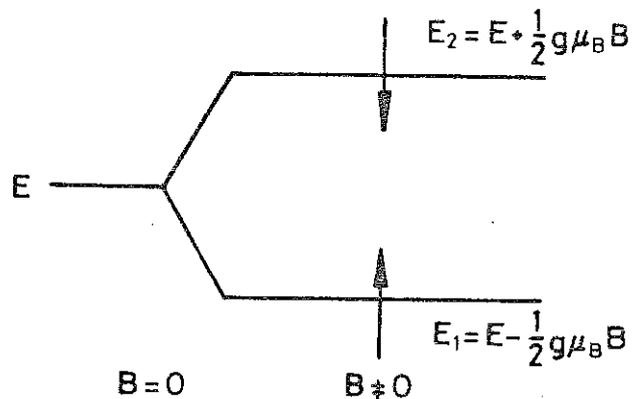
Le facteur de correction se trouvant entre parenthèse dans l'équation (6) est en général incorporé dans g_j , ce qui fait apparaître $g_j \neq 2$. Pour le DPPH la figure 4 donne les niveaux d'énergie dans le champ magnétique B .

En amenant l'énergie correspondante, on peut induire des transitions entre les niveaux:

$$hf = g_j \mu_B H.$$

La probabilité de transition dépend de la population ainsi que des éléments matriciels de transition. Ces derniers sont identiques dans les processus d'absorption et d'émission.

Fig. 4: Dédoublément des niveaux d'énergie dans le champ magnétique.



A cause de l'interaction des spins avec le réseau ou de celle des spins entre eux, les niveaux ne sont pas forts, ayant pour résultat une largeur de raie du signal d'absorption et empêchant une répartition égale des niveaux (saturation) par suite des processus de relaxation correspondants.

Suivant la population d'électrons on a d'après Boltzmann

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g_j \mu_B B}{kT}}$$

où k est la constante de Boltzmann.
Il est d'usage de prendre en considération dans la constante g_j , d'autres interactions, p.e.x. l'interaction de contact ou de Fermi avec le noyau, qui varie linéairement avec B ,

$$g = g_j (1 + \alpha B)$$

g est spécifique à la substance mesurée, α est donné par l'appareillage et est de 146 MHz, de sorte que pour remplir la condition de résonance, B doit varier.

Pour le champ magnétique avec une disposition Helmholtz ayant un nombre de spires $W = 250$, une intensité de courant I et un rayon $R = 0,054$ m, on a sur l'axe de symétrie entre les bobines

$$B = 0,7155 \cdot \mu_0 \cdot \frac{W \cdot I}{R} ;$$

avec

$$\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6} \frac{T \cdot m}{A} .$$

avec les valeurs des chiffres indiquées on obtient

$$B = 4,16 \cdot 10^{-3} \cdot I \frac{T}{A} .$$

On obtient pour le facteur g avec les valeurs indiquées

$$g = 10,43 \cdot \frac{1}{B_r} ; \quad B_r \text{ en tesla}$$

ou

$$g = 2,507 \cdot \frac{1}{I_r} ; \quad I_r \text{ en ampère}$$

1,245 A étant la valeur mesurée du courant de résonance, on obtient pour le facteur g une valeur de 2,02.

On a mesuré pour la largeur de valeur moyenne $2,7 \cdot 10^{-4}$ T.

(Valeur trouvée dans la littérature pour le DPPH: $g = 2,0037$, largeur de valeur moyenne $2,8 \cdot 10^{-4}$ T).

Bibliographie

- A. Abragam, E. Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford Univ. Press, London and New York 1970.
- K. Scheffler, H.B. Stegmann: Elektros spinresonanz, Springer Verlag Berlin 1970.