

SPETTROMETRO ESR

La risposta di un sistema di spin in condizioni di risonanza, lontano dalla saturazione, esibisce una componente in fase, dispersiva χ' , ed una in quadratura, assorbitiva χ'' proporzionale alla intensita' di eccitazione. χ' , χ'' , componenti reale ed immaginaria della suscettivita' magnetica.

In linea di principio, l'effetto della risonanza puo' essere osservato attraverso lo sfasamento e l'attenuazione dell'onda incidente.

In un sistema risonante (circuito RLC, cavit ) l'effetto e' misurabile o attraverso lo spostamento di frequenza o l'allargamento spettrale dell'elemento risonante.

Allo scopo di isolare la componente dispersiva o assorbitiva del campione, possono essere adottati vari accorgimenti.

In uno spettrometro di risonanza paramagnetica elettronica, per esempio, la sorgente eccitatrice e' agganciata in frequenza alla frequenza di risonanza della cavit  contenente il campione, cosicche' l'effetto dispersivo e' misurabile attraverso la variazione in frequenza della sorgente, mentre quello assorbitivo e' rivelabile via l'aumento della componente dissipativa, cioe' attraverso la variazione del fattore di merito dell'elemento risonante.

In Figura 1 e' riportato lo schema a blocchi semplificato di uno spettrometro ESR operante in onda continua nella configurazione con ponte in riflessione.

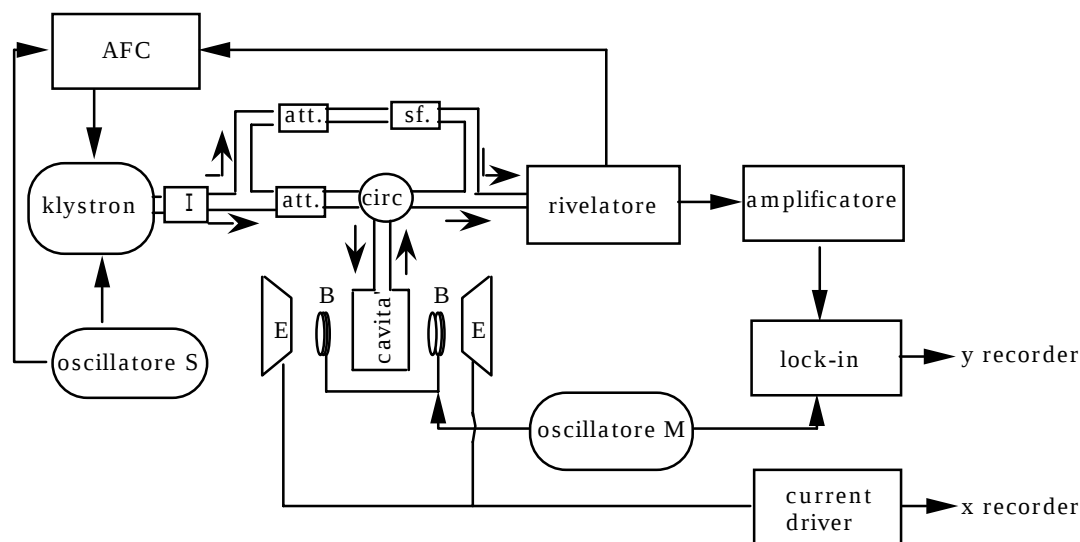


Figura 1 Schema a blocchi di uno spettrometro ESR in onda continua. Legenda: oscillatore S= oscillatore di stabilizzazione, oscillatore M=oscillatore di modulazione, E=espansioni del magnete, B= bobine di modulazione, att.= attenuatore, sf.= sfasatore, circ.=circolatore, I = isolatore.

Si puo' notare una sezione che provvede all'aggancio in frequenza della sorgente alla cavit  (AFC e oscillatore S) ed una dedicata alla rivelazione dell'assorbimento del campione in esame.

La sorgente a microonda, un Klystron reflex (sorgente versatile di potenza difficilmente superiore a qualche Watt), attraverso un isolatore che protegge la sorgente dalla potenza riflessa, invia potenza via un accoppiatore direzionale, un attenuatore etc. alla cavit  ,

inserita tra le espansioni E di un magnete in cui e' posto il campione paramagnetico.

Il generatore di microonde (*klystron*) e' un tubo elettronico che impiega il principio della modulazione della velocita' e impacchettamento degli elettroni per la produzione di potenza a microonde (Figura 2).

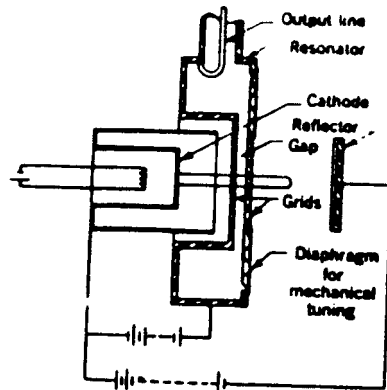


Figura 2 Schema del Klystron

Un fascio di elettroni e' accelerato dalla differenza di potenziale tra catodo e risuonatore. In condizioni di oscillazione, gli elettroni, transitando attraverso la griglia del risuonatore, vengono modulati in velocita' di modo che, riflessi dal potenziale negativo di un altro elettrodo, il *repeller*, si trovino raggruppati nel momento del secondo transito tra le griglie del risuonatore, cedendo cosi' energia alla cavit' del klystron. Se questa potenza e' sufficiente per superare le perdite possono essere sostenute oscillazioni stazionarie. L'intervallo di frequenza in cui il klystron puo' oscillare e' determinato dal fattore di merito del risuonatore, che assume normalmente il valore di qualche centinaia.

La tensione del repeller, modulando il tempo di transito tra due impacchettamenti successivi e' utilizzabile per variare la frequenza di oscillazione del klystron nell'intervallo permesso. Variando le caratteristiche meccaniche del risuonatore e' possibile cambiare la frequenza di oscillazione fino a circa 1 GHz per un klystron operante in banda X (8.2-12.4 GHz).

L'oscillazione iniziale e' innescata da fluttuazioni di rumore sempre presenti sia nel fascio che nella gap.

La cavit' risonante e' essenzialmente costituita da una parte di guida cortocircuitata da pareti; fissata la lunghezza d'onda λ nell'intervallo permesso per la propagazione in guida, il giusto posizionamento di tali pareti permette l'instaurarsi di onde stazionarie. La frequenza di risonanza e' determinata dalle dimensioni della cavit' stessa a , b , d (Figura 3). Il modo di oscillazione puo' essere, come nelle guide, TE (trasversale elettrico) o TM (trasversale magnetico). Nel primo caso il campo elettrico oscillante e' perpendicolare al lato pu' largo della sezione (lato a), nel secondo e' trasversale alla direzione z il campo magnetico oscillante. Il modo di oscillazione e' specificato da tre numeri m , n , p , che definiscono il numero di massimi possibili di campo elettrico lungo i lati a , b , e d rispettivamente; essi definiscono il numero di mezze lunghezze d'onda presenti in cavit'. In figura e' rappresentata una cavit' rettangolare eccitata nel modo TE_{102} , il campo elettrico e' parallelo all'asse y e le linee tratteggiate rappresentano le linee di forza del campo magnetico.

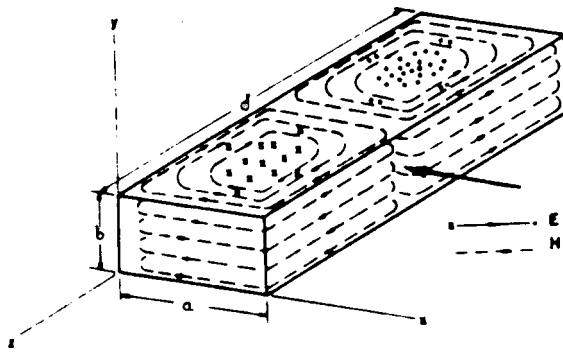


Figura 3 Cavita' risonante rettangolare

Il rivelatore e' un diodo a cristallo operante in regime lineare il cui opportuno livello di polarizzazione e' fornito da un braccio laterale costituito da un circuito a microonda alimentato dal klystron attraverso un accoppiatore direzionale e controllato in ampiezza e fase.

La discussione ed il principio di funzionamento delle altre componenti possono essere trovate in Collin (1).

La prima messa a punto dello spettrometro consiste nell'agganciare la frequenza del klystron a quella della cavita'. Inviando sul repeller una tensione a dente di sega in grado di spazzare tutto il modo del klystron (figura 4 sinistra) la frequenza di risonanza della cavita' e' posizionata al centro del modo del klystron.

Rimosso il dente di sega, e' inviata sul repeller una tensione sinusoidale che modula in frequenza la frequenza del klystron. La discriminazione in frequenza operata dalla cavita' converte la modulazione in frequenza in modulazione di ampiezza, cosi' la potenza a microonda che, via circolatore, e' inviata al diodo rivelatore risulta modulata in ampiezza (figura 4 destra).

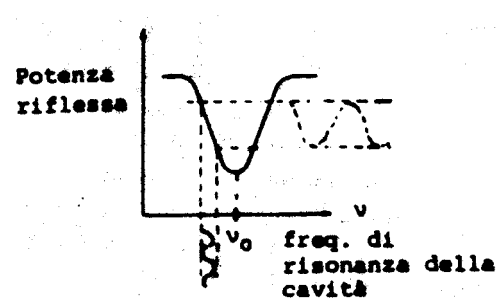
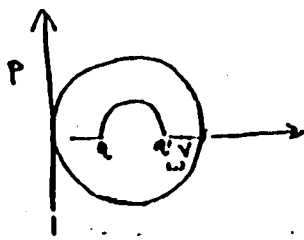


Figura 4 Sinistra : modo del klystron; destra conversione di modulazione da parte della cavita'

Il diodo rivelatore converte la risposta dalla cavita' in bassa frequenza e presenta, esattamente alla frequenza di risonanza della cavita' una frequenza doppia, mentre un massimo dell'ampiezza del segnale e' osservabile in corrispondenza dei flessi della cavita'. Se il segnale e' rivelato in fase, all'uscita dell'AFC si avra' un segnale in continua che, al variare della frequenza del klystron intorno a quella di risonanza della cavita' assume il profilo della derivata della risposta della cavita' (figura 5). Questa curva, detta di discriminazione della cavita', passa per lo zero quando le frequenza del klystron e della cavita' coincidono ed avra' un massimo ed un minimo in corrispondenza dei flessi.

L'intervallo tra il minimo ed il massimo rappresenta l'intervallo di aggancio: infatti se la fase e' giusta, la tensione in uscita dall'AFC inviata sul repeller del klystron tendera' a tenere la frequenza del klystron coincidente con quella di risonanza della cavit . L'operazione di aggancio klystron-cavit  seleziona la parte assorbitiva del segnale se osservata sul diodo rivelatore e quella dispersiva se invece e' monitorata la frequenza di oscillazione del klystron.

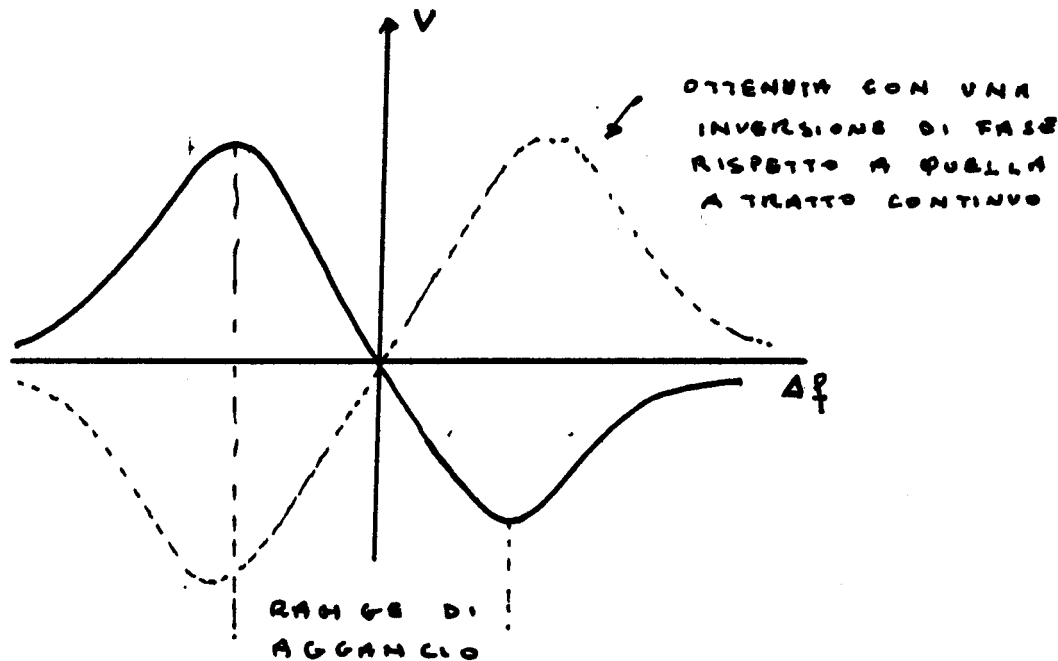


Figura 5 Curva di discriminazione

Torniamo ora alla parte del segnale del campione di interesse.

In assenza di risonanza magnetica e in condizioni di adattamento tra oscillatore e cavit  risonante, la potenza riflessa dalla cavit  sul rivelatore e' minimizzata.

Lo spettrometro ESR comprende un current driver in grado di regolare l'ampiezza e la velocit  di spazzata dei valori di campo magnetico statico. L'esperimento e' effettuato variando l'intensit  del campo magnetico statico esterno H_0 . Quando il campo magnetico statico H_0 assume valori per cui la frequenza del klystron risulta risonante, l'assorbimento da parte del campione causa la diminuzione del fattore di merito della cavit , della sua impedenza, e quindi l'aumento della potenza riflessa dalla cavit  e del segnale sul diodo rivelatore.

In linea di principio, la risposta del campione potrebbe essere osservata all'oscilloscopio prelevando il segnale dal diodo rivelatore, tuttavia questa tecnica di rivelazione non presenta la desiderata sensibilit : il fattore limitante e' il flicker noise ($1/f$ noise) introdotto dal diodo rivelatore, operante in questo modo a frequenza zero. E' quindi necessario introdurre la tecnica di modulazione del segnale e di rivelazione in fase. La codifica del segnale si ottiene modulando il campo magnetico statico esterno per mezzo di bobine aggiuntive, normalmente presenti nelle pareti della cavit  ed operanti alla frequenza di $\nu=100$ KHz.

Il segnale di assorbimento (microonda riflessa) risulta modulato a ν . Il segnale e' demodulato in bassa frequenza dal diodo rivelatore. Come risulta chiaro dalla figura 6, la

fase del segnale varia a seconda della posizione rispetto al picco di risonanza, mentre al centro della curva di risonanza la frequenza della modulazione raddoppia.

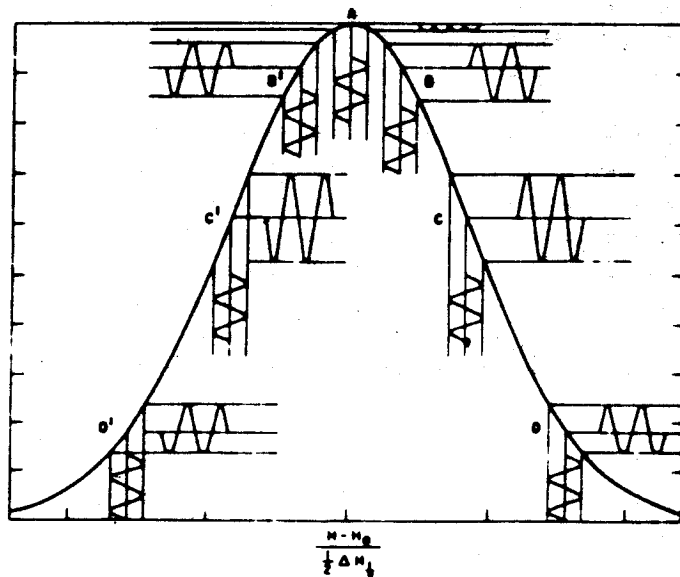


Figura 6 Il profilo a campana rappresenta la curva di assorbimento del campione paramagnetico. Le modulazioni di campo determinano il profilo della risposta (in derivata dell'assorbimento).

Il segnale è poi inviato ad un preamplificatore di basso rumore e quindi ad un rivelatore di fase, che ha come segnale di riferimento il segnale di modulazione del campo magnetico statico esterno e che consente di regolare la fase relativa dei segnali in ingresso.

Il rivelatore di fase migliora il rapporto S/N per effetto del tempo di integrazione θ (banda passante in uscita = $2/\theta$).

La forma di riga di risonanza ottenuta si presenta, grazie all'operazione di modulazione, in forma derivata. Infatti, riferendosi ancora alla figura 6, si nota che per un dato valore del campo magnetico statico, l'ampiezza del segnale modulato dipende dalla differenza delle ordinate, si ha cioè una ampiezza proporzionale al rapporto incrementale della funzione di assorbimento.

Particolare attenzione deve esser riposta nella scelta della ampiezza di modulazione, infatti una ampiezza di modulazione eccessiva, può provocare un allargamento fittizio della curva di assorbimento.

L'ottimizzazione del rapporto S/N di uno spettrometro ESR richiede la messa a punto di un gran numero di parametri.

Una discussione particolareggiata può essere trovata nelle dispense disponibili agli studenti su richiesta (2).

Brevemente sono richiamati di seguito richiamate le principali azioni e scelte necessarie per l'ottimizzazione della risposta di una spettrometro ESR

- i) diodo rivelatore: polarizzazione e scelta di frequenza di lavoro
- ii) ottimizzazione accoppiamento sorgente-ponte e ponte-rivelazione
- iii) configurazione omodina od eterodina
- iv) scelta frequenza di aggancio e di rivelazione: rumore sorgente
- v) cura della figura di rumore nell'elettronica di ricezione

vi) scelta tipo di aggancio: fase o frequenza

- 1) R.E. Collin, *Foundations for microwave engineering*, McGraw-Hill , Singapore (1992)
- 2) M. Giordano, *Dispense del corso Onde Elettromagnetiche*, Dipartimento di Fisica, Pisa