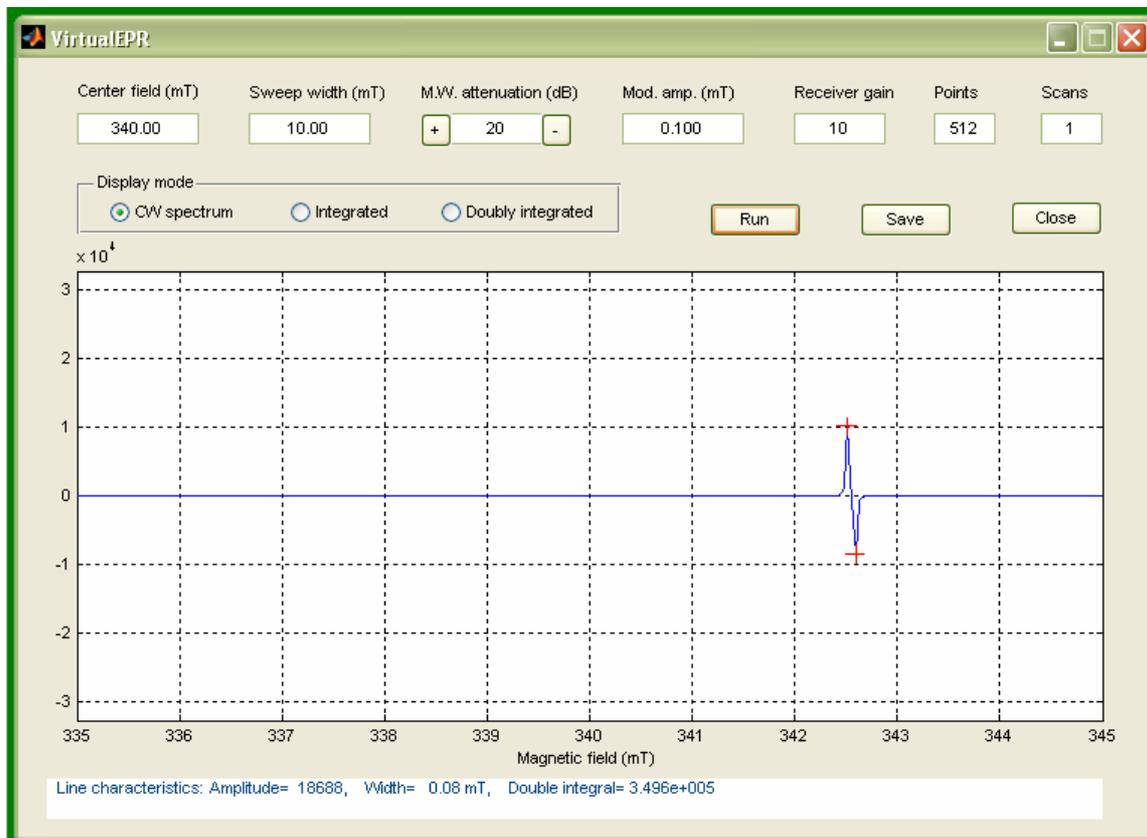


## Praktikumsaufgabe 1- VirtualEPR



### 1. Ziel

In diesem Versuch lernen Sie, die Messparameter eines CW-EPR-Spektrometers optimal einzustellen. Diese optimale Einstellung entspricht der Messung einer unverfälschten Linienform mit maximaler Empfindlichkeit. Sie lernen außerdem die Kennzeichen von Übermodulation, das Sättigungsverhalten von EPR-Übergängen bei starker Mikrowelleneinstrahlung und die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Akkumulation mehrere Messungen kennen. Der Zeitbedarf für die Versuchsdurchführung ohne Auswertung beträgt etwa drei Stunden.

### 2. Was ist VirtualEPR?

VirtualEPR ist die Simulation eines einfachen CW-EPR-Spektrometers einschließlich einer idealen Probe. Simuliert wird die Aufnahme eines Spektrums unter kontinuierlicher Einstrahlung von Mikrowelle mit einer Frequenz von 9.6 GHz und unter einer Feldmodulation mit einer Frequenz

von 100 kHz. Die Mikrowellenleistung kann zwischen 0.2  $\mu$ W und 200 mW variiert werden, die Modulationsamplitude zwischen 1  $\mu$ T und 5 mT und die Empfängerverstärkung zwischen 1 und 10000. Bei der maximalen Empfängerverstärkung nimmt das Rauschen etwa 1/3 des Messbereichs für die Signalamplitude ein. Unter diesen Bedingungen ist das Signal der simulierten Probe in einem Scan mit der minimalen Mikrowellenleistung und minimalen Modulationsamplitude gerade noch detektierbar. Bei der Akkumulation mehrerer Scans wird die Signalamplitude auf die Anzahl der Scans normiert.

Wählbar sind weiterhin der Magnetfeldbereich, in dem das Spektrum aufgenommen wird, die Anzahl der Datenpunkte im Spektrum und die Anzahl der aufzuaddierenden Scans. Die ideale Probe hat einen einzelnen EPR-Übergang ( $S=1/2$ -System) mit einem  $g$ -Wert von 2.002319 und Relaxationszeiten  $T_1 = T_2 = 1 \mu$ s. VirtualEPR misst automatisch die wesentlichen Parameter des

Signals: die Signalamplitude, die Peak-zu-Peak-Linienbreite und das Doppelintegral, das der Anzahl der Spins in der Probe proportional ist. Die Spektren können als im Textformat (ASCII mit Dezimalpunkt) abgespeichert werden und anschließend mit Standardsoftware wie Matlab, Origin oder Excel weiterverarbeitet werden.

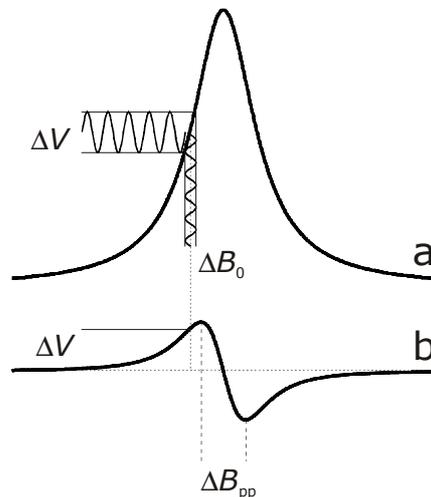
VirtualEPR beruht auf einer Integration der Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem in Gegenwart kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung und einer Feldmodulation. Die Signaldetektion ist eine Emulation eines phasenempfindlichen Gleichrichters, es wird die Amplitude der Fourierkomponente bei der Modulationsfrequenz detektiert, die in Phase mit der Feldmodulation ist.

Neben dem CW-EPR-Spektrum können auch dessen Integral, das dem Absorptionsspektrum entspricht, und das Doppelintegral angezeigt werden. **Achtung!** Eine laufende Messung (Simulation) kann in VirtualEPR nur durch Abbruch des Programms abgebrochen werden. Achten Sie also vor dem Start der Messung, dass Sie keine zu großen Werte für die Anzahl der Scans bzw. der Datenpunkte eingegeben haben. Die Messgeschwindigkeit von VirtualEPR hängt von der Rechenleistung des Computers ab, auf dem das Programm läuft.

VirtualEPR ist in Matlab2006b programmiert. Es kann entweder in Matlab vom Quellcode aus ausgeführt werden oder erfordert die Installation einer Matlab-Component-Runtime-Bibliothek (MCR) auf dem Computer. Nach der einmaligen Installation der MCR können Sie auch weitere compilierte Matlab-Programme auf dem Computer ausführen

### **Feldmodulation**

Zur Rauschunterdrückung wird in der EPR-Spektroskopie eine Modulation des äußeren Magnetfelds und eine Detektion nur der modulierten Komponente des Signals verwendet. Ohne die Feldmodulation entspräche das Signal nach dem Detektor, einer Mikrowellendiode, der Mikrowellenabsorption (siehe Abbildung a).



Durch die Modulation mit der Amplitude  $\Delta B_{pp}$  (typischerweise etwa 0.1 mT) und einer Frequenz von typischerweise 100 kHz ist das Signal ebenfalls mit dieser Frequenz moduliert. Die Modulationsamplitude  $\Delta V$  des Signals entspricht für kleine Modulationsamplituden  $\Delta B_{pp}$  der Ableitung des Absorptionssignals (Abb. b).

### **3. Die ersten Schritte**

Starten Sie VirtualEPR. Es sind bereits Messparameter voreingestellt, die nicht optimal sind, aber eine Detektion des Signals der simulierten Probe zulassen. Starten Sie die Messung, indem Sie auf den **Run**-Button klicken und warten Sie das Ende der Messung ab. Wählen Sie nun den Messbereich (Center field, Sweep width und Receiver gain) so, dass die Linie gut zu sehen ist. Sie sollten am Anfang und Ende je 10-20% flache Basislinie sehen und auch bei der Amplitude je etwa 10-20% vom unteren und oberen Anschlag entfernt sein. Bei zu großem Receiver gain wird das Spektrum, wie in einem realen Spektrometer auch, abgeschnitten.<sup>1</sup>

Die Linienform sieht nicht wie eine abgeleitete Absorptionslinie aus. Verringern Sie schrittweise die Modulationsamplitude und beobachten Sie, wie sich Linienbreite und Linienamplitude ändern (die Werte werden nach jeder Messung in der Statuszeile unter dem Spektrum angezeigt).

<sup>1</sup> Ein von VirtualEPR mit **Save** abgespeichertes Spektrum ist allerdings nicht abgeschnitten, während das bei einem realen Spektrometer der Fall wäre.

Protokollieren Sie die Werte. Beachten Sie, dass Sie die Amplitude auf den Receiver gain normieren müssen, wenn Sie diesen in einer Serie von Messungen ändern. Stellen Sie in Ihrem Versuchsprotokoll Linienamplitude und Linienbreite als Funktion der Modulationsamplitude dar und diskutieren Sie diese Abhängigkeiten. Geben Sie die Ihrer Meinung nach optimale Modulationsamplitude an und arbeiten Sie im Folgenden damit weiter, sofern nicht anders angegeben.

#### 4. Sättigungsverhalten

Im Bereich linearer Anregung ist die Signalamplitude proportional zur Wurzel der Mikrowellenleistung. Die Mikrowellenleistung wird bei EPR-Spektrometern in Form einer Abschwächung der Maximalleistung angegeben. Dafür wird die logarithmische dB-Skala verwendet, auf der 10 dB einem Faktor von 10 entsprechen. Die maximale Leistung von 200 mW entspricht 0 dB, also arbeiten wir bei den voreingestellten 20 dB mit 2 mW. Eine Änderung um 3 dB, wie Sie sie mit dem Button + bzw. - erreichen, entspricht einer Halbierung bzw. Verdoppelung der Leistung. Bei einer Erhöhung der Leistung um 6 dB, also einer *Verringerung* der Abschwächung (attenuation) um diesen Wert, muss sich im linearen Bereich die Amplitude verdoppeln.

Die folgenden Messungen führen Sie am Besten mit einer Sweep width von 0.5 mT und 512 Datenpunkten durch. Erhöhen Sie zunächst die Abschwächung in Schritten von 3 dB bis auf 50 dB. Passen Sie dabei den Receiver gain an. Protokollieren Sie Linienamplitude, Linienbreite, Doppelintegral und Receiver gain. Im Versuchsprotokoll tragen Sie die Amplitude, die Linienbreite und das Doppelintegral als Funktion der Wurzel der Mikrowellenleistung auf.

Gehen Sie nun zunächst auf 20 dB und den dort verwendeten Receiver gain zurück und verringern Sie nun die Abschwächung in Schritten von 3 dB bis auf 2 dB. Protokollieren Sie auch hier die Charakteristika der Linie und tragen Sie diese später mit auf. Diskutieren Sie das Ergebnis.

#### 5. Akkumulation von Messungen

Für die folgenden Experimente benutzen Sie am Besten eine Modulationsamplitude von 0.002 mT und eine Abschwächung von 50 dB, weil unter diesen Bedingungen das Rauschen gut zu sehen ist. Messen Sie Spektren mit 1 bis 10 Scans und speichern Sie diese Spektren mit dem **Save**-Button ab.

Die Rauschamplitude können Sie erhalten, indem Sie im Basislinienbereich (erste 10% und letzte 10% des Spektrums) die Quadratsumme der Amplituden aller Datenpunkte bilden, diese durch die Anzahl der Datenpunkte teilen und dann die Wurzel ziehen (benutzen Sie dafür wenn möglich ein Programm). Die Signalamplitude protokollieren Sie. Tragen Sie im Protokoll das Signal-zu-Rausch-Verhältnis als Funktion der Anzahl der Scans auf und diskutieren Sie die Abhängigkeit.

## 6. Abschließende Bemerkungen

Beantworten Sie im Protokoll auch folgende Fragen:

Wie würde sich der Wert der optimalen Modulationsamplitude ändern, wenn die Linie doppelt so breit wäre?

Können Sie die optimale Mikrowellenleistung allgemein allein aus der Linienbreite abschätzen?

Vermissen Sie in VirtualEPR irgendwelche Funktionalität (außer **Stop**-Button und automatischer Bestimmung der Rauschamplitude)?