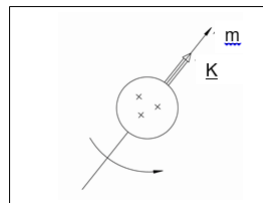


Introduzione alla spettroscopia EPR

1

Cos'è l'EPR ? (Electron Paramagnetic Resonance)

- l'EPR è una forma di spettroscopia a risonanza magnetica usata per misurare gli *elettroni spaiati*.
- Il principio fisico è simile a quello dell'NMR, ma l'EPR misura gli elettroni anziché i nuclei.
- l'EPR è l'unica tecnica che fornisce una rivelazione *diretta* dei *radicali liberi* e dei sistemi che contengono elettroni disaccoppiati (materiali paramagnetici).



$$\underline{m = \gamma K}$$

K = momento angolare
m = momento magnetico

2

Rapporto giromagnetico



$$\gamma = \left(\frac{e}{m}\right) \left(\frac{g}{2}\right) \frac{MHz}{tesla}$$

g = fattore g

Per elettrone isolato $g = 2.00232$

In presenza di interazioni $1.4 < g < 9.7$

$$\gamma_{^1H} = 42.6 \frac{MHz}{Tesla} \quad \gamma_{e^-} = -176 \frac{GHz}{Tesla}$$

3

Bruker BioSpin



I sistemi sensibili all'EPR devono avere una proprietà fondamentale... **devono contenere elettroni disaccoppiati.**

Esempi comuni sono:

- Ioni di metalli di transizione: Fe, Cu, Mn, Co, Mo, Ni...
- Radicali Liberi: Tipicamente campioni contenenti carbonio, azoto o ossigeno.
- Radicali stabili: Denti o unghie esposti ai raggi x, tumori come il melanoma della pelle

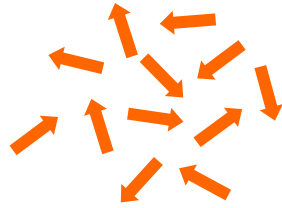
4

Bruker BioSpin

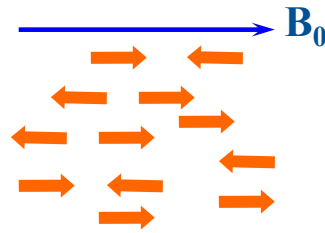
come funziona l'EPR?



Gli elettroni hanno uno "spin" e, quando sono disaccoppiati, lo spin fornisce un momento magnetico misurabile.



In assenza di campo magnetico esterno, il momento magnetico degli elettroni si orienta casualmente.



Quando si applica un campo magnetico esterno, gli elettroni si allineano parallelamente o antiparallelamente a tale campo.

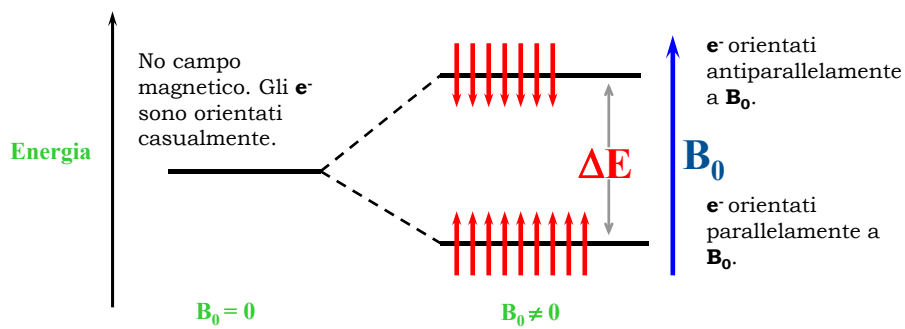
5

Bruker BioSpin



L'orientamento degli elettroni disaccoppiati in un campo magnetico è conosciuto come **effetto Zeeman**.

L'interazione Zeeman produce due livelli di energia discreti a seconda che lo spin sia parallelo o antiparallelo a \mathbf{B}_0 .

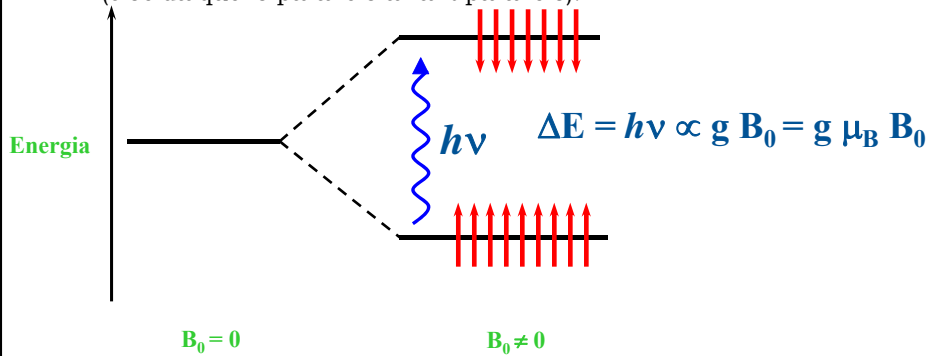


6

Bruker BioSpin

La radiazione a Microonde è utilizzata per spostare gli elettroni dallo stato più popolato a quello meno popolato.

(cioè da quello parallelo all'antiparalelo).

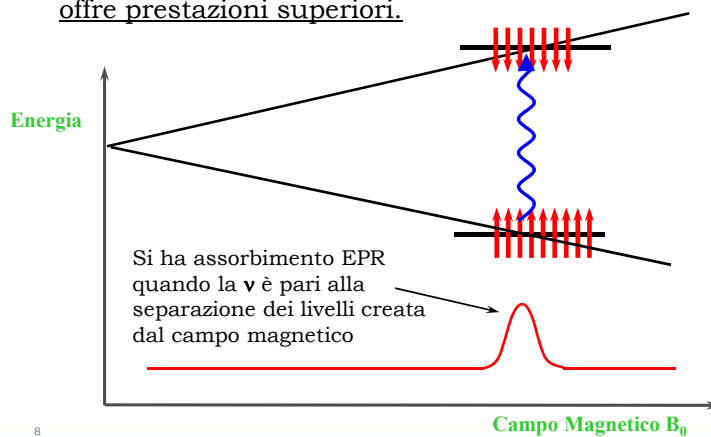


L' MRI misura l'emissione, l'EPR l'assorbimento

7

Per ottenere uno spettro EPR si può:

- lasciare B_0 fisso e applicare uno sweep in frequenza, come nella spettroscopia convenzionale.
- fissare ν e variare il campo B_0 . A causa delle limitazioni dell'elettronica a microonde, questa seconda alternativa offre prestazioni superiori.



8

Le bande EPR



Campi di risonanza e λ per $g = 2$ alle frequenze a μW comunemente usate in EPR.

Banda μW	Frequenza (GHz)	B_0 (Gauss)	λ (mm)
L	1.1	392	330
S	3.0	1070	100
X	9.5	3389	32
K	24.0	8560	12.5
Q	35.0	12485	8.6
W	94.0	33600	3.2

N.B. $g = h\nu/\mu_B B_0 \Rightarrow$ alti valori di g danno righe a campi più bassi!

9

Bruker BioSpin



Lo spettrometro EPR

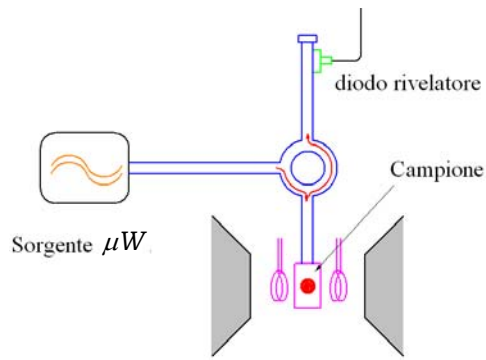
10

Bruker BioSpin

riflessione



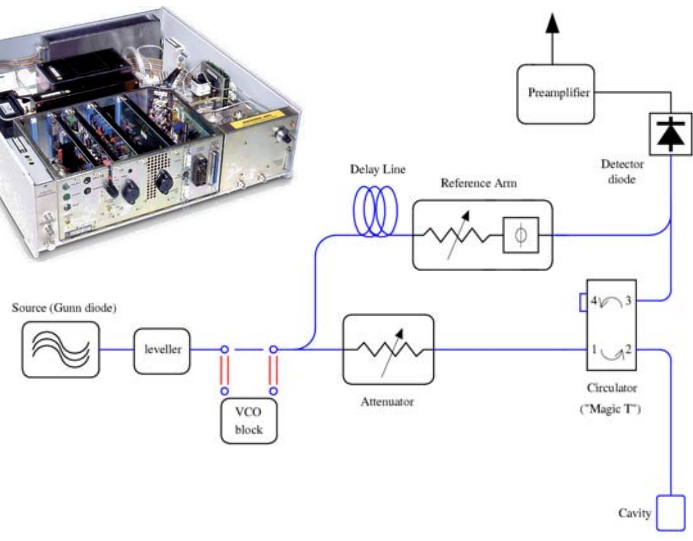
Elementi essenziali
spettrometro EPR di
riflessione



11

Bruker BioSpin

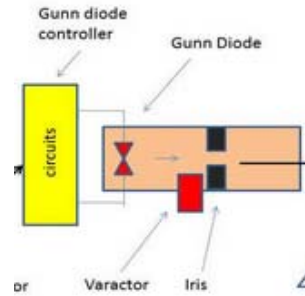
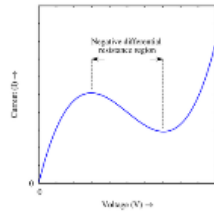
Schema ponte EPR



12

Bruker BioSpin

la sorgente di mW: il diodo Gunn



13

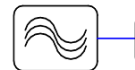
Bruker BioSpin

la sorgente di mW: il diodo Gunn



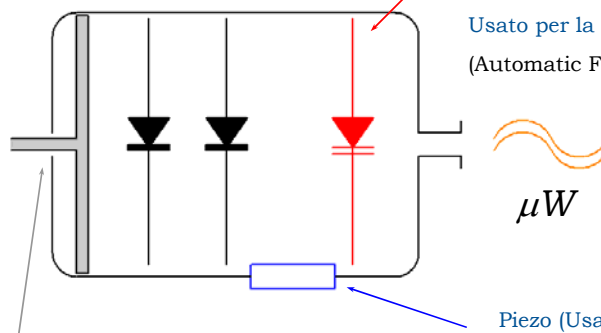
diodi Gunn (ce ne sono 2)

Source (Gunn diode)



diodo **Varactor**: Cambia la capacità in funzione della V applicata.

Usato per la modulazione AFC (Automatic Frequency Control)



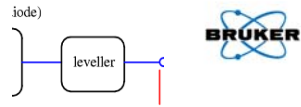
Piezo (Usato per AFC)

Tuning Meccanico: per accordare la frequenza del Gunn a quella della cavità

14

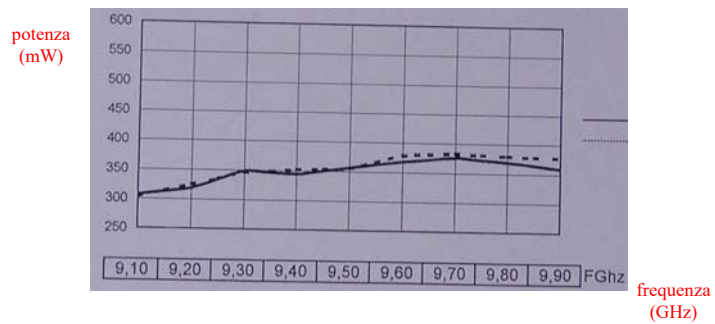
Bruker BioSpin

il Leveller



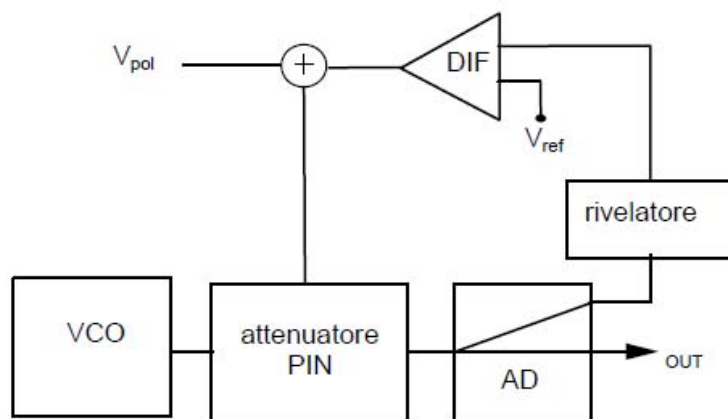
Le μW fuoriescono dal Gunn con una potenza che varia da circa 300 a 400 mW, con una leggera dipendenza dalla frequenza.

Il **leveller** è un *attenuatore* che livella la potenza in uscita a **200 mW**.



15

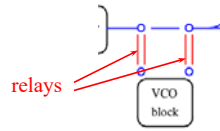
Bruker BioSpin



16

Bruker BioSpin

Tuning Mode: VCO (Voltage Controlled Oscillator)



Per poter sintonizzare l'iride di adattamento tra guida e risonatore (in gergo tecnico si dice visualizzare il **dip**) bisogna poter fare uno sweep delle μW ampio e veloce. Non si può usare il Gunn \Rightarrow si aggiunge un'altra sorgente contenuta nel **VCO block**.

Il VCO può fare uno sweep veloce di ampiezza pari a circa 80 MHz, ma ha 2 "difetti":

- **bassa potenza (< 50 mW)**
- **alta rumorosità**

17

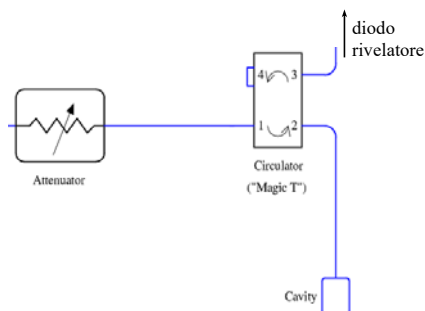
Bruker BioSpin

Attenuatore e Circolatore



Le μW passano per un **attenuatore** variabile (0 ÷ 60 dB), e quindi raggiungono la cavità passando attraverso il **circolatore** ("magic T").

Le μW riflesse dalla cavità vanno quindi al diodo rivelatore, senza ritornare verso il Gunn.



18

Bruker BioSpin

La cavità EPR

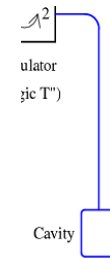
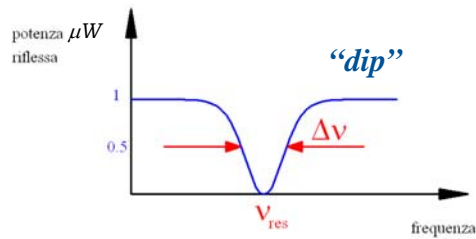


La cavità EPR è di forma *rettangolare* o *cilindrica* e risuona ad una data frequenza a μW .

Vengono usate per incrementare il B_1 delle μW (Tale campo, nelle guide d'onda, è dell'ordine di 10^{-3} Gauss, in cavità è di qualche Gauss).

Una cavità è caratterizzata dal **fattore di merito Q** che ne indica l'efficienza. All'aumentare di **Q**, aumenta B_1 e quindi l'efficienza dello spettrometro.

$$Q = \frac{2\pi(\text{energia immagazzinata})}{\text{energia dissipata per ciclo}} = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu}$$



19

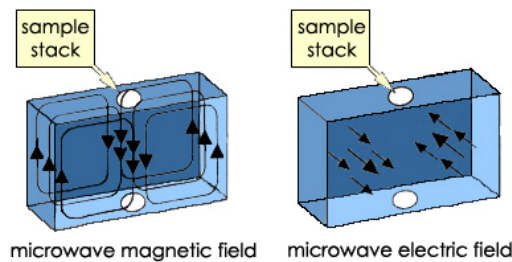
Bruker BioSpin

Onde stazionarie in cavità



Campi B ed E separati \Rightarrow si evita l'assorbimento (non risonante) di μW via campo elettrico (\Rightarrow degradazione di Q a causa dell'energia dissipata e riscaldamento campione).

E' il campo B che comporta assorbimento EPR.



20

Bruker BioSpin

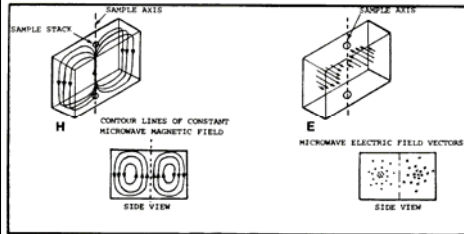
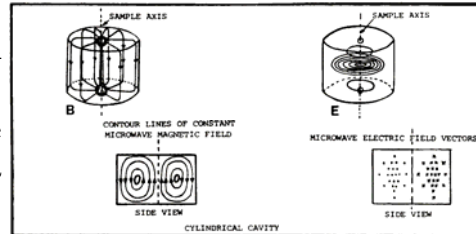
Modi delle cavità



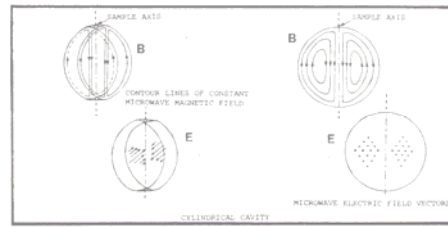
I modi delle cavità sono indicati dalle sigle TE_{abc} e TM_{abc} .

E ed M indicano i campi E e B e a , b e c il numero di mezze λ nelle direzioni x , y e z .

TE_{011}



TE_{102}



TM_{110}

21

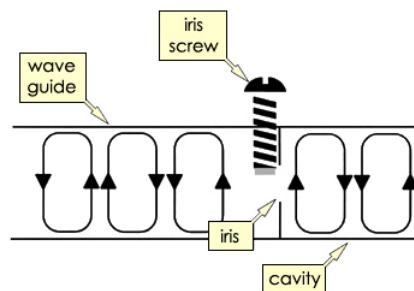
Bruker BioSpin

Accoppiamento o "matching"



L'accoppiamento tra le μW e la cavità è effettuato per mezzo dell'*iride* (iris).

L'iride varia l'impedenza della cavità \Rightarrow varia il "*matching*" (adattamento di impedenza).



22

Bruker BioSpin

Accoppiamento critico della cavità

Il sistema è pronto per la misura quando la cavità ha raggiunto **l'accoppiamento critico**.

All'accoppiamento critico, tutta l'energia alla cavità è assorbita dalla stessa, ovvero **le μW riflesse sono nulle**.

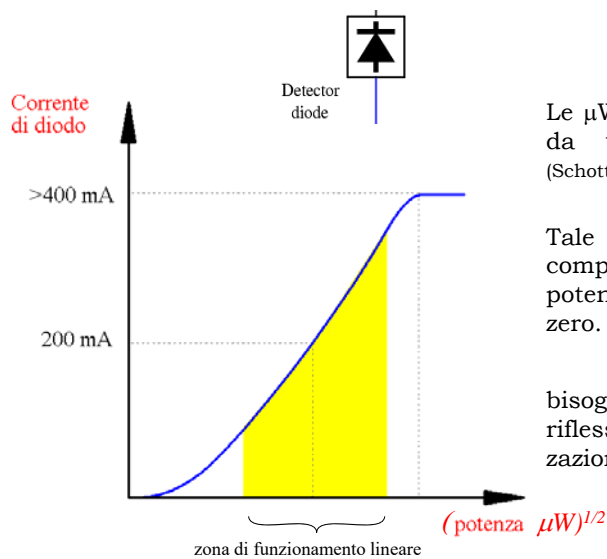
Quando il campo B_0 raggiunge le condizioni di risonanza, il campione assorbe l'energia delle $\mu W \Rightarrow Q$ della cavità diminuisce ovvero il campione, assorbendo, cambia l'impedenza della cavità.

La cavità non è più perfettamente accoppiata e una parte delle μW è riflessa al ponte, generando il segnale EPR.

23

Bruker BioSpin

Il detector Diode



Le μW riflesse sono misurate da un **diodo rivelatore** (Schottky barrier diode).

Tale diodo **NON** ha un comportamento lineare a potenza di $\mu W^{1/2}$ prossima a zero.

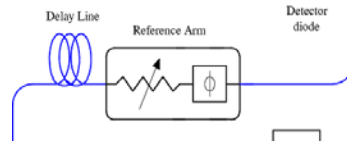
\Rightarrow

bisogna sommare alle μW riflesse delle μW di polarizzazione, dette di "**bias**".

24

Bruker BioSpin

Reference Arm



Una piccola parte delle μW prodotte viene deviata nel “**reference arm**” passando per un secondo *attenuatore* per permettere al diodo ricevente di lavorare attorno a 200 mA .

C'è inoltre uno *sfasatore*. Le μW riflesse dalla cavità e quelle del *reference arm* devono essere in fase.

25

Bruker BioSpin

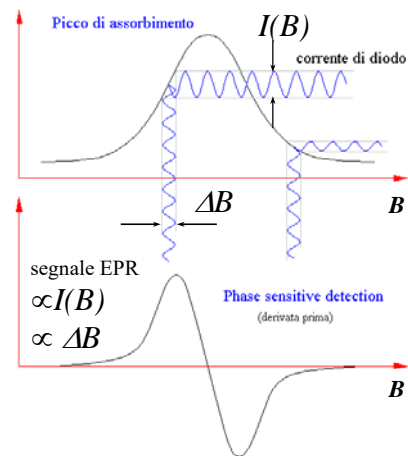
La PSD: Phase Sensitive Detection



In EPR viene aggiunto a B un campo magnetico alternato, di solito a 100 kHz → la “modulazione” di campo

Funzionamento analogo alla *radio AM*, in cui il segnale audio è modulato da una “portante”

La corrente di diodo risultante è modulata alla stessa ν e l'intensità è proporzionale alla derivata del picco di assorbimento EPR.



26

Bruker BioSpin

Vantaggi della PSD



- *Incremento del rapporto segnale/rumore* (La corrente di diodo a 100 KHz passa attraverso un filtro passa-banda e le componenti di rumore coerenti a frequenze diverse sono eliminate).
- Il segnale può essere integrato eliminando il rumore casuale.
- La prima derivata mostra meglio piccoli cambi della pendenza \Rightarrow interpretazione migliore di spettri poco risolti.
- elimina le instabilità della linea di base (dovute a drift dell'elettronica DC).

27

Bruker BioSpin

La PSD: funzionamento



La corrente di diodo S_o (a 100 KHz = segnale EPR AC), dopo essere stata opportunamente *amplificata* da un preamplificatore contenuto nel ponte, è *moltiplicata* con un segnale di riferimento S_f nel "modulatore" $\Rightarrow U$.

Ad U viene applicato un filtro passa basso e ne resta la componente continua $I(B)$. Tale procedura è detta anche **lock-in**.

$$S_f = a \cdot \cos(\omega t)$$

$$S_o = I(B) \cdot \cos(\omega t + \phi)$$

$$U = \frac{a \cdot I(B)}{2} (\cos(2\omega t + \phi) + \cos(\phi))$$

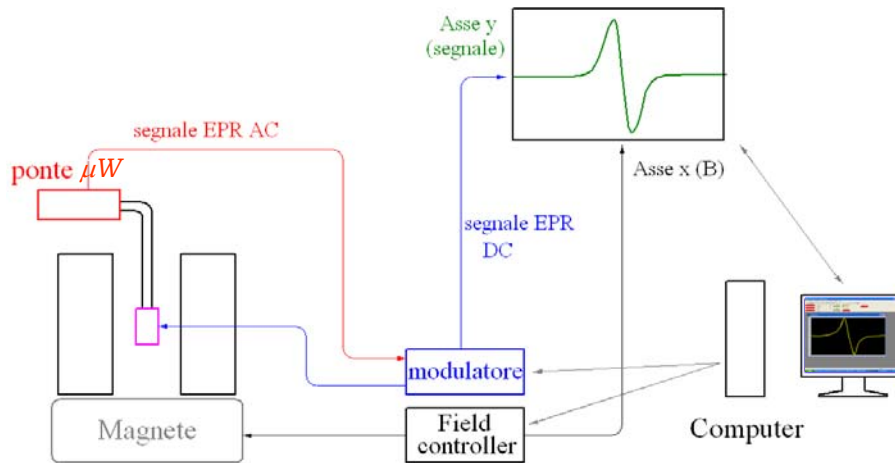
$$U_f = \frac{a \cdot I(B)}{2} \cos(\phi) \propto I(B) \quad (*)$$

(*) ϕ è fissata con la calibrazione del S.C. in modo da massimizzare il segnale

28

Bruker BioSpin

Schema a blocchi spettrometro EPR



29

Bruker BioSpin

The **EPR signal is proportional to:**

$$\Pi = \frac{1}{2} \eta_h Q_U$$

Magnetic filling factor

$$\eta_h = \frac{\int_{sample} H_1^2 dV}{\int_{cavity} H_1^2 dV + \int_{airbox} H_1^2 dV}$$

Electric filling factor

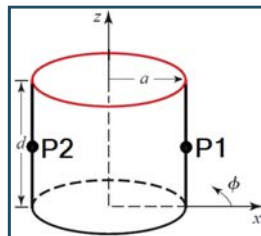
$$\eta_e = \frac{\int_{sample} E_1^2 dV}{\int_{cavity} E_1^2 dV + \int_{airbox} E_1^2 dV}$$

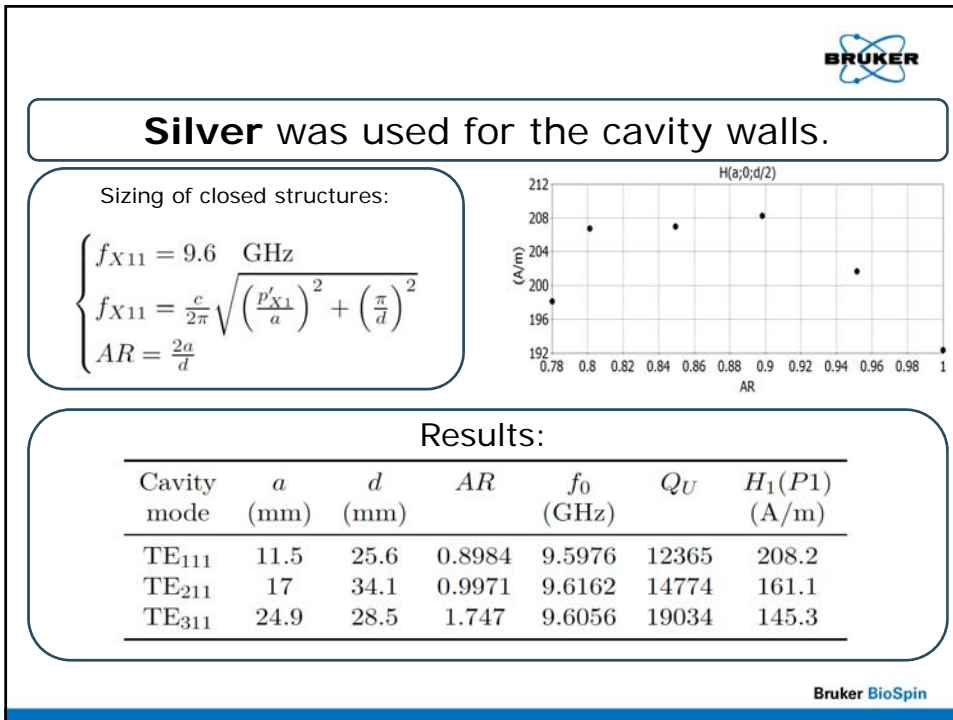
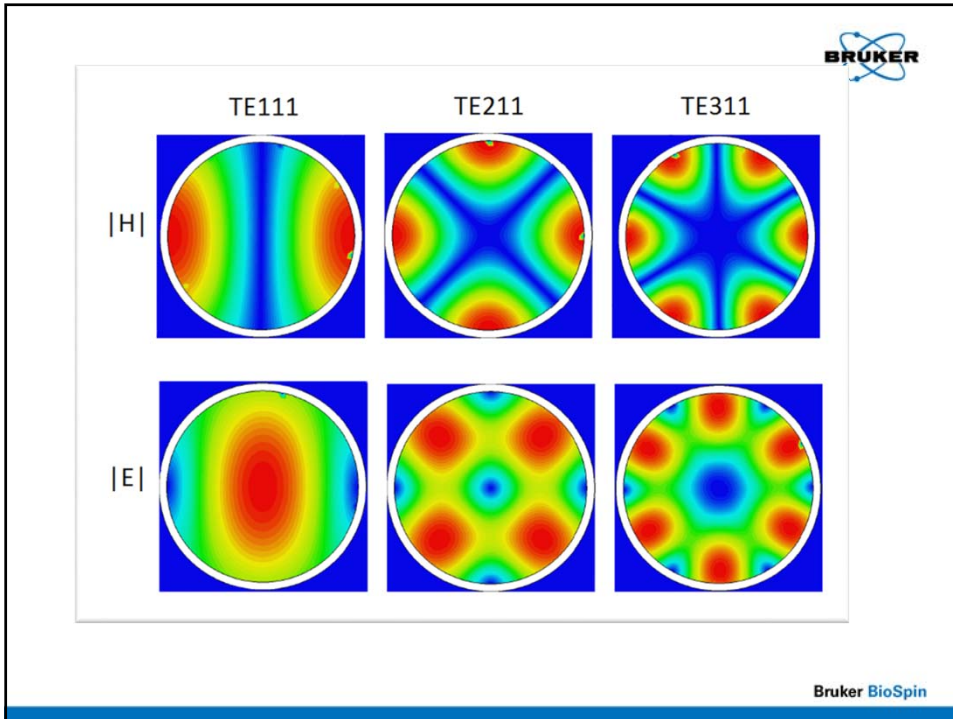


Bruker BioSpin

- **High unloaded Q**
- One region, along the side walls, where:
 - The magnetic field is maximum
 - The electric field is minimum
 - The surface current lines are rectilinear
- Surface current in the region in which the resonator will be capped is as low as possible
- No presence of resonant modes in the neighborhood of the working frequency

The TE_{X11} ($X=1,2,3$) modes of a cylindrical cavity were turned out to be the best choice possible.

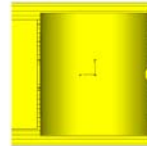
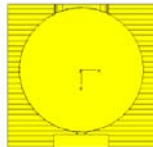
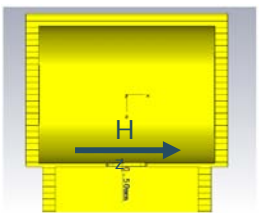
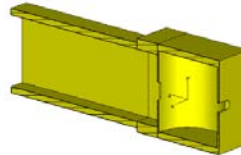
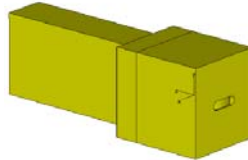
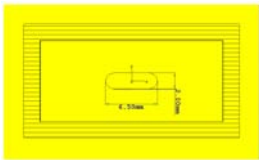




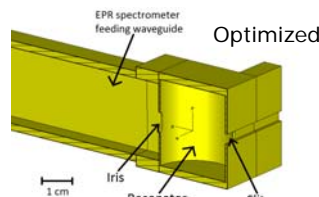
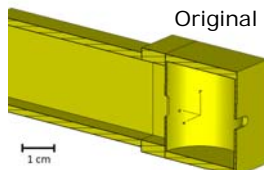
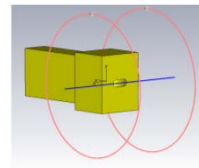
Starting from the closed structures, **two apertures** were designed:

The **iris**:

The **non-radiating slot**:

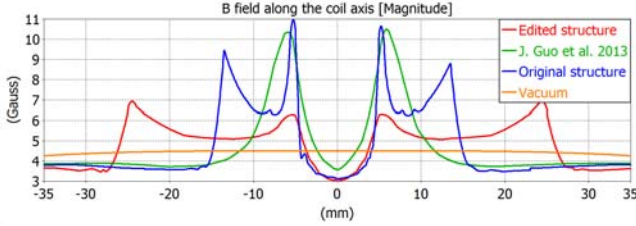


Helmholtz coils were designed and the **modulation field homogeneity** was investigated.



The structures were optimized.

Higher homogeneity was obtained.



Design limitations:

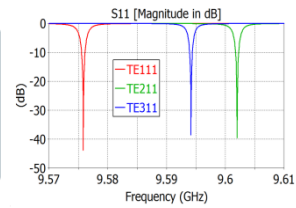
- $Q_U > 10\,000$
- $w_{\text{slit}} < 4\text{ mm}$

Dimensions of the final cavities:

Resonant mode	a (mm)	d (mm)	h_slit (mm)	w_slit (mm)	h_iris (mm)	w_iris (mm)
TE ₁₁₁	11.5	25.6	10	3	5.9	2
TE ₂₁₁	17.0	34.1	10	3.5	6.4	2
TE ₃₁₁	24.9	28.5	8	4	6.8	2

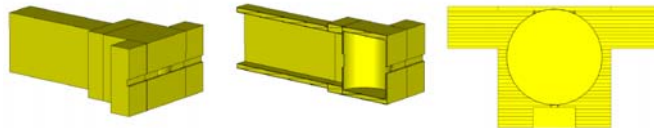
Sensitivity of the final

Resonant mode	f_0 (GHz)	Q_U	$\eta_h \cdot 10^{-4}$	$\eta_e \cdot 10^{-5}$	η_h/η_e	Π
TE ₁₁₁	9.58	10781	2.19	0.74	29.4	1.18
TE ₂₁₁	9.60	12188	1.64	0.86	19.0	1.00
TE ₃₁₁	9.59	13413	1.66	1.05	14.7	1.11

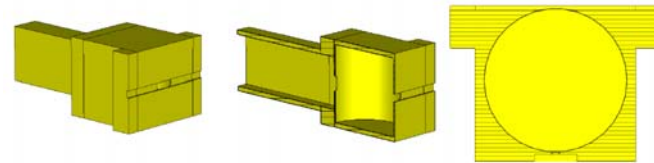


All the three simulated cavities have an unloaded **quality factor higher than 10000**, a **comparable sensitivity** and a **return loss of about -40 dB**.

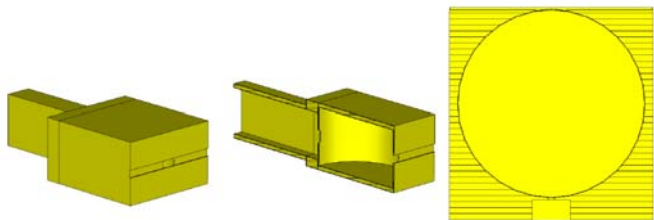
TE₁₁₁



TE₂₁₁

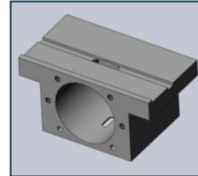
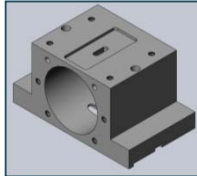


TE₃₁₁

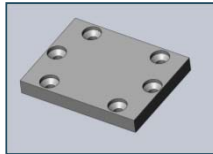


The structure was divided in **three different parts**:

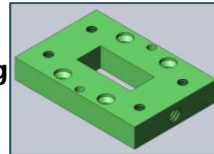
The
resonator



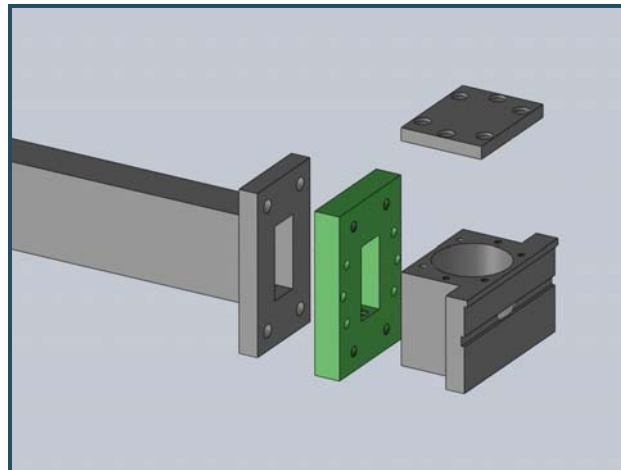
The
lid



The
coupling unit

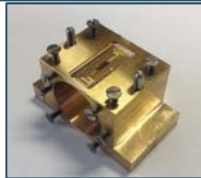


The cavity was manufactured in the mechanical workshop of the ISS, by mechanical specialists, using **pure brass** (instead of silver).

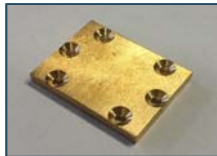


The structure was divided in **three different parts**:

The **resonator**



The **lid**



The **coupling unit**



The **cavity was manufactured** in the mechanical workshop of the ISS, by mechanical specialists, using **pure brass** (instead of silver).



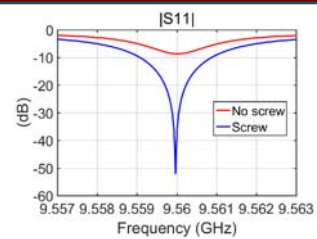
The cavity was tested using an **Agilent E8363C Precision Network Analyzer (PNA)**



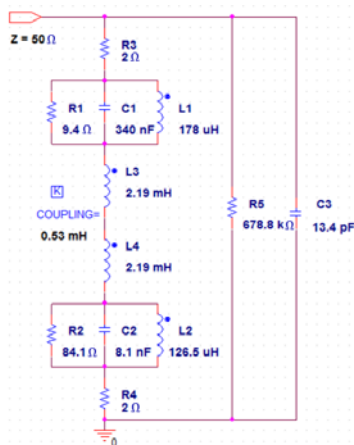
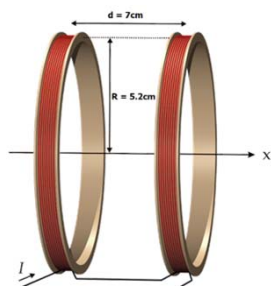
In order to estimate the losses introduced by the waveguide, a **fitting routine** was used.

Results obtained:

Data from	Tuning screw	f_0 (GHz)	Q_U	α	β
Simulation	No	9.575	5822	-	0.533
PNA	No	9.560	4266	-	0.46
Fit	No	9.560	4193	0.88	0.409
PNA	Yes	9.560	4146	-	1.00
Fit	Yes	9.560	4325	0.83	0.993



Coil model



43

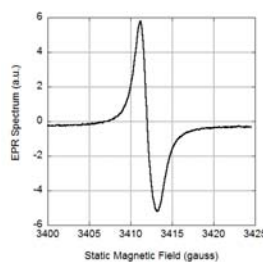
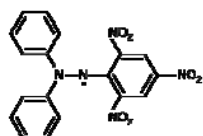
Bruker BioSpin

Measurements



The efficacy of the whole system was tested by using, as sample material, a powder of stable free-radical molecules (DPPH), positioned on an adhesive support in contact with the slit.

The figure shows the signal recorded by the Bruker spectrometer equipped with the realised open resonator.



44

Bruker BioSpin