



Missione di ricerca nell'ambito del programma di Short-Term Mobility 2010 del CNR

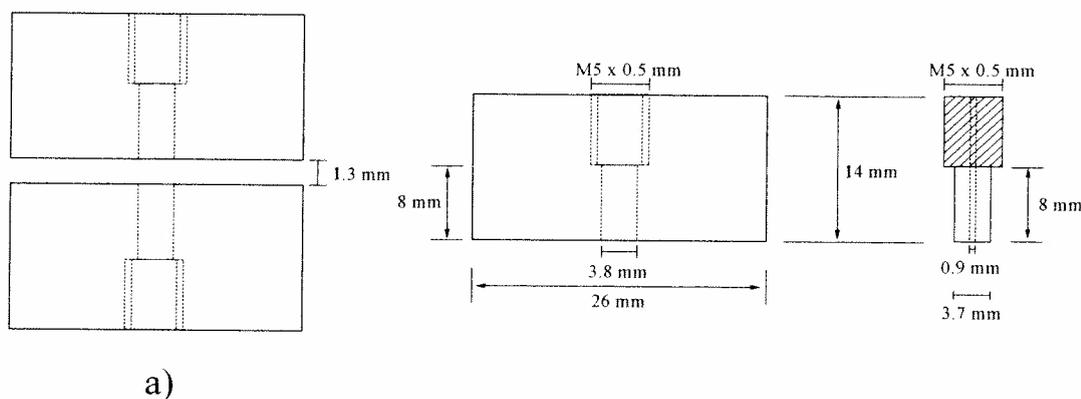
Titolo: Sviluppo e applicazione di dispositivi integrati a doppia frequenza per spettroscopie *electron-nuclear double resonance* (ENDOR) ad alti campi magnetici

Fruitore: Giuseppe Annino, Istituto per i Processi Chimico-Fisici, CNR

Relazione sull'attività di ricerca

Lo scopo della missione era quello di sviluppare una nuova versione di risonatore a microonde con bobina a radiofrequenza integrata, ottimizzato per misure ENDOR ad alti campi magnetici. Il punto chiave del progetto era ottenere un dispositivo risonante a microonde con elevato fattore di merito, accoppiato criticamente alla radiazione incidente, che fosse equipaggiato con una bobina a radiofrequenza integrata, caratterizzata da elevato fattore di conversione tra potenza a radiofrequenza e campo magnetico generato.

Il risonatore a microonde utilizzato nelle misure è di tipo non radiativo (NR) [1], progettato per risonare a 95 GHz, frequenza che tipicamente corrisponde ad un campo magnetico statico di 3.4 T nella risonanza paramagnetica elettronica. Tale dispositivo è stato in parte sviluppato e caratterizzato nell'ambito di un precedente programma di Short-Term Mobility dallo stesso fruitore [2]. Lo schema di base del risonatore ed una sua realizzazione pratica sono mostrati in Fig. 1.



IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteria@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazione@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006

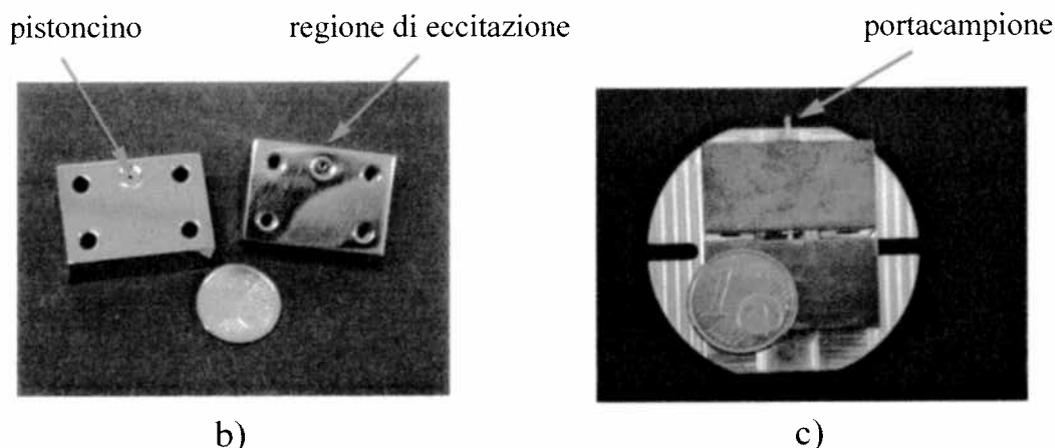
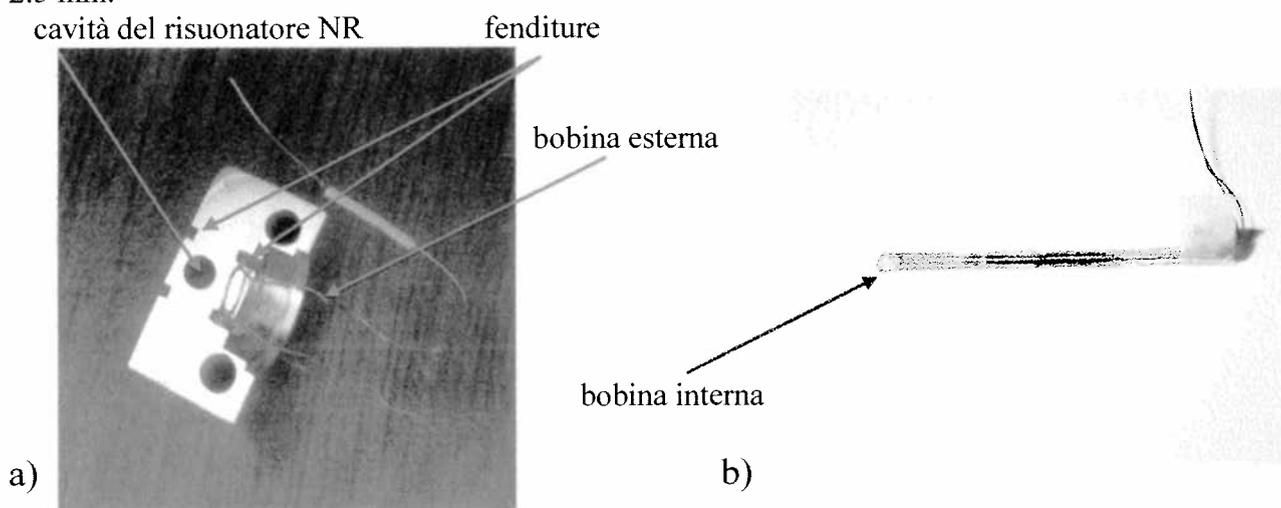


Fig. 1 Struttura di base del risonatore non radiativo impiegato nelle misure ENDOR. a) Disegni delle piastre e dei pistoncini forati in asse che formano il risonatore. b) Piastre del risonatore, con frecce indicanti il pistoncino forato e la regione di eccitazione. c) Vista del risonatore assemblato, con il portacampione di quarzo inserito.

Per l'eccitazione a radiofrequenza sono state studiate due configurazioni, una basata su di una coppia di bobine circolari posizionate all'esterno del risonatore NR ed una basata su di una singola bobina a forma di U inserita all'interno del risonatore. La configurazione con bobine esterne è simile a quella comunemente impiegata nelle misure ENDOR. Essa fornisce quindi un valido termine di paragone per le prestazioni ottenute con la bobina interna, che rappresenta l'innovazione proposta per le spettroscopie ENDOR nell'ambito di questa missione scientifica.

Per permettere l'inserimento delle bobine esterne, le due piastre che formano il risonatore NR sono state modificate come mostrato in Fig. 2a, scavando due fenditure in grado di alloggiarle. Le bobine hanno un diametro di 6 mm e sono formate da tre avvolgimenti di filo di rame di 250 μm di diametro. La minima distanza tra le fenditure e la regione centrale del risonatore è dell'ordine di 2.5 mm.



IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteriapisa@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazionepisa@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006



Fig. 2 a) Piastre che formano il risonatore, modificate con fenditure che alloggiavano le bobine a radiofrequenza esterne. b) Portacampione equipaggiato con una singola bobina a forma di U, ottenuta con filo di rame da 80 μm .

La bobina interna, ottenuta da un filo di rame di 80 μm di diametro avvolto a U, è stata inserita nel risonatore a microonde integrandola con il portacampione, dato da un tubicino di quarzo fuso avente diametro esterno di 0.84 mm e diametro interno di 0.6 mm, come mostrato in Fig. 2b. La struttura così ottenuta è analoga a quella discussa nel riferimento 3. L'inserimento del portacampione equipaggiato con la bobina a radiofrequenza ha richiesto una modifica nella struttura dei pistoncini, il cui foro centrale è stato portato da 0.9 mm a 1.2 mm.

Come atteso dalle caratteristiche dei risonatori NR [1], la presenza delle fenditure non ha influenzato il fattore di qualità del dispositivo, dato da $Q_0=2000$ nella sua versione finale. Il fattore di merito è anche risultato poco sensibile alla presenza della bobina interna. Entrambe le bobine erano presenti durante le misure ENDOR, in modo da acquisire il segnale nelle stesse condizioni sperimentali. Le bobine sono state alimentate da una sorgente di radiofrequenza da 300 W, mediante un circuito non risonante terminato da un carico di 50 Ω . La potenza realmente ceduta al carico, e quindi la corrente nella bobina, sono stati determinati misurando la tensione ai capi del carico. Tutte le misure sono state effettuate a temperatura ambiente.

Per caratterizzare le prestazioni del risonatore a microonde con bobina a radiofrequenza integrata, sono stati acquisiti gli spettri di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) ed ENDOR di un campione composto da radicale bis-diphenylene-phenyl-allyl (BDPA) dissolto in polistirene, che riempiva il tubicino portacampione, e di un campione di Fluoruro di Litio (LiF) cristallino irraggiato con raggi gamma, di dimensioni pari a circa 0.3 x 0.3 x 1.0 mm³.

La Fig. 3 mostra il segnale EPR del campione di BDPA, ottenuto con la tecnica pulsata dell'electron-spin-echo (ESE).

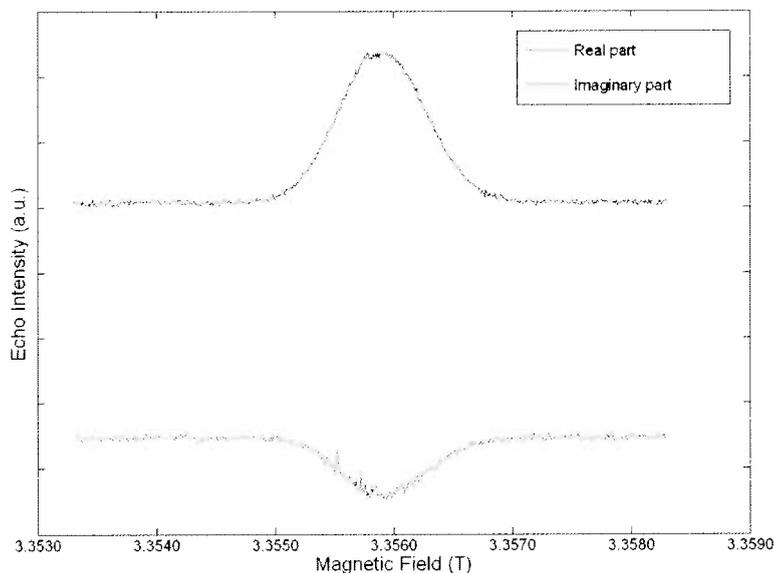


Fig. 3 Componente reale ed immaginaria del segnale di electron-spin-echo del campione di bis-diphenylene-phenyl-allyl (BDPA) dissolto in polistirene.

IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteria@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazione@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006



La Fig. 4 mostra la parte reale e la parte immaginaria del segnale ENDOR relativo alla risonanza ESE del campione di BDPA in polistirene riportato in Fig. 3, ottenuto mediante le bobine esterne, impiegando una sequenza di impulsi di tipo Mims [4].

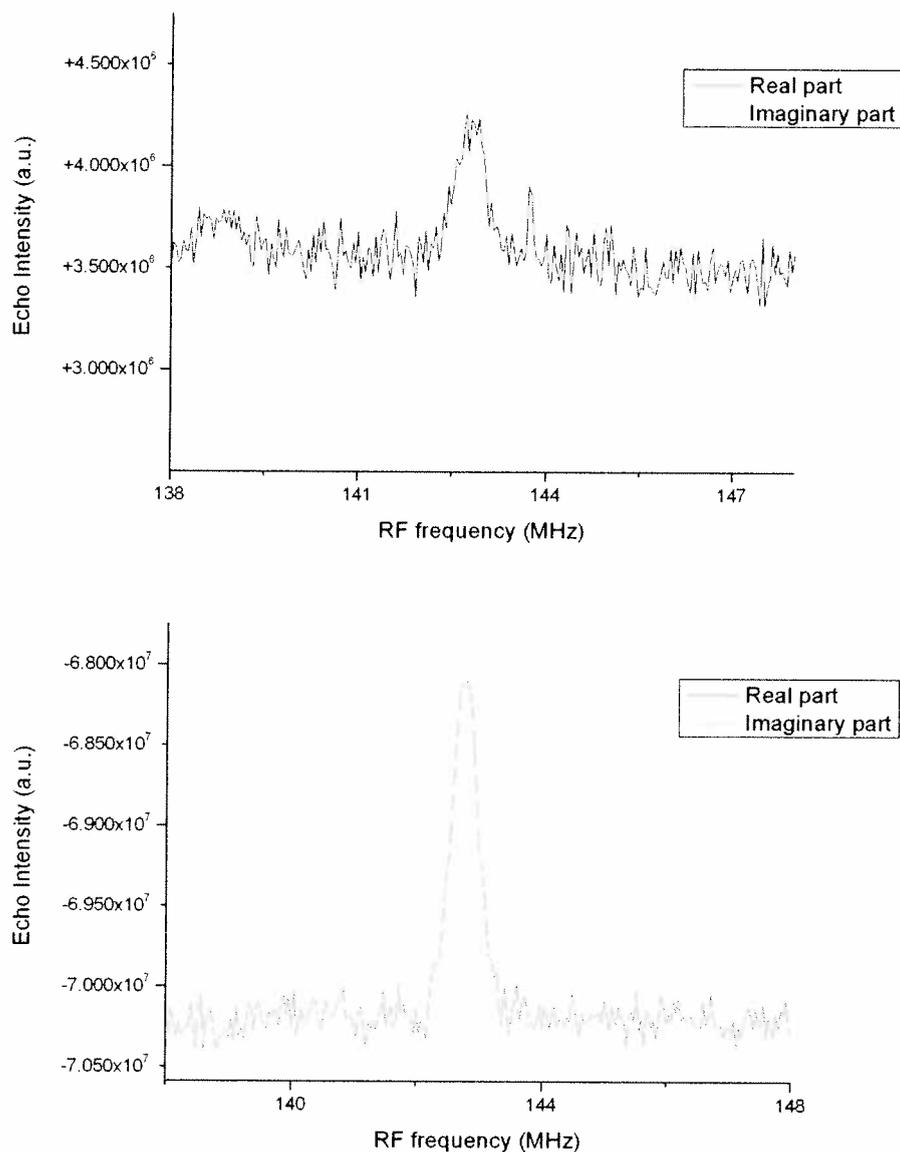


Fig. 4 Parte reale e parte immaginaria del segnale ENDOR ottenuto con sequenza Mims per il campione di BDPA dissolto in polistirene, utilizzando le bobine a radiofrequenza esterne.

L'analogo segnale di ENDOR Mims del campione di BDPA, ottenuto utilizzando la bobina a radiofrequenza interna, è riportato in Fig. 5.

IPCF - CNR

Area della Ricerca – Via G. Moruzzi, 1 – 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 – fax 050 3152230 – segreteria@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 – fax 050 3152230 – amministrazione@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 – partita IVA IT02118311006

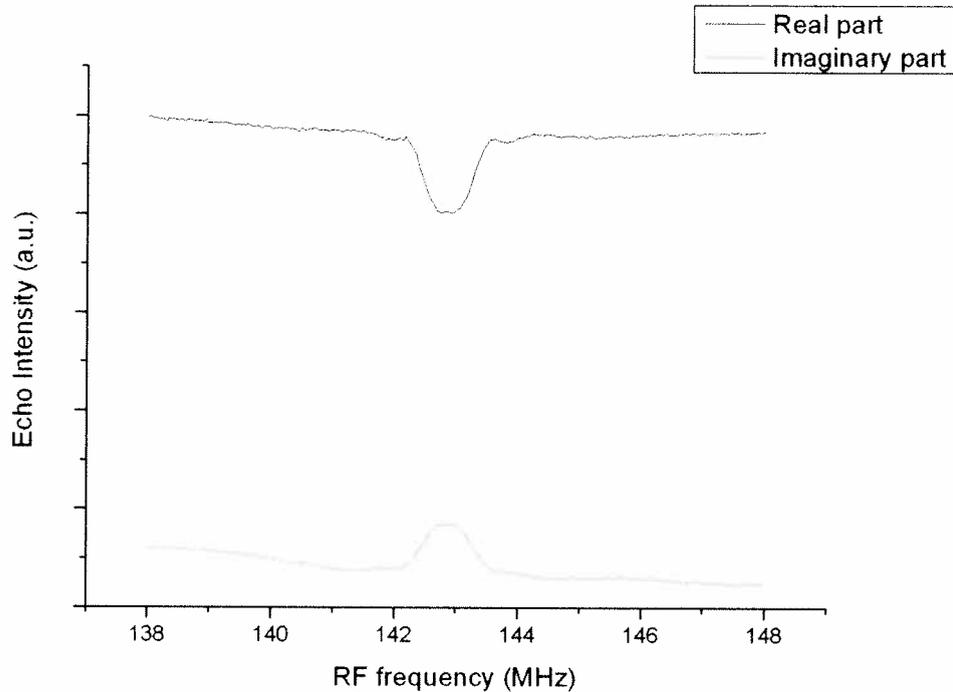
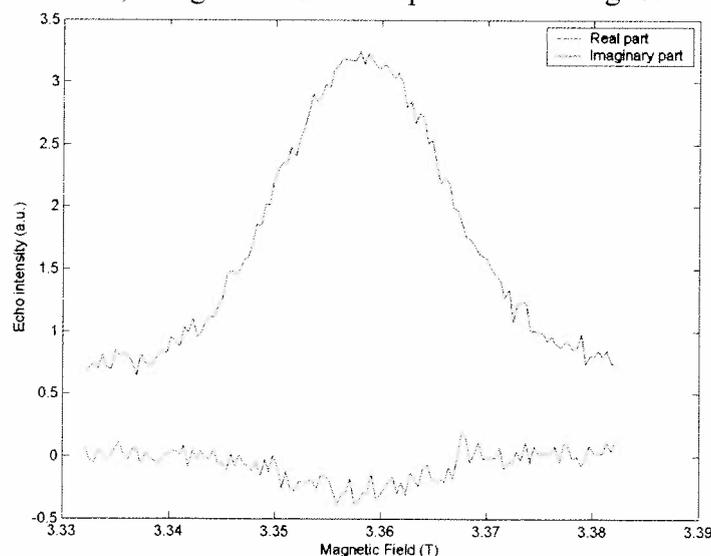


Fig. 5 Parte reale e parte immaginaria del segnale ENDOR ottenuto con sequenza Mims per il campione di BDPA dissolto in polistirene, utilizzando la bobina a radiofrequenza interna.

Il rapporto S/N per lo spettro ENDOR ottenuto con le bobine esterne è pari a circa 12; tale rapporto è pari a circa 56 impiegando la bobina interna. L'aumento di S/N osservato passando dalle bobine esterne a quella interna, pari ad un fattore di circa 4.7, può essere incrementato ottimizzando la distanza tra gli impulsi della sequenza Mims rispetto al segnale acquisito con la bobina interna.

Nel caso del campione di LiF, il segnale di ESE è riportato nella Fig. 6.



IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteria@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazione@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006



Fig. 6 Componente reale ed immaginaria del segnale di electron-spin-echo del campione di Fluoruro di Litio (LiF) irraggiato con raggi gamma.

La Fig. 7 mostra la parte reale e la parte immaginaria del segnale ENDOR relativo alla risonanza ESE del campione di LiF riportato in Fig. 6, ottenuto mediante le bobine esterne, impiegando una sequenza di impulsi di tipo Mims [4]. L'origine di questo segnale è da attribuire agli ioni di Fluoro.

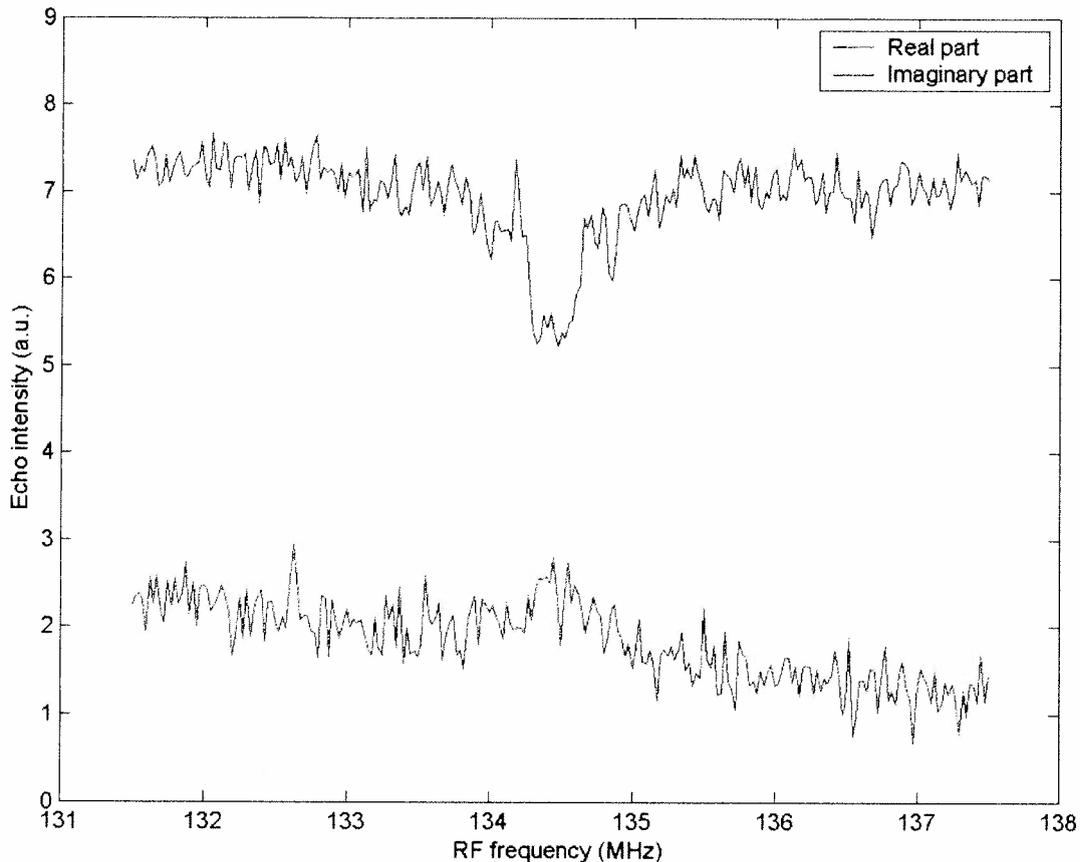


Fig. 7 Parte reale (in alto) e parte immaginaria (in basso) del segnale ENDOR ottenuto con sequenza Mims per il campione di LiF, utilizzando le bobine a radiofrequenza esterne.

L'analogo segnale di ENDOR Mims del campione di LiF, ottenuto utilizzando la bobina a radiofrequenza interna, è riportato in Fig. 8.

Nel caso del campione di LiF, il rapporto S/N per lo spettro ENDOR ottenuto con le bobine esterne è pari a circa 3; tale rapporto sale a circa 20 impiegando la bobina interna. L'aumento di S/N che si ottiene passando dalle bobine esterne a quella interna è quindi pari ad un fattore di circa 7.

La differenza tra l'incremento di sensibilità osservata nelle misure con il campione di BDPA ed in quelle con il campione di LiF è probabilmente dovuta alla diversa geometria del campione ed a piccole variazioni nella forma della bobina interna.

IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteria@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazione@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006

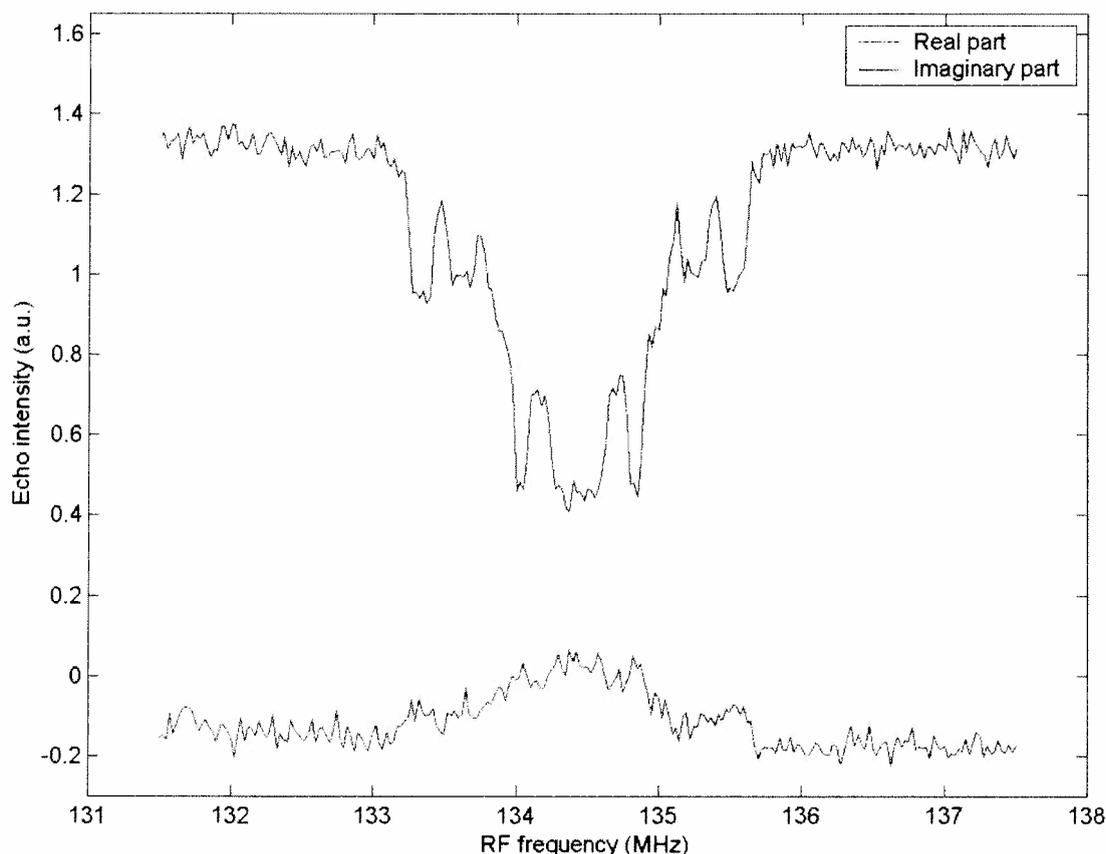


Fig. 8 Parte reale e parte immaginaria del segnale ENDOR ottenuto con sequenza Mims per il campione di LiF, utilizzando la bobina a radiofrequenza interna.

In conclusione, nonostante un sistematico lavoro di indagine sia ancora necessario, i risultati ottenuti nel corso della presente missione dimostrano come l'integrazione tra dispositivi a radiofrequenza e dispositivi a microonde rappresenti un approccio in grado di garantire, nell'ambito delle spettroscopie ENDOR ad alti campi magnetici, prestazioni considerevolmente superiori agli standard attuali.

Riferimenti

[1] G. Annino, M. Fittipaldi, M. Martinelli, H. Moons, S. Van Doorslaer, E. Goovaerts, J. Magn. Reson. 200, 29-37 (2009).

IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteriapisa@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazionepisa@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006

Istituto per i Processi Chimico-Fisici

U.O.S. di Pisa



[2] Missione 'Tecniche EPR ad alta frequenza su singoli cristalli di composti di metalli di transizione con alto spin', condotta nell'ambito del programma di Short-Term Mobility 2005 del CNR.

[3] G. Annino, J. A. Villanueva-Garibay, P. J. M. van Bentum, A. A. K. Klaassen, A. P. M. Kentgens, *Appl. Magn. Reson.* **37**, 851-864 (2010).

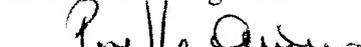
[4] M. Bennati, C. T. Farrar, J. A. Bryant, S. J. Inati, V. Weis, G. J. Gerfen, P. Riggs-Gelasco, J. Stubbe, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* **138**, 232-243 (1999).

Pisa, 16 marzo 2011

Il proponente del Programma


Dott. Elpidio Tombari

Il fruitore del Programma


Dott. Giuseppe Annino

IPCF - CNR

Area della Ricerca - Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Segreteria ☎ 050 3152233 - fax 050 3152230 - segreteriapisa@ipcf.cnr.it

Amministrazione ☎ 050 3152229 - fax 050 3152230 - amministrazionepisa@ipcf.cnr.it

Codice Fiscale 80054330586 - partita IVA IT02118311006