SPETTROMETRO LODESR

Nella configurazione tradizionale della spettroscopia *LODESR*, due klystron oscillanti a e v_1 inviano uguale potenza a microonda attraverso un circolatore nella cavita' risonante contenente il campione e posta in un campo magnetico statico v_2B .

La cavita' utilizzata per le misure e' una cavita' rettangolare oscillante nel modo ${\rm TE}_{102}$, alla frequenza di circa 9 GHz e dotata di un fattore di merito Q ~ 3000.

Il segnale della magnetizzazione longitudinale oscillante alla frequenza differenza $\delta = |v_1 - v_2|$ e' prelevato mediante due bobine di asse parallelo alla direzione del campo magnetico statico. Il segnale e' successivamente inviato ad un preamplificatore a basso rumore, ad un *lock-in amplifier* pilotato alla frequenza δ di oscillazione ed infine all'asse Y del registratore.

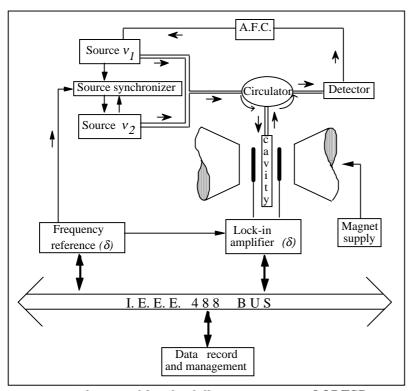


Figura 1 Schema a blocchi dello spettrometro *LODESR*.

Un circuito di aggancio tra le due sorgenti a microonda fissa la frequenza differenza δ al valore di un oscillatore di riferimento, per mezzo di un segnale di correzione inviato al repeller di uno dei due klystron (source 2). L'altro klystron, (source 1), e' agganciato in frequenza sulla frequenza di risonanza della cavita' con un circuito di stabilizzazione analogo a quello dello spettrometro ESR. In quest'ultima operazione particolare cura deve essere riposta nella scelta sia dell'indice di modulazione sia nella frequenza di modulazione del klystron 1.

Il fattore di merito non molto elevato Q 3000 della cavita' impiegata permette di evitare apprezzabili variazioni nella potenza incidente al variare di δ .

La scelta della frequenza differenza δ e' guidata dal valore del tempo di rilassamento longitudinale e delle caratteristiche del lock-in amplifier. Tipicamente i valori coprono l'intervallo 1~KHz e 1~MHz.

L'espressione del segnale della spettroscopia LODESR, rivelato in modulo, e' dato sotto opportune condizioni dalla (1, 2) (vedi ESR /LODESR in liquidi e liquidi complessi, L. Andreozz,i scuola INFM 1997)

$$|\Delta S_{z}| = \frac{(k_{B} T)^{-1} \omega_{0} \gamma^{2} B_{1} B_{2}}{16 \sqrt{(\omega_{1} - \omega_{2})^{2} + T_{1}^{2}}} | \Psi_{+}(i\omega_{1}) + \Psi_{-}(-i\omega_{2})|$$
[1]

dove i campi trasversali hanno frequenze angolari ω_1 e ω_2 e ampiezze B_1 e B_2 , $\Psi_{\pm}(z) \equiv \Psi_{S_{\pm}S_{\pm}}(z)$ indica la trasformata di Laplace della funzione di autocorrelazione di S_+ (_) che e' la forma di riga della spettroscopia ESR lineare.

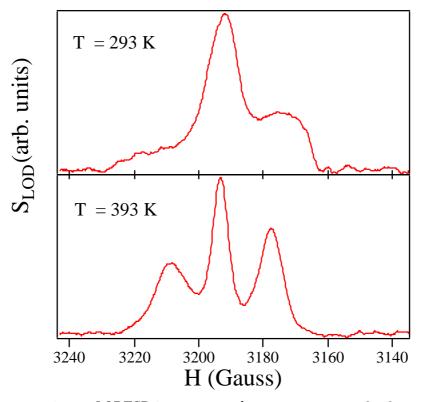


Figura 2a Curve *LODESR in spazzata di campo* per un radicale nitrossido (spin probe *colestano*) disciolto in una matrice polimerica (acronimo *PA*, vedi sezioni successive). Entrambe le acquisizioni sono state registrate a $\delta = 225$ KHz.

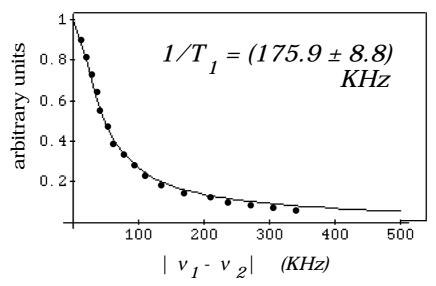


Figura 2b Paragone tra dati sperimentali e curva di fit, ottenuta dalla equazione [1] in un esperimento *LODESR* in spazzata di frequenza, effettuato a circa 303 K, per un radicale nitrossido (spin probe *colestano*) disciolto in una matrice polimerica (*PA*).

La fattorizzazione prevede l'esistenza di un unico tempo di decadimento della magnetizzazione longitudinale. Nel regime di fluttuazioni $^{\omega_0}$ $^{\tau} >> 1$, si dimostra che, variando la distanza $|^{\omega_1-\omega_2}|$ entro il valore del tempo di rilassameno trasversale T_2^{-1} , il segnale della spettroscopia LODESR riproduce lo spettro del rilassamento di S_z , determinato da un'unica costante T_1 . Questa procedura sperimentale e' chiamata LODESR in spazzata di frequenza

Inoltre, l'equazione [1] afferma che, se $\omega_1 \approx \omega_2$ la loro distanza $|\omega_1 - \omega_2|$ e' mantenuta costante, il segnale LODESR $|\Delta S_z|$, al variare del valore del campo magnetico statico, riproduce lo spettro registrato nell'usuale esperimento di ESR lineare (2, 3). Quest'ultima configurazione e' nota come LODESR in spazzata di campo.

Forme di riga per la spettroscopia *LODESR in spazzata di campo e di frequenza* sono riportate nelle Figure 2.

Con lo spettrometro tradizionale illustrato in Figura 1 e' possibile effettuare misure di spettroscopia LODESR sia in spazzata di campo che di frequenza. La procedura sperimentale per esperimenti in spazzata di frequenza consiste nell'effettuare ripetute spazzate di campo magnetico per valori differenti di δ .

Lo spettrometro di Figura 1 presenta gli svantaggi di instabilita' di aggancio alle basse frequenze, ma sopratutto di tempi di misura lunghi, indesiderati per misure su campioni le cui caratteristiche variano, se pur lentamente, nel tempo.

Allo scopo di minimizzare questi problemi e' stato realizzato uno schema di irraggiamento ad impulsi (4) che consente una riduzione di circa due ordini di grandezza del tempo necessario per le misure in spazzata di frequenza.

La Figura 3 mostra lo schema a blocchi di uno spettrometro LODESR ad impulsi. Il campione, posto in cavita', e' irraggiato con una singola sorgente a microonda agganciata in frequenza alla frequenza di risonanza della cavit^ per mezzo di un circuito AFC (Automatic Frequency Control). Un interruttore elettronico con alto rapporto on/off (tipicamente 80 db) e tempo di commutazione di 10ns, modula in ampiezza la sorgente, generando impulsi a microonda la cui frequenza di ripetizione δ e duty-cycle sono controllati da un generatore di impulsi programmabile. Tale schema permette di utilizzare frequenze δ fino a δ = 500 Hz (4).

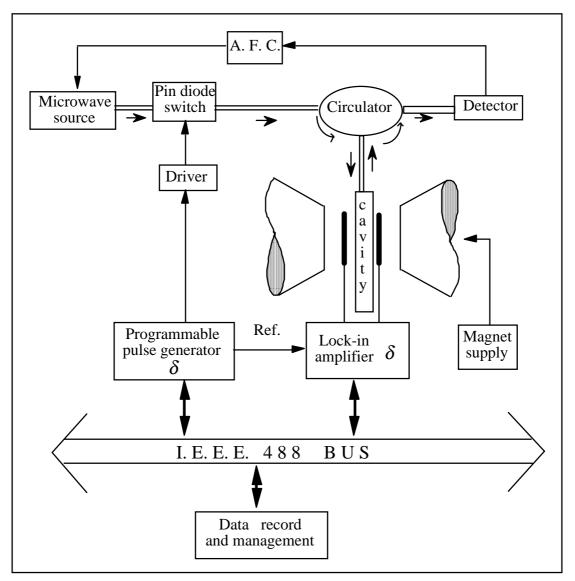


Figura 3 Schema a blocchi di uno spettrometro per esperimenti *LODESR* con irraggiamento ad impulsi di microonde.

La frequenza δ e' usata come riferimento per il rivelatore sincrono cui arriva il segnale della magnetizzazione longitudinale oscillante, prelevato da una coppia di bobine di asse parallelo alla direzione del campo magnetico statico e successivamente preamplificato da uno stadio a basso rumore.

Dal punto di vista operativo, i vantaggi dello schema pulsato sono di evitare tutti i problemi connessi con la richiesta di agganciare una sorgente alla frequenza della cavita' e contemporaneamente di sincronizzare le sorgenti l'una all'altra con una differenza variabile, come nel caso dello schema di Figura 1. Di conseguenza, il pilotaggio dello strumento diventa facile e veloce e, per di piu', i limiti di lavoro della frequenza δ sono estesi notevolmente, specialmente verso le basse frequenze.

Tecnica LODESR a impulsi

Il campo magnetico B(t) di un'onda elettromagnetica, modulata in ampiezza da un segnale M(t) con un periodo T_{δ} , puo' essere scritta:

$$B(t) = BM(t)\sin(\omega_c t),$$
 [2]

dove $^{\omega}$ $^{\epsilon}$ e' la frequenza angolare e B la ampiezza del campo magnetico oscillante.

L'espansione in serie di Fourier del campo modulato vale:

$$B(t) = B \int_{n = -K}^{K} b_n \sin(\omega_c + n\omega_{\delta}) t$$
[3]

a condizione che $\omega_c >> K \omega_\delta = 2 \pi K / T_\delta$; K e' l'ordine a cui e' troncata la serie, corrispondente al massimo numero di armoniche che e' sperimentalmente significativo (5). Le ampiezze b_n delle differenti componenti spettrali sono date da:

$$b_{n} = \frac{1}{2 T_{\delta}} \int_{0}^{T_{\delta}} M t) \cos(n \omega_{\delta} t) dt$$
 [4]

Supponendo che le microonde siano modulate da impulsi quasi rettangolari (cioe' con tempi di salita trascurabili rispetto alla durata t dell'impulso) l'Eq. [4] diventa:

$$b_n = \frac{(-1)^n}{n p} \sin \left(\pi n \frac{t}{T_{\delta}} \right) .$$
 [5]

e, per modulazione ad onda quadra:

$$b_n = \frac{(-1)^n}{n\pi} \sin\left(\frac{1}{2}\pi n\right)$$
 [6]

L'espressione del *LODESR* sotto irraggiamento multiplo e' ottenuta abbastanza facilmente considerando i processi fino al second'ordine nell'interazione spin-radiazione, e sommando, con fase appropriata, i contributi di tutte le coppie di armoniche.

Per esempio, in regime di fluttuazioni lente, il contributo al segnale LODESR della parte longitudinale puo' essere estratto direttamente, poiche' la parte trasversale e' quasi costante. Sotto queste ipotesi, il modulo di $^{\Delta S}{}_z$ e' semplicemente scritto come

$$|\Delta S_{z}| \simeq \frac{\beta \omega_{0} \gamma^{2} B^{2}}{\int \omega_{\delta}^{2} + T_{1}^{-2}} |\Psi_{+}(i(n+1)\omega_{\delta}) + \Psi_{-}(-in\omega_{\delta})|$$
 [7a]

o anche

$$|\Delta S_z| \propto \frac{\beta \omega_0 \gamma^2 B^2}{\int \omega_{\delta}^2 + T_1^2} K_{n=-K} b_n b_{n+1}$$
 [7b]

dove $^{\omega_{c}} = ^{\omega_{0}}$. Nello schema di *LODESR* pulsato, l'esperimento in spazzata di frequenza e' ottenuto cambiando semplicemente la velocita' di ripetizione degli impulsi δ .

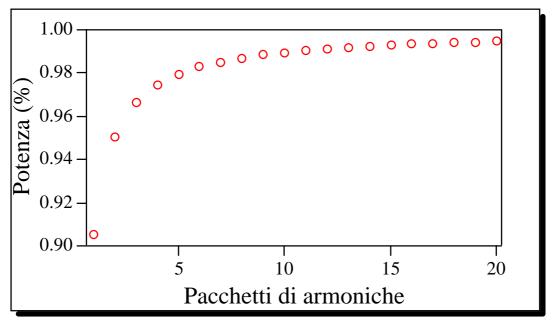


Figura 4 Distribuzione della potenza a microonde efficace tra la portante e

armoniche di ordine crescente.

In pratica l'analisi della equazione [7] e' enormemente semplificata poiche' i contributi a ${}^{\Delta S}{}_z$ provengono dalle componenti spettrali con maggior contenuto di energia (6). Infatti, come mostrato in Figura 4, la potenza della portante e delle armoniche piu' vicine, fino al primo zero dell'intensita', ammonta gia' a piu' del 90% del totale. L'Eq.[5] mostra che la somma in Eq. [7] dipende soltanto dalla quantit^ t / T_{δ} , (chiamata duty-cycle dell'impulso), che tiene conto della potenza media incidente sul campione. Di conseguenza, per ottenere risultati consistenti tra loro durante esperimenti in spazzata di frequenza, occorre che il duty-cycle rimanga costante al variare della frequenza δ .

IL duty cycle ed il segnale LODESR

Tipici spettri in frequenza della radiazione a microonde in uscita dallo switch elettronico sono mostrati in Figura. 5. Vi si puo' riconoscere un andamento caratteristico, dove l'ampiezza delle armoniche presenta periodicamente degli zeri. Tra due zeri successivi si trova un numero di armoniche, nb , che dipende dal duty-cycle (d.c.) mediante la semplice relazione:

Risulta evidente che il contributo principale al segnale LODESR proviene dalle armoniche presenti nello spettro entro il primo zero. Il contributo derivante dalle armoniche poste fra gli zeri successivi sar^ via via di minore entita' e sara', comunque, ulteriormente discriminato in ampiezza dalla curva di risposta della cavita' risonante. In definitiva, il numero totale di armoniche che contribuiscono effettivamente al segnale LODESR dipendera' sia dal duty-cycle che dal fattore di merito Q della cavita' e, ovviamente, dal valore della frequenza δ .

Nello schema di LODESR pulsato, infatti, non si ha piu' uno schema a due onde, bensi' uno a multionde; la modulazione 100% introdotta dall'interruttore elettronico sulla radiazione dell'unico klystron produce uno spettro in frequenza composto da piu' armoniche, ognuna distante in frequenza dalla successiva di una quantit' pari alla frequenza di modulazione δ , salvo quelle ai bordi di ogni pacchetto, distanti 2δ . Al segnale LODESR rivelato alla frequenza δ contribuiscono i segnali relativi a ciascuna coppia di frequenze distanti tra loro δ .

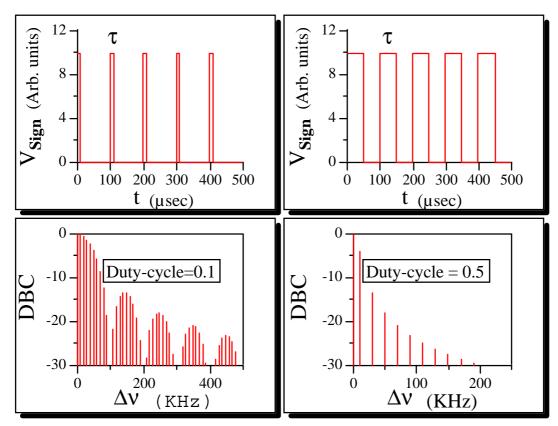


Figura.5 Confronto tra due impulsi di modulazione alla frequenza di 10~KHz con diversi duty-cycle (1/10~e~1/2, rispettivamente, in alto) e i rispettivi spettri di potenza (in basso) con in evidenza l'impacchettamento delle armoniche. La frequenza e' riferita a quella della portante (frequenza di Larmor).

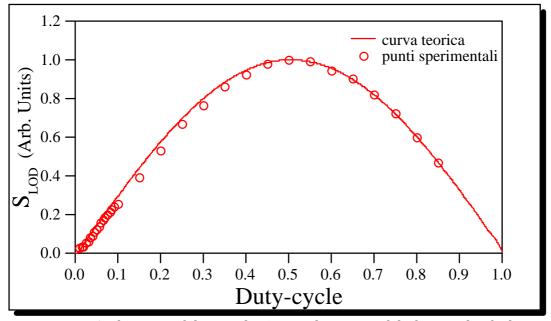


Figura 6 Andamento del segnale S_{LOD} al variare del duty-cycle degli impulsi di modulazione: confronto tra la curva teorica ricavata dall'espressione [8] e punti sperimentali misurati a valore costante di campo magnetico e frequenza di modulazione δ , normalizzati tra loro.

Per massimizzare il segnale *LODESR* e' necessario mantenere costante il duty-cycle degli impulsi che modulano le microonde.

Il duty-cycle determina la potenza media trasferita nella linea a microonde

$$\vec{P} \propto \vec{B}^2 d$$
 [9]

dove \tilde{B} e' l'ampiezza dell'onda incidente e d e' il duty-cycle. Inoltre, esso compare nell'espressione del segnale LODESR (cfr. Eq. [5]) attraverso il modulo

$$\begin{vmatrix} K & & & \\ & b_n b_{n+1} & & \\ n = -K & & & . \end{aligned}$$
 [10]

A causa della simmetria di questa espressione, il segnale LODESR ha un andamento simmetrico rispetto al valore 1/2 (onda quadra) del duty-cycle, per il quale si ottiene il massimo del segnale S_{LOD} (Figura 6).

L'utilizzazione di un duty-cycle 1/2 comporta una drastica riduzione del numero di armoniche in grado di contribuire al segnale LODESR. Come si puo' vedere dalla Figura 5, con un qualsiasi altro valore del duty-cycle il contributo al segnale proviene dai battimenti delle armoniche contenute all'interno di ogni "pacchetto". Nel caso di un'onda quadra, ogni pacchetto e' composto da una sola armonica, quindi l'unico pacchetto in grado di contribuire e' il primo, poiche' tutti gli altri distano tra loro di 2 δ . Dal punto di vista della potenza efficace, pero', questa situazione non e' molto rilevante, perche' il primo pacchetto di armoniche contiene gia' piu' del 90% di tutta la potenza disponibile e questo, in larga parte, indipendentemente dal duty-cycle considerato (Figura 7).

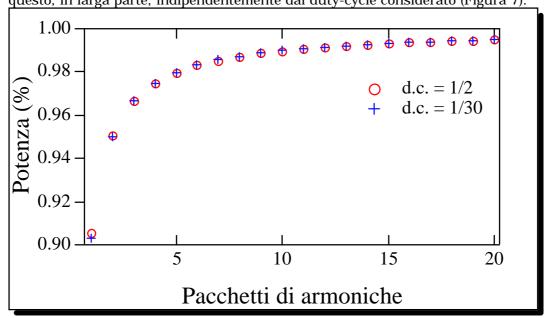


Figura 7 Confronto tra la distribuzione della potenza a microonde efficace per diversi duty-cycle.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci, C. Umeton, *J. Chem. Phys.*, **88** 607 (1988)
- 2) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D.Leporini, Phys. Rev. A, 46 6222 (1992)
- 3) C. Cohen -Tannoudji, J. Dupont Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Inter Editions, Paris (1988)
- 4) A. Colligiani, M. Giordano, D. Leporini, M. Lucchesi, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci, *Appl. Magn. Reson.*, **3** 107 (1992)
- 5) A. Schweiger, R.R. Ernst, J. Magn. Reson., 77 512 (1988)
- 6) A. Colligiani, D. Leporini, M. Lucchesi, M. Martinelli, in *Electron Magnetic Resonance of Disordered Systems*, N.D. Yordanov ed., EMARDIS-91, World Scientific, Singapore (1991)