

Отчет по лабораторной работе "Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса."

Гадецкий Дмитрий

Март 2019

Ход работы и обработка данных

Влияние амплитуды высокочастотной модуляции на вид спектров ЭПР

Были зарегистрированы спектры ЭПР ДФПГ при разных амплитудах модуляции магнитного поля, изменялась величина тока в модуляционных катушках. Видно, что с увеличением амплитуды модуляции амплитуда сигнала и расстояние между экстремумами увеличивается.

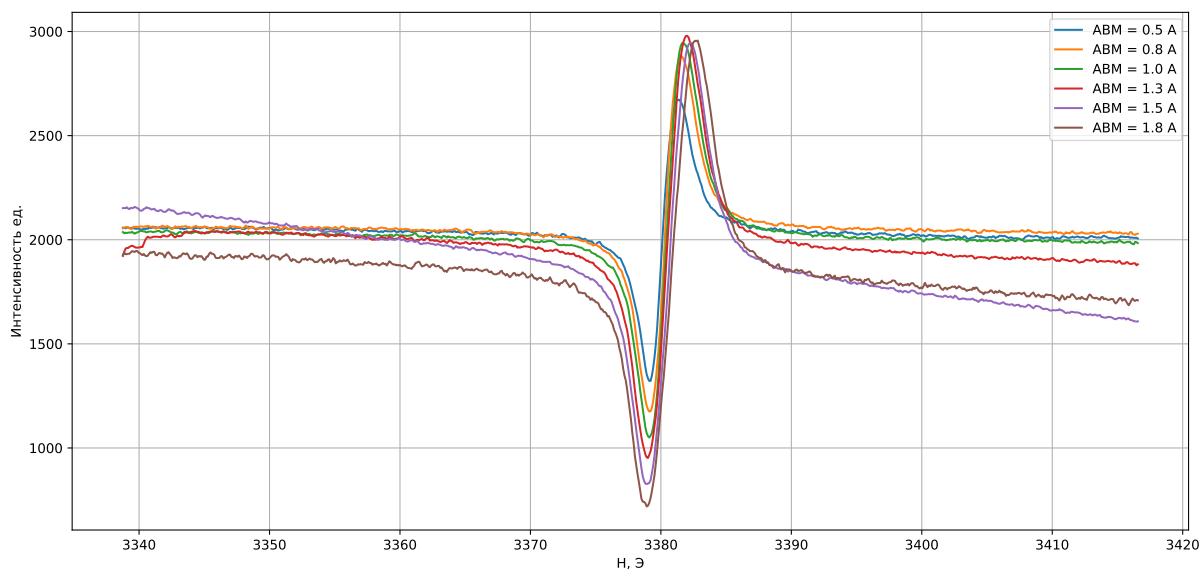


Рис. 1. спектры ЭПР ДФПГ (Зависимость от АВМ)

Были рассчитаны полуширины линий поглощения δH для каждой величины тока модуляции и далее приводится их зависимость от величины тока модуляции.

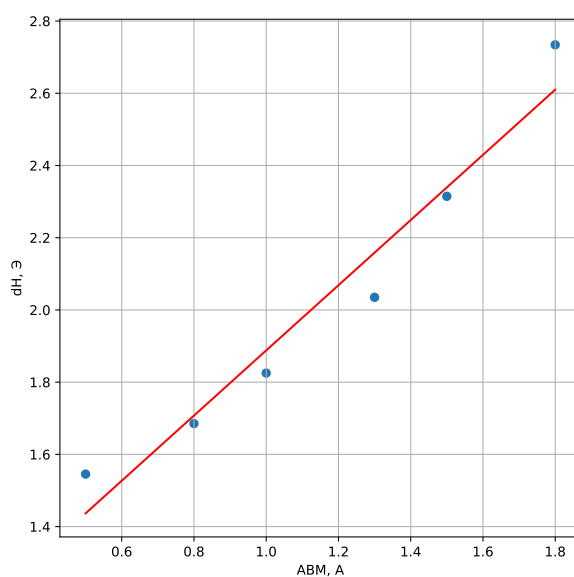


Рис. 2. Зависимость δH линий поглощения от величины тока модуляции

Максимальная амплитуда модуляции, для расчета которой использовался коэффициент наклона прямой (Рис. 2.) , оказалась равной (0.99 ± 0.07) Э.

Исследование скорости спинового обмена в растворах и кристаллах

Были зарегистрированы спектры ЭПР при разных концентрациях соли Mn^{2+} .

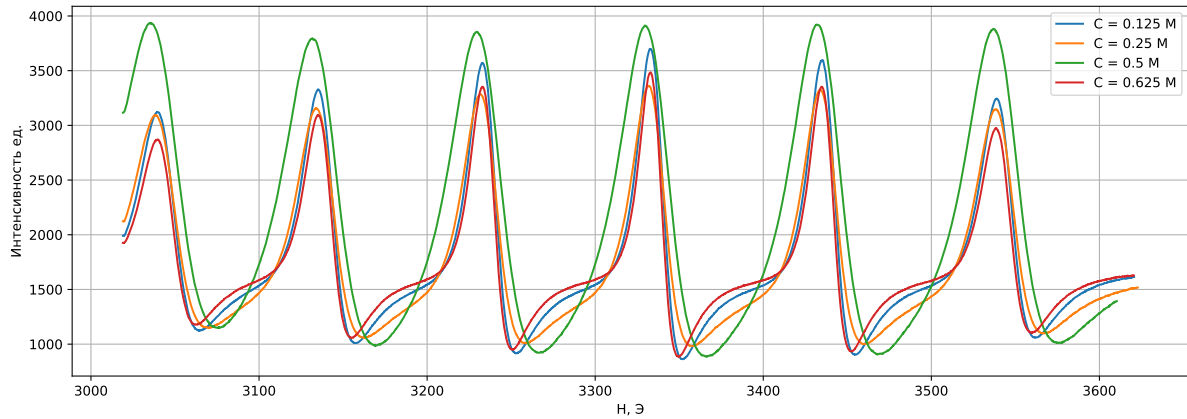


Рис. 3. Спектры ЭПР раствора Mn^{2+} при разной концентрации

С увеличением концентрации уменьшается амплитуда сигнала, но положения экстремумов остаётся практически теми же. Что касается концентрации в 0.5 М – просто использовался другой коэффициент усиления. Далее привожу график зависимости полуширины линии поглощения δ от концентрации раствора. Измерения провожу по крайнему правому пику.

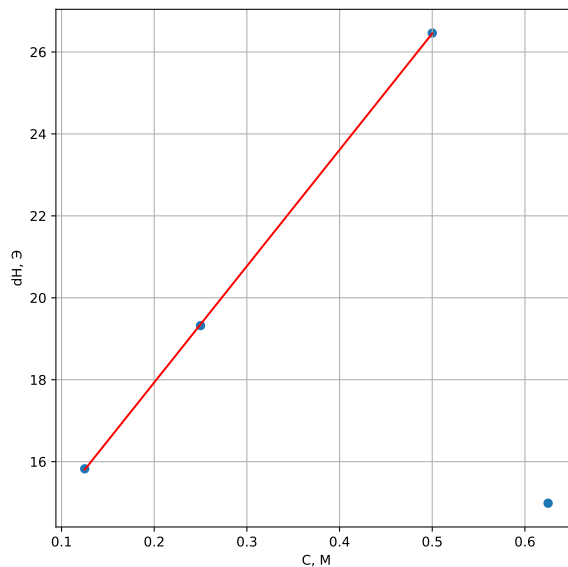


Рис. 4. Зависимость полуширины линии поглощения от концентрации раствора

Одну точку после неоднократной перепроверки вычислений пришлось убрать из дальнейшего рассмотрения. По наклону полученной прямой (Рис. 4.) определяем константу спинового обмена K_e :

$$K_e = 4.9 \cdot 10^8 \pm 10^7 M^{-1} c^{-1}$$

Далее просто привожу характерный порядок частоты столкновений парамагнитных частиц в растворе:

$$\frac{1}{\tau} = K_e \cdot C \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ Hz}$$

На (Рис. 5.) представлен спектр ЭПР сухого порошка Mn^{2+} .

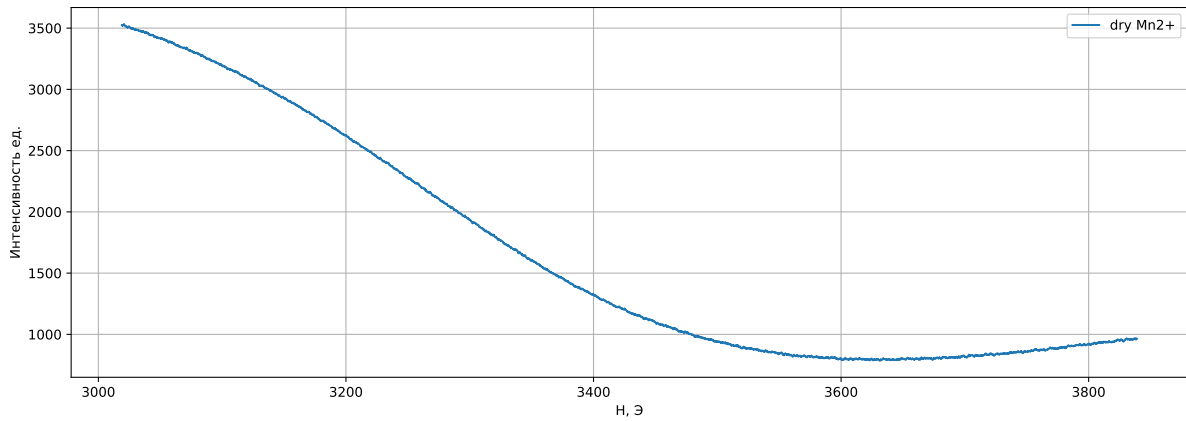


Рис. 5. Спектр ЭПР для сухого порошка $MnCl_2$

Можно сделать следующие качественные выводы:

- 1) В растворе наблюдаем случай медленного спинового обмена. Скорость обмена увеличивается с увеличением концентрации
- 2) Для кристаллического марганца имеем случай быстрого спинового обмена, наблюдаем что пики усредняются и сливаются в один.

Исследование сверхтонкой структуры спектров ЭПР.

Сначала определим константу сверхтонкого взаимодействия как расстояние между эквидистантными пиками для ионов Mn^{2+} .

$$a = 100.4 \pm 0.1 \text{ Г}$$

Далее будем наблюдать ЭПР спектр порошка мела:

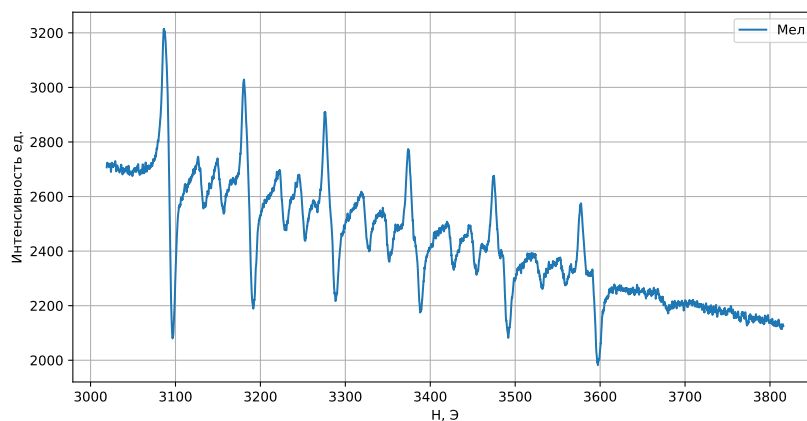


Рис. 6. Спектр ЭПР порошка мела

В ЭПР спектре мела можно увидеть 6 линий поглощения. Причиной такого количества линий может являться ядро со спином $5/2$, это может быть изотоп кислорода ^{17}O входящий в карбонат кальция. Доля ^{17}O в природе – 0.038 %.

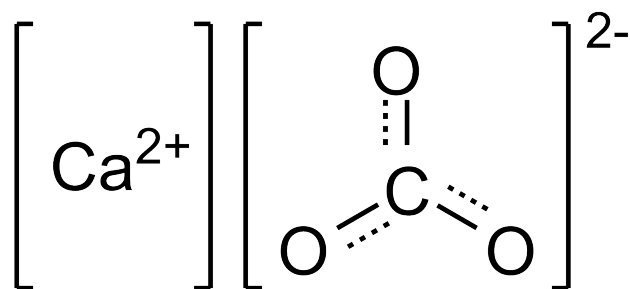


Рис. 7. Карбонат кальция

Исследование влияния диэлектрических потерь на вид спектров ЭПР

Были измерены спектры ЭПР для растворов Mn^{2+} низкой концентрации:

- а) в капилляре
- б) в пробирке, сохраняя ту же высоту столба жидкости, что и в пункте а.
- в) в пробирке, сохраняя то же количество парамагнитных центров, что и в пункте а и при таком же объёме, как в пункте б.

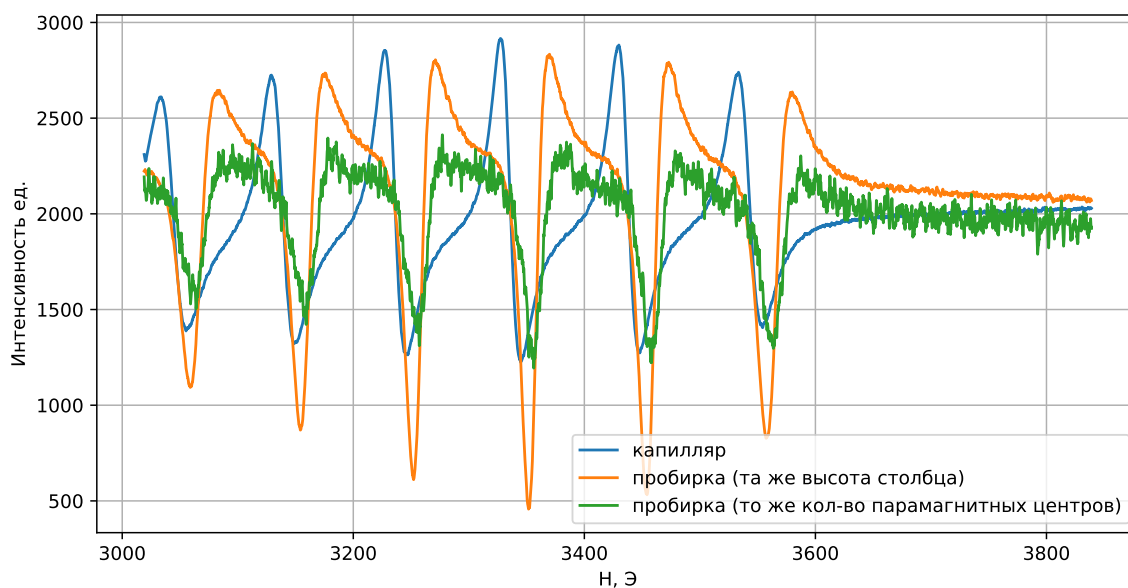


Рис. 8. Спектр ЭПР Mn^{2+}

Анализ:

В случае а:

Уровень диамагнитных потерь наименьший.

В случае б:

В пробирке должно быть больше парамагнитных центров, уровень диамагнитных потерь наибольший.

В случае в:

Число парамагнитных центров осталось тем же, но амплитуда сигнала уменьшилась из-за увеличения диаметра сосуда с образцом.

Выводы

- 1) Было установлено, что увеличение амплитуды модуляции помимо уменьшения шумов на спектре, приводит к уширению пиков. Оптимальная величина тока модуляции оказалась равной 1 А.
- 2) Было установлено, что увеличение концентрации раствора Mn^{2+} увеличивает скорость спинового обмена, уширяя пики.
- 3) Для катионов Mn^{2+} было измерено значение константы спинового обмена. $K_e = 4.9 \cdot 10^8 \pm 10^7 M^{-1} c^{-1}$
- 4) Была определена константа сверхтонкого взаимодействия для раствора Mn^{2+} ($a = 100.4 \pm 0.1$) Э.
- 5) Было продемонстрировано ухудшение сигнала при сильном разбавлении и увеличении объёма образца.