

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Ширеторов Анатолий Алексеевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Калибровка магнитного поля ЭПР спектрометра с использованием
эталона Mn^{2+}/MgO**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18309

Научный руководитель:

к. ф-м. н. Трухан С. Н.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к. ф-м. н. Симонов А. А.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В.Т.

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019

Аннотация

Целью работы являлась калибровка магнитного поля ЭПР спектрометра компании Bruker модели Eleksys 500 при различных скоростях и амплитудах его развертки. Для этой цели был использован эталонный образец – поликристаллический порошок в MgO допированный ионами Mn^{2+} . Были определены смещения значений показаний магнитного поля спектрометра от фактического магнитного поля, в котором находится исследуемый образец. Были построены и аппроксимированы зависимости данных смещений от скорости и амплитуды развертки. Полученные данные будут использоваться для определения фактического магнитного поля и расчета ЭПР спектров различных исследуемых образцов.

Ключевые слова: ЭПР, спектрометр, калибровка магнитного поля

Оглавление	
1. Введение	3
2. Теоретическая часть	4
3. Описание экспериментальной установки	6
4. Анализ экспериментальных данных	8
5. Заключение	10
6. Список литературы	10
7. Приложение	11

1. Введение

Калибровка приборов, инструментов – это достаточно важная часть перед их использованием. Плохо откалиброванные приборы будут показывать данные с большой систематической погрешностью, на основании которых нельзя будет точно определить какое – либо значение или проверить какую – либо теорию.

В ЭПР спектроскопии особую важность имеет значение магнитного поля, при котором регистрируется то или иное значение производной интенсивности поглощения образцом магнитного поля. От точности определения этого поля будет во многом зависеть точность рассчитанных из спектров ЭПР параметров для исследуемых образцов. Это может показаться странным, но даже в современных дорогостоящих ЭПР спектрометрах автоматическая система развертки магнитного поля откалибрована достаточно грубо. Хотя она и позволяет определять магнитное поле с точностью несколько гаусс, это является явно недостаточным для многих задач ЭПР спектроскопии, в которых требуется точность более чем на порядок выше. Разработчики ЭПР спектрометров стремятся в первую очередь обеспечить стабильность линейной развертки магнитного поля от времени, предполагая, что величину систематического смещения при различных полях экспериментаторы будут определять самостоятельно для каждого экземпляра прибора с помощью эталонных образцов или высокоточного ЯМР тесламетра.

Показания датчиков магнитного поля используемых для обеспечения развертки магнитного поля всегда имеют некоторые систематические и статистические погрешности, температурный дрейф, а также скорость реагирования на изменение поля. Кроме того, в различных приборах может быть по-разному реализована автоматическая система управления магнитным полем и соответственно могут иметь место разные временные задержки в при различных режимах работы.

Учесть все эти факторы и пересчитать показания магнитного поля B_{ex} выдаваемые прибором в фактические значения B_{re} можно если регистрировать спектр исследуемого образца одновременно с эталонным образцом. Для этого

эталонный образец подмешивают в исследуемый или ампулу с эталонным образцом помещают рядом с исследуемым. Зная точное значение магнитного поля резонансных линий поглощения эталонного образца при известной частоте переменного поля СВЧ можно пересчитать ось абсцисс ЭПР спектра $B_{ex} \rightarrow B_{re}$: $B_{re} = f(B_{ex})$. Однако данная процедура является довольно трудоемкой. Кроме того, в ряде случаев из-за особенностей проведения эксперимента это сделать не представляется возможным. В этих случаях необходимо проводить калибровку поля заранее.

В ЭПР спектрометр компании Bruker модели Elexsys 500 функция $f(B_{ex}) = f_0(B_{ex}) + f_1(v, direction)$ зависит от скорости (v) и направления ($direction = up, down$) развертки магнитного поля. В данной курсовой работе был определен вид этой зависимости с помощью эталонного образца Mn^{2+}/MgO .

2. Теоретическая часть

2.1 Разница энергий между уровнями квантовой системы

Опираясь на принципы квантовой механики, можно описать и посчитать разницу энергий между атомными или молекулярными уровнями. Мы можем вычислить разницу энергий, ΔE , при поглощении электромагнитного излучения. Зная закон Планка, электромагнитное излучение поглощается как:

$$\Delta E = h\nu,$$

Где h , это постоянная Планка и, ν это частота излучения. Поглощение энергии, это причина перехода атома с нижнего энергетического уровня на верхний энергетический уровень.

2.2 Эффект Зеемана

Разница энергий, возникающая в ЭПР спектроскопии, происходит по причине взаимодействия неспаренного электрона в веществе с внешним магнитным полем. Это взаимодействие называется эффектом Зеемана. Так как электрон обладает магнитным моментом, μ , то его положение будет параллельно внешнему магнитному полю. Если ориентация магнитного момента будет параллельна полю, то он будет обладать минимумом энергии и, если ориентация

будет антипараллельна полю, то он будет обладать максимумом энергии. Эти два состояния обозначены проекцией спина электрона, M_s , на направление магнитного поля. Поэтому спины электрона имеют 2 значения, $M_s = -1/2$, если магнитный момент параллелен внешнему полю и $M_s = +1/2$, если магнитный момент антипараллелен внешнему полю.

Из квантовой механики мы получим основные равенства для ЭПР:

$$E = g\mu_B B_0 M_s = \pm 1/2 g\mu_B B_0$$

А также используя уравнение (1):

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0$$

Где g это g -фактор, который является константой пропорциональности примерно равной 2, но варьируется в зависимости от электронной конфигурации радикалов или ионов. μ_B это магнетон Бора, который является естественной частью электронного магнитного момента. И B_0 внешнее магнитное поле.

Из двух приведенных выше уравнений можно получить следствия:

Два спиновых состояния имеют одинаковую энергию в отсутствие магнитного поля.

Энергия спиновых состояний зависит линейно с изменением магнитного поля.

И, следовательно, мы получаем два важных следствия для спектроскопии:

Без магнитного поля нет разницы энергии в измерении.

Посчитанная разница энергии зависит линейно от магнитного поля.

Поэтому мы можем изменить разницу энергий между двумя спиновыми состояниями, варьируя внешнее магнитное поле. Мы можем оставить частоту электромагнитного излучения постоянной и сканировать магнитное поле. Пик поглощения будет возникать, когда разница энергий между уровнями на которых находятся электроны с различной проекцией спина будет совпадать с энергией СВЧ излучения. Это поле называется полем резонанса. Этот метод мы будем использовать в эксперименте. Для калибровки поля мы использовали эталонный образец, для которого известны значения 6-ти основных резонансных полей от частоты СВЧ.

2.3 Сверхтонкое взаимодействие

Ядро Mn имеет магнитный момент, который создает локальное магнитное поле на электронах. В зависимости от величины проекции ядерного спина атома марганца ($m_I = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$) на внешнее магнитное поле, создаваемое им магнитное поле отнимается или прибавляется к направлению внешнего магнитного поля изменяя энергию неспаренных электронов на Mn^{2+} . Это взаимодействие между магнитным моментом электронов и ядром называется сверхтонким взаимодействием. Из-за этого взаимодействия у нас будет происходить расщепление одной линии поглощения на шесть.

3. Описание экспериментальной установки

Курсовая работа была выполнена на ЭПР спектрометре компании BRUKER модели Elexsys 500. Данный спектрометр имеет три основные части: источник электромагнитного излучения, образец и детектор. Источник излучения и детектор находятся в блоке под названием “микроволновой мост”. Образец находится в микроволновом резонаторе, который представляет собой металлическую коробку, усиливающую слабое поглощение образца за счет многократных отражений СВЧ волн от стенок резонатора. Также есть электромагнит, позволяющий плавно менять однородное магнитное поле в месте расположения резонатора. Кроме этого, имеется консоль, которая содержит электронику и компьютер. Компьютер используется для анализа данных и настройки спектрометра. В качестве образца используется Mn^{2+} в MgO ЭПР спектр которого представляет собой 6 интенсивных линий поглощения.

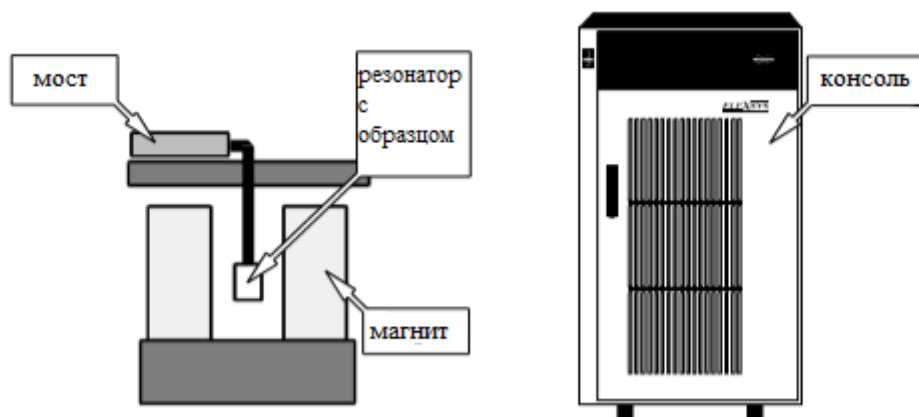


Рис. 1 общий вид ЭПР спектрометра

2.1 Микроволновый мост

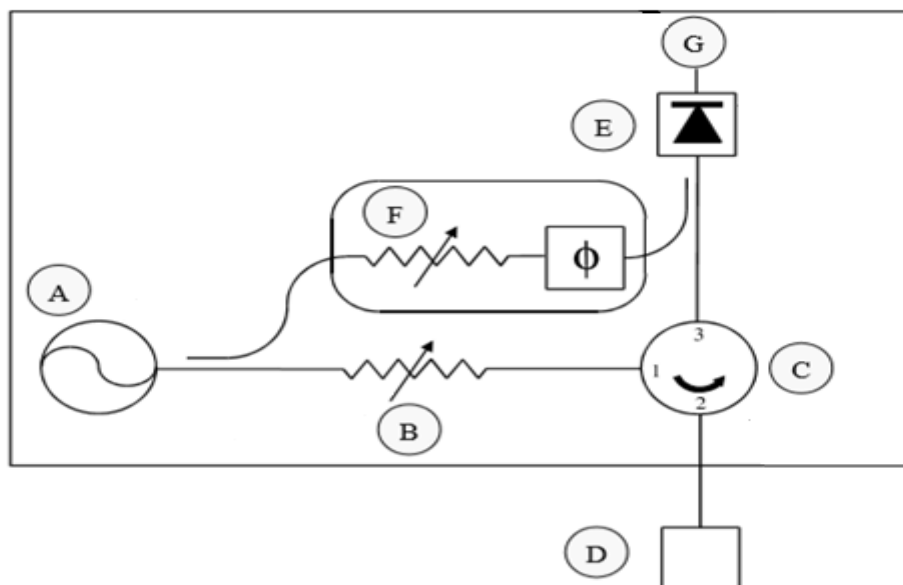


Рис. 2 Схема микроволнового моста: А – источник; В – аттенюатор; С –циркулятор; D – микроволновой резонатор; Е – детекторный диод; G – выходной сигнал; F – контрольный рычаг

На рис. 1 представлена схема микроволнового моста. В источнике, А, создается микроволновое излучение, которое регулируется переменным аттенюатором, В. Циркулятор, С, направляет излучение на резонатор, D, где часть излучения отражается обратно и попадает обратно в циркулятор, после чего данное излучение преобразуется в электрический ток в диоде, Е, и становится выходным сигналом, G. Из-за того, что используется диод Шоттки, который очень чувствителен к подаваемому току, поэтому в микроволновом мосте находится контрольный рычаг, F, благодаря которому регулируется ток на диоде.

2.2 Контроллер магнитного поля

Контроллер магнитного поля позволяет нам сканировать магнитное поле в ЭПР эксперименте. Он состоит из двух частей: первая часть отвечает за настройку магнитного поля и время развертки, и вторая часть отвечает за ток в катушках магнита для достижения нужного значения. Значения магнитного поля и время развертки задаются микропроцессором в контроллере. Измерение

магнитного поля происходит с помощью датчика Холла расположенного в зазоре магнита. Он создает напряжение, которое зависит от магнитного поля перпендикулярного датчику, и определяет значение магнитного поля, которое сравнивается с задаваемым полем на регуляторе и затем, на источнике питания корректируется ток идущий на катушки, и следовательно магнитное поле.

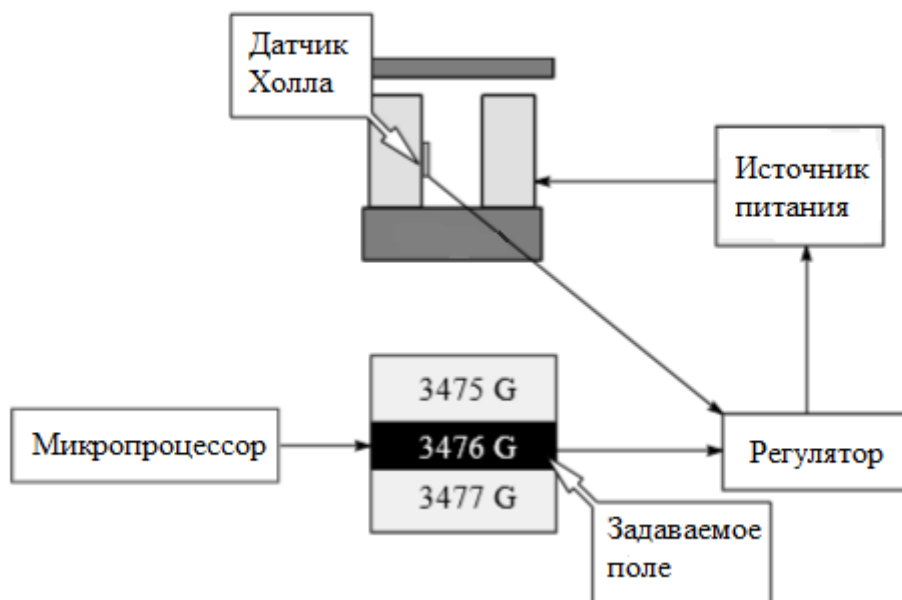


Рис. 3 Схема магнита

2.3 Запись спектра

Запись спектра при помощи нашей установки зависит от нескольких вещей: от ширины сканирования, количества равных интервалов времени и от времени сканирования на один интервал времени. В таком случае скорость развертки:

$$v = L/Nt$$

Где, v , это скорость развертки, L , это ширина развертки, N , количество интервалов времени и, t , время сканирования на один интервал. Параметры L , N , t вводятся с консоли.

Также спектр можно снимать в двух режимах: увеличение V_{up} и уменьшение магнитного поля V_{down} .

4. Анализ экспериментальных данных

В рамках курсовой работы были сняты спектры в режимах V_{up} и V_{down} , при различных ширинах развертки и скоростях сканирования. Используя

калибровочную формулу $f(B_{ex}) = f_0(B_{ex}) + f_1(v, \text{direction})$, видно, что именно второе слагаемое зависит от скорости развертки и направления, поэтому задача состоит в том, чтобы определить вклад второго слагаемого. Чтобы определить вклад второго слагаемого, были измерены и построены зависимости изменения магнитного поля (dB) от скорости развертки для разных скоростей и направлений, при помощи полученных спектров (с Рис.4 по Рис.10 в приложении). Рассматривая полученные графики, видно, что зависимость изменения магнитного поля от скорости развертки линейная, кроме некоторых участков. Это по всей видимости связано с тем, что при слишком малых временах сканирования система управления разверткой из-за наличия некоторой инерционности не успевает выйти на стандартный режим линейной развертки поля. Этот эффект начинается, когда это значение примерно равно 2,62 секунд. Это видно с Рис.11 по Рис.14 в приложении. В случае системы управления разверткой вышла на стандартный режим работы зависимость можно определить, как $dB = kv + b$, потому что зависимость линейная. Коэффициент k имеет размерность времени и отвечает за то, как меняется изменение магнитного поля от скорости развертки из-за работы системы управления, при заданных параметрах N и L . Чтобы объяснить значение константы b предлагается рассмотреть зависимости $dB(v)$ при стремлении v к нулю. При стремлении скорости развертки к нулю изменение магнитного поля B_{up} и B_{down} тоже стремится к малому значению, но это значение не равно нулю. Это вероятно происходит потому что датчик Холла имеет некоторый внутренний гистерезис, ширина которого составляет 0.14 ± 0.04 Гс. Коэффициент $k = 0.10 \pm 0.01$ секунд для dB_{1up} и $k = -0.11 \pm 0.02$ секунд для dB_{1down} . Сравнение модулей коэффициента k_1 приводит нас к выводу о том, что $f_1(v, \text{direction})$ не зависит от направления сканирования. Также если, сравнить зависимости уравнения аппроксимации для зависимостей при разных ширинах развертки (Рис.5, Рис.8 и Рис.10) можно заметить, что коэффициенты k отличаются, что говорит нам о зависимости данного коэффициента от ширины развертки. Погрешность при очень малом интервале времени и большой скорости развертки не превышает 10 Г, в ином

случае, когда скорость не очень большая и время на один интервал больше 2,6 секунд погрешность не превышает 5 G.

5. Заключение

Получив спектры V_{up} и V_{down} , зависимости $dB(v)$ были построены и проанализированы, при разных условиях. Было определено, что на калибровку поля от развертки не влияет направление развертки, но влияют ширина развертки и время развертки так, как от них влияет скорость развертки. Также была определена погрешность для данного спектрометра. Для качественной работы за ЭПР спектрометром желательно выбирать такие настройки чтобы время сканирования было больше 2,6 секунд.

6.Список литературы

1. Воронов С. К., Сагдеев Р. З. Основы магнитного резонанса. Под редакцией члена-корреспондента СО РАН Трофимова Б. А. Иркутск

7. Приложение

В данной курсовой работе были сняты спектры при различных количествах интервалов времени, временах сканирования и при разных ширинах развертки. На данных графиках представлены зависимости $dB_1(v)$, $dB_2(v)$, $dB_3(v)$, а также $dB_1(t)$, $dB_2(t)$, где dB_1 соответствуют $N = 512$ и $L = 8$ G, а также для dB_2 соответствуют $N = 1024$ $L = 50$ G и dB_3 соответствуют $N = 8192$ $L = 600$ G. На Рис.4 по Рис.12 Зависимости $dB(v)$ и $dB(t)$ верхней части графика соответствует $dB_{up}(v)$ и $dB_{up}(t)$ и нижней части графика соответствует $dB_{down}(v)$ и $dB_{down}(t)$. Также на графиках представлены уравнения аппроксимации.

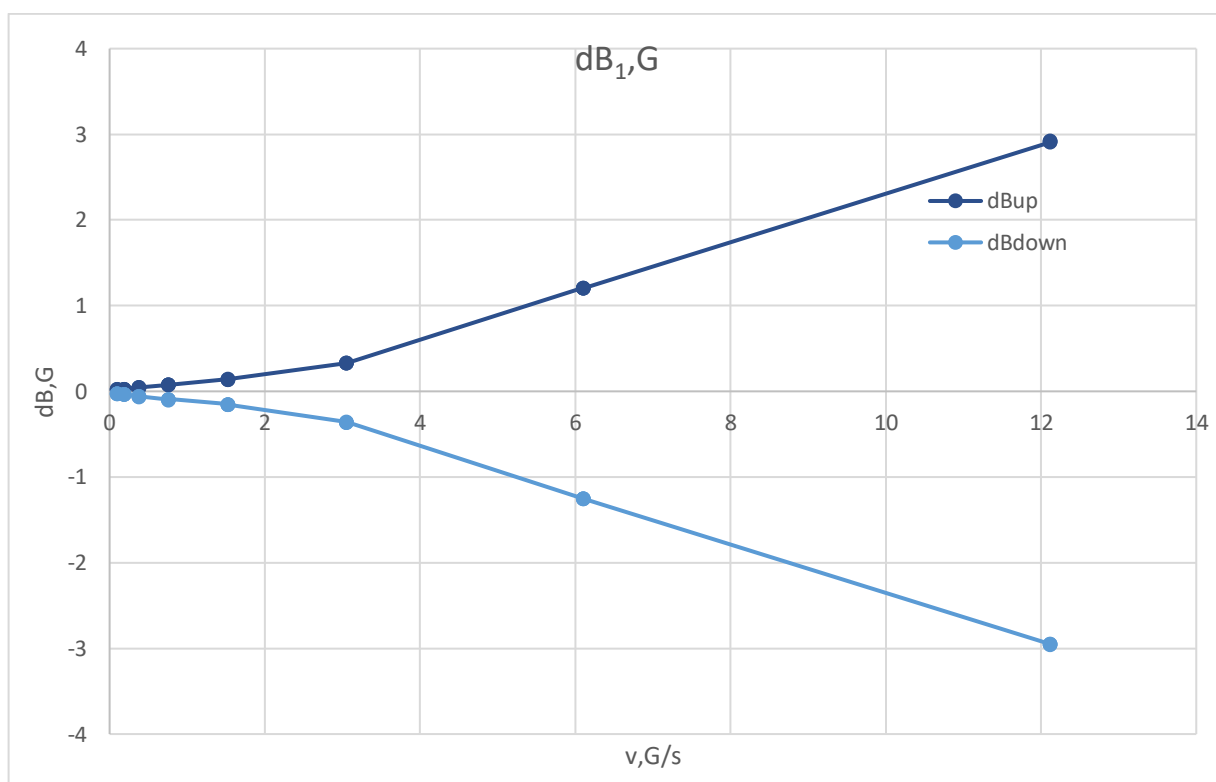


Рис.4 Зависимость $dB_1(v)$, при $N = 512$, $L = 8$ G

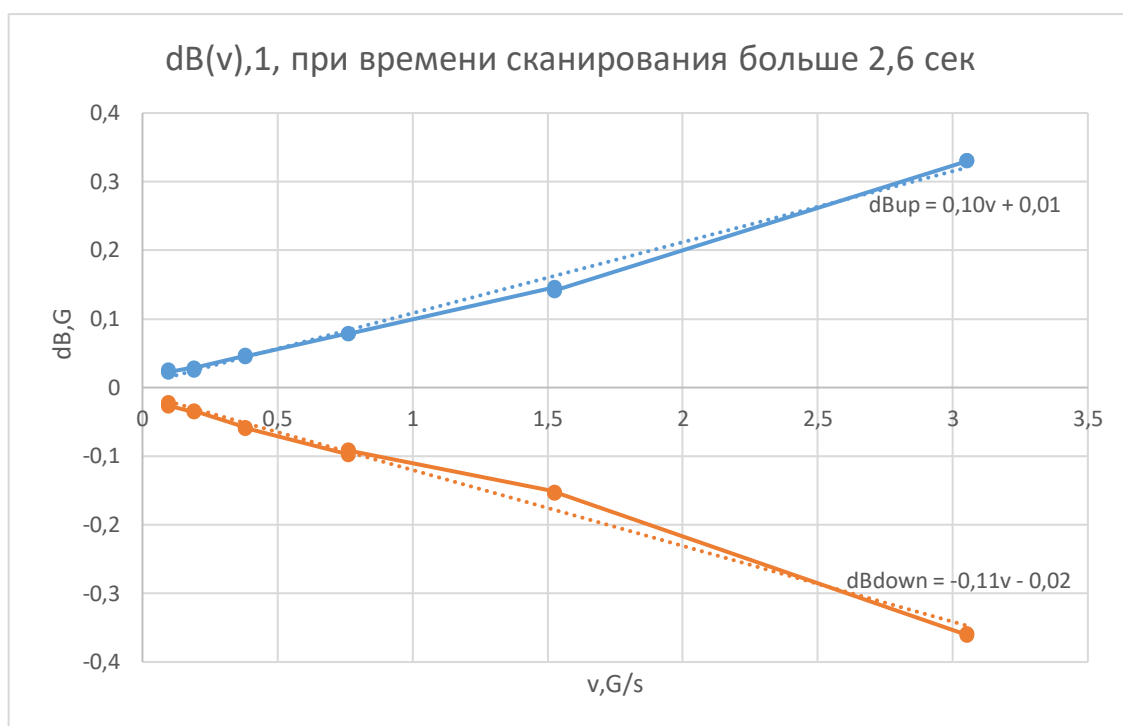


Рис. 5 Зависимость $dB_1(v)$, при t больше 2,6 сек

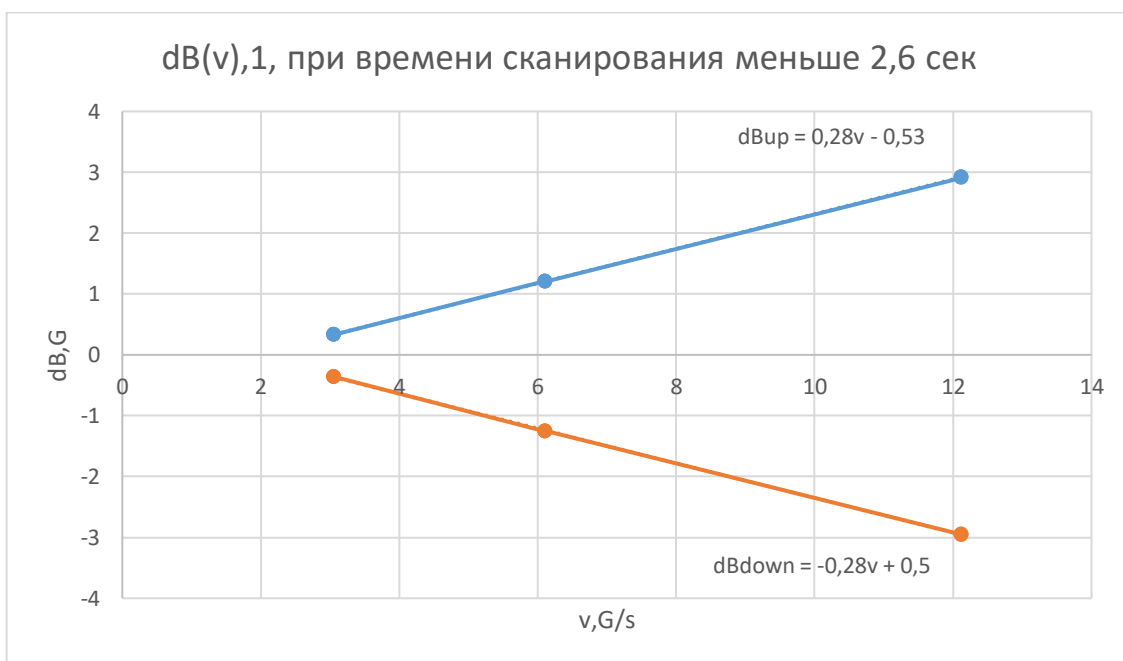


Рис. 6 Зависимость $dB_1(v)$, при t меньше 2,6 сек

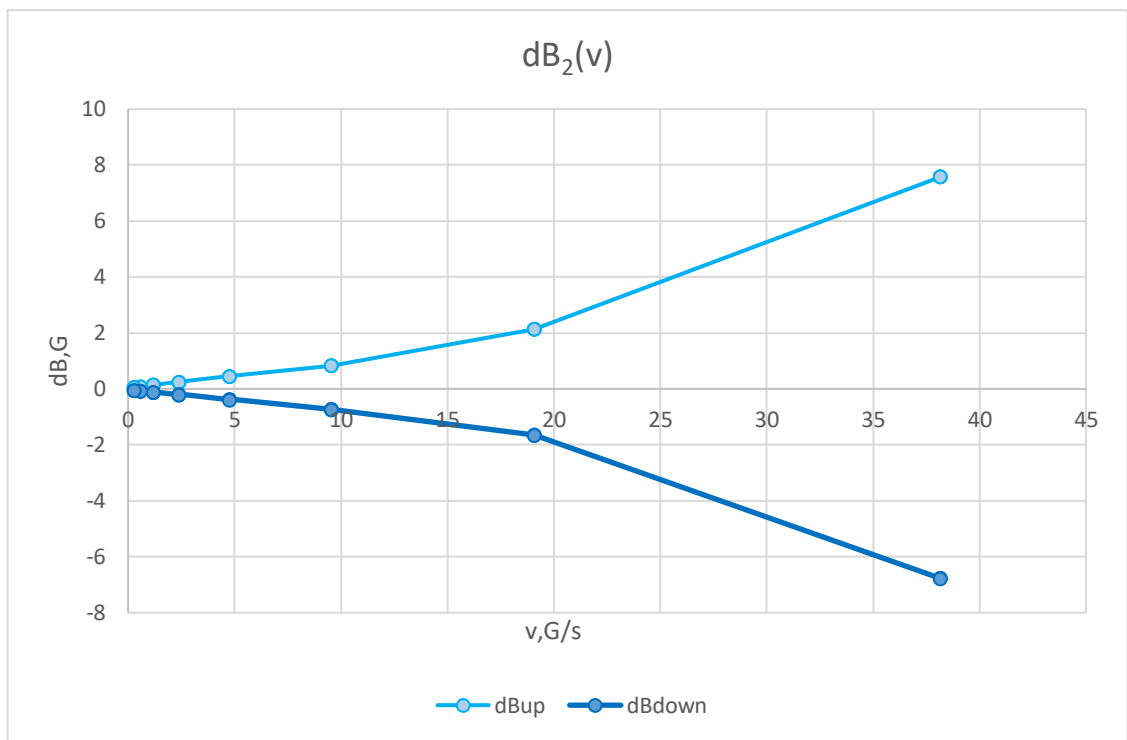


Рис.7 Зависимость $dB_2(v)$, при $N = 1024$, $L = 50 G$

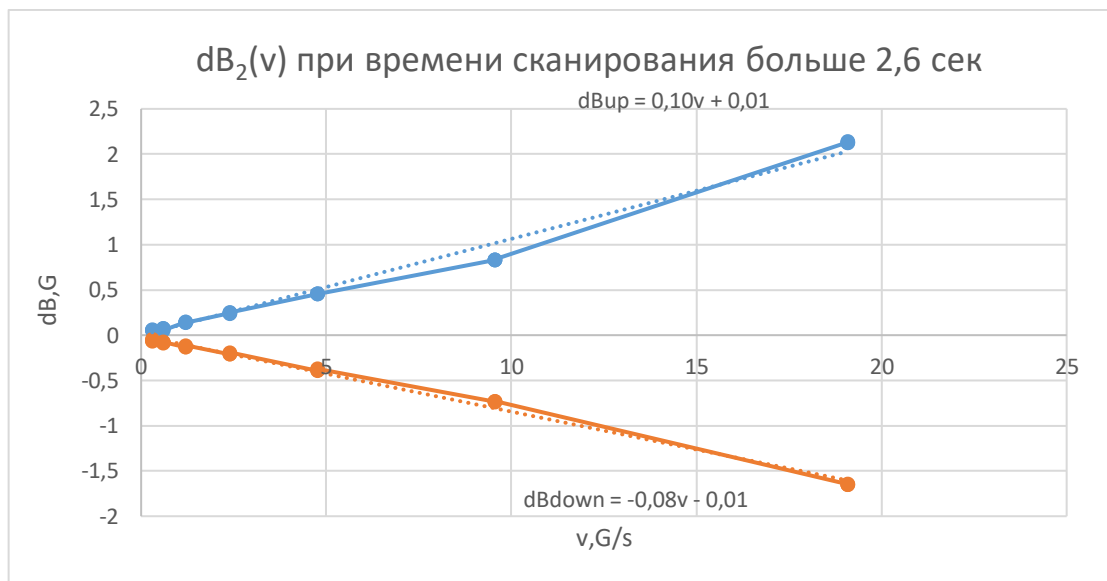


Рис. 8 Зависимость $dB_2(v)$, при t большем 2,6 сек

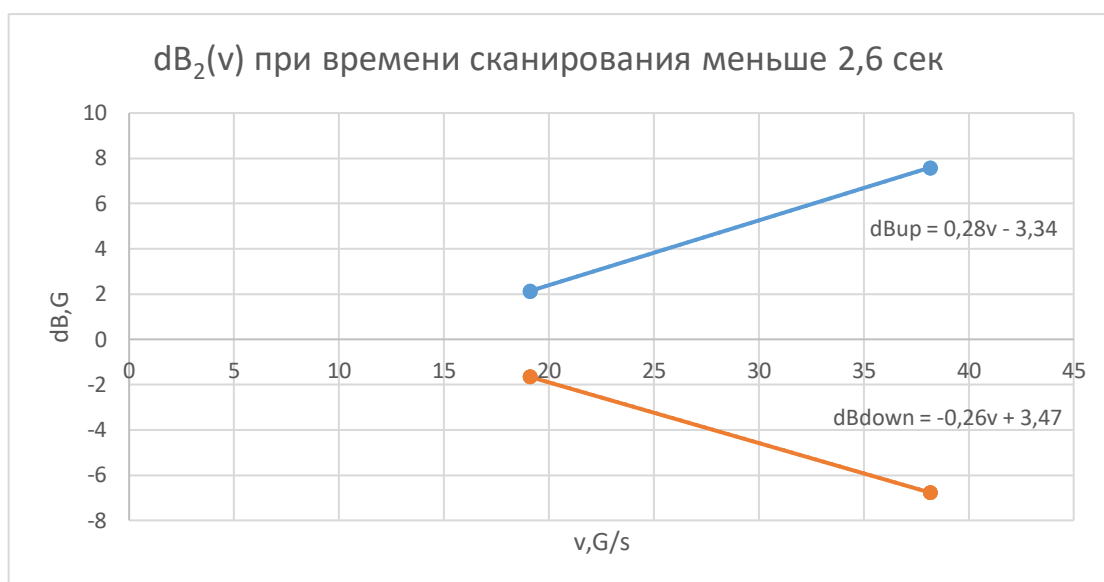


Рис. 9 Зависимость $dB_2(v)$, при t меньше 2,6 сек

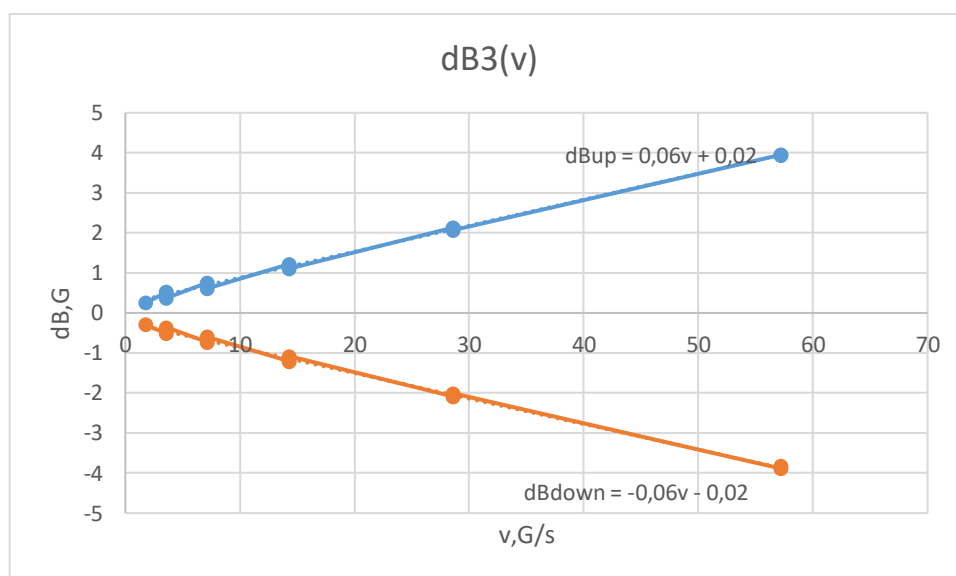


Рис.10 Зависимость $dB_3(v)$, при $N = 8192$, $L = 600$ G

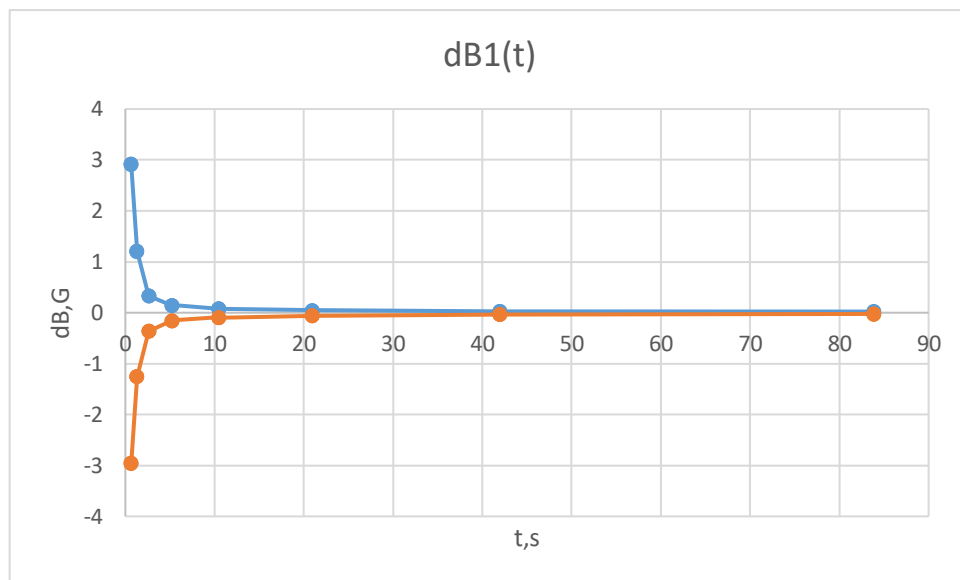


Рис.11 Зависимость $dB_1(t)$

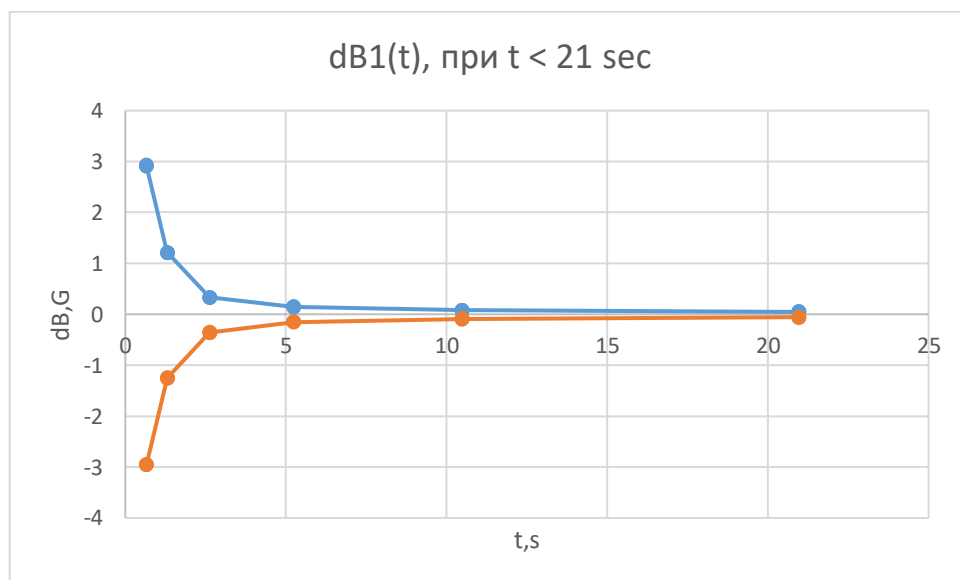


Рис. 12 Зависимость $dB_1(t)$ при $t < 21$ секунды

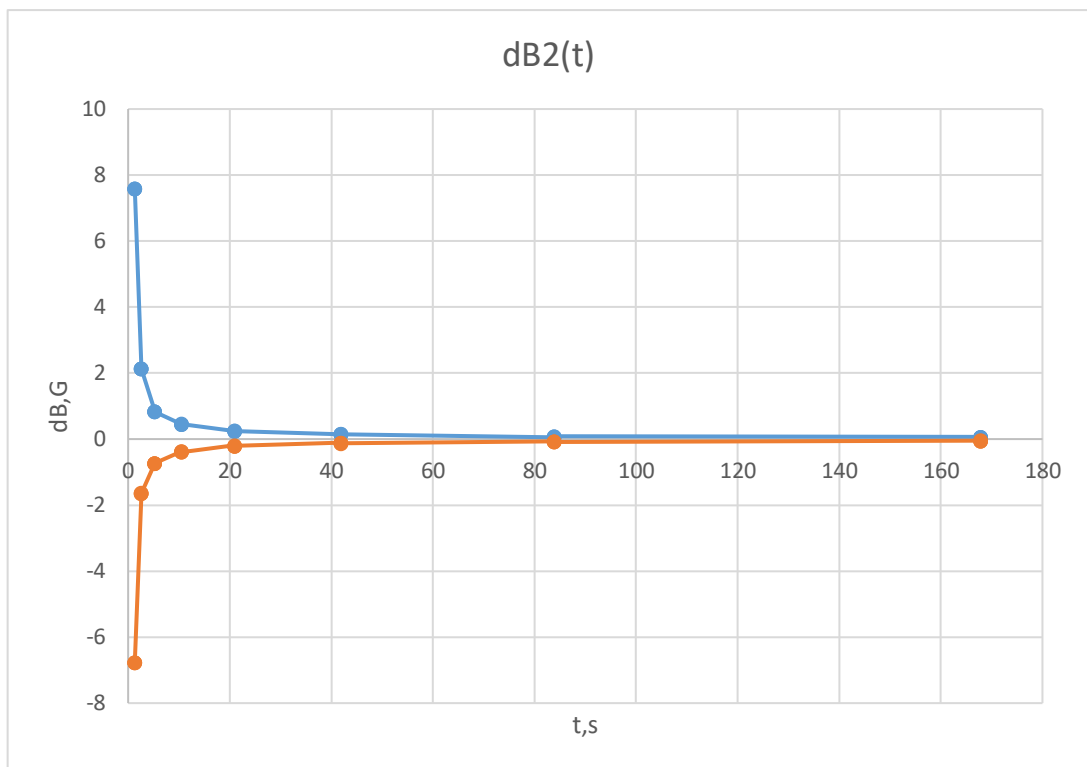


Рис. 13 Зависимость $dB_2(t)$

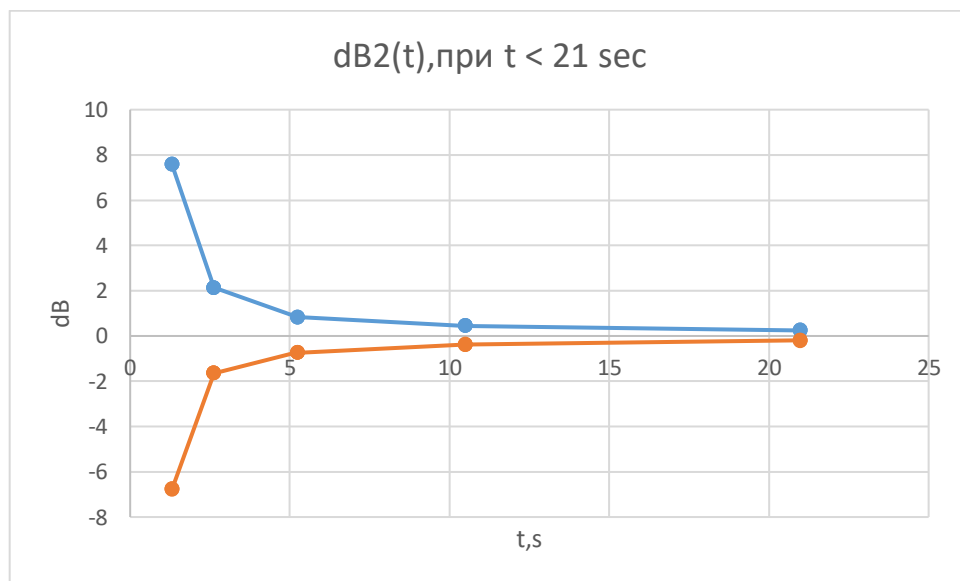


Рис. 14 Зависимость $dB_2(t)$ при $t < 21$ секунды