

W przypadku silnych oddziaływań spinowo-sieciowych może zabraknąć na poziomie (n_2) elektronów zdolnych do absorpcji promieniowania mikrofalowego. Zjawisko to nazywa się **nasyceciem próbki**. Polega ono na zmniejszaniu wysokości sygnału rezonansowego i jednoczesnym jego poszerzeniu, pomimo dostarczenia do próbki większej mocy. Okazuje się, że nie dotyczy ono w jednakowym stopniu całej szerokości widma, lecz odbija się na jego środkowej części (maksimum), w wyniku czego następuje spłaszczenie widma i wzrost pozornej szerokości widma.

Na szerokość linii widmowych (ΔS) wpływają dwie wielkości:

- **sprężenie spinowo-spinowe,**
- **sprężenie spinowo-sieciowe:**

$$\Delta S = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$$

gdzie: T_1 – czas relaksacji spinowo-sieciowej, T_2 – czas relaksacji spinowo-spinowej.

W praktyce, w badaniach w niskich temperaturach można pominąć oddziaływania spinowo-sieciowe, $T_1 = \infty$, i wówczas:

$$\Delta S = \frac{1}{T_2}$$

Zwężenie szerokości widma następuje w przypadku, gdy:

- elektrony ulegają wymianie między orbitalami różnych cząsteczek,
- niesparowany elektron poruszający się wokół kilku jąder wchodzi na orbital wyśrodkowany.

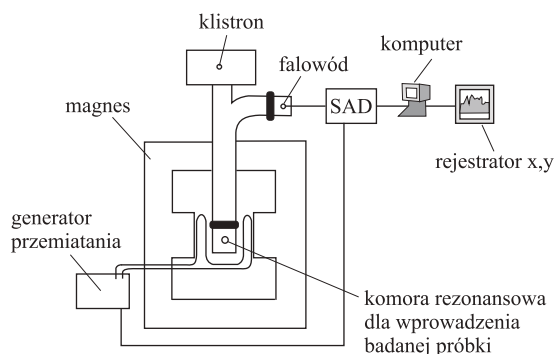
4.10.2. Pomiar rezonansu jądrowego

Do pomiaru widm rodników metodą ESR stosuje się spektrometry rezonansu paramagnetycznego (spektrometry mikrofalowe). Zasadniczymi częściami spektrometry są (rys. 4.105) [4.279–4.282]:

- generator promieniowania mikrofalowego,
- komora rezonansowa, w której umieszcza się badaną próbkę,
- elektromagnesy wytwarzające silne pole magnetyczne o natężeniu kilku tysięcy erstedów (Oe),
- detektor energii mikrofalowej i układ rejestrujący (**SAD**).

Jako generatory stosuje się powszechnie klitrony pracujące w paśmie:

- X rejestrujące $5 \cdot 10^{10}$ spinów na gauss, przy modulacji 100 kHz,
- K rejestrujące $3 \cdot 10^{10}$ spinów na gauss, przy modulacji 100 kHz,
- Q rejestrujące $6 \cdot 10^{10}$ spinów na gauss, przy modulacji 100 kHz.

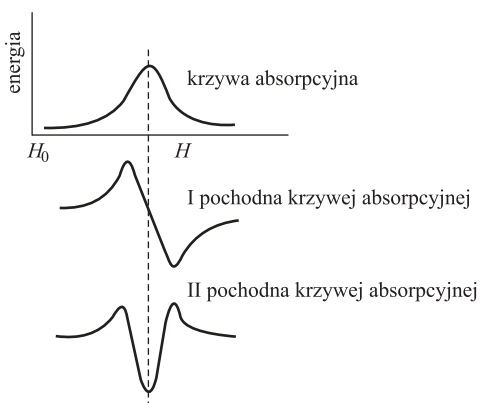


Rys. 4.105. Spektrometr rezonansu paramagnetycznego

Energia promieniowania mikrofalowego w klistronie jest dostarczana za pomocą falowodu do próbki umieszczonej w komorze rezonansowej, która znajduje się między biegunami elektromagnesów wytwarzających stałe pole magnetyczne. Natężenie tego pola jest modulowane za pomocą szybkich zmian dodatkowego pola zmiennego. Pozwala to na automatyczną rejestrację widm ESR. Sygnały z detektora są wzmacniane i przekazywane do układu rejestrującego. Sygnał jest rejestrowany jako (rys. 4.106):

- krzywa absorpcyjna,
- pierwsza lub druga pochodna.

Ze względu na krótki czas życia większości wolnych rodników w temperaturze pokojowej zachodzi konieczność ich stabilizacji „zamrażania” w niskich temperaturach. Dlatego też próbka znajdująca się w komorze rezonansowej musi być stale chłodzona ciekłym azotem.



Rys. 4.106. Krzywa absorpcyjna i jej I i II pochodna