

# Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Пискунова Ольга, Делинkevич Мария, Б06-205

31 декабря 2024 г.

**Цель работы:** Исследование скорости спинового обмена в растворах и кристаллах, изучения сверхтонкой структуры спектров ЭПР, а также исследование формы и анализ получаемых спектров

## Теоретическое введение

Метод электронного парамагнитного резонанса применяется для исследования парамагнитных центров и их окружения в веществе. Методом ЭПР можно определять концентрацию и идентифицировать парамагнитные частицы в любом агрегатном состоянии. Он позволяет детектировать свободные радикалы в количестве до  $10^{-10} \sim 10^{-13}$  М. ЭПР применяется для исследования следующих систем:

- атомы с неспаренными электронами и радикалы;
- молекулы в возбужденном или основном триплетном состоянии;
- ионы переходных и редкоземельных металлов;
- некоторые дефекты в кристаллах (на которых происходит захват электрона или дырки);
- электроны проводимости в металлах и полупроводниках

В химии метод спектроскопии ЭПР широко применяют для определения структур молекул в возбужденных триплетных состояниях и изучения кинетики реакций, идущих с образованием радикалов. В биологии ЭПР используют при исследовании:

- радикалов, возникших в результате повреждающего воздействия ионизирующего излучения на биологические объекты;
- парамагнитных частиц, образовавшихся при фотохимическом окислении хлорофилла;
- ионов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Mn), входящих в состав биологически важных молекул и комплексов.

Во внешнем магнитном поле уровни энергии парамагнитной частицы расщепляются на дискретные подуровни:  $E = -(\mu, H_0) = g\mu \cdot H_0$ , где  $H_0$  - величина внешнего магнитного поля,  $g$  - фактор спектроскопического расщепления,  $\beta = e\hbar/2mc$  - магнетон Бора,  $m$  - магнитное квантовое число подуровня. Под действием электромагнитного излучения будут происходить переходы между такими уровнями, если энергия кванта излучения близка к разнице энергий между ними и соблюдается правило отбора по магнитному квантовому числу  $m = \pm 1$ . Парамагнитный образец будет избирательно поглощать энергию для таких переходов, что и называется ЭПР.

Вектор намагниченности прецессирует во внешнем магнитном поле с ларморовской частотой  $\omega_0 = -\gamma H_0$ , где  $\gamma = -e/2mc$ . Прикладывая дополнительно слабое магнитное поле  $H_1$  ортогонально  $H_0$ , можно исследовать резонансный случай при совпадении частоты переменного поля с частотой ларморовской прецессии, и вектор намагниченности образца  $M$  будет поворачиваться и обмениваться дискретными порциями энергии с переменным магнитным полем, что и будет зафиксировано на спектре. Близлежащее ядро и его магнитное поле влияет на линии поглощения, расщепляя их.

## Экспериментальная установка

Магнитный спектрометр СВЧ диапазона состоит из следующих основных частей:

- 1) генератор микроволновых колебаний;
- 2) резонатор, в котором концентрируется СВЧ поле и куда помещают образец;
- 3) детектор, предназначенный для измерения поглощенной образцом энергии;
- 4) магнитная система, создающая постоянное магнитное поле;
- 5) усилительные и регистрирующие устройства. В большинстве случаев добавляется также устройство для модуляции постоянного магнитного поля, позволяющее увеличить отношение сигнал/шум.

Магнитная система в данном ЭПР спектрометре комбинированная: она содержит постоянные самарий-кобальтовые магниты и дополнительный электромагнит, установленный на стальных полюсных наконечниках. Электромагниты, предназначенные для развертки статического магнитного поля, подключены к источнику постоянного тока в блоке БУММП.

При изменении силы тока в катушках электромагнита от 0 до 5 А индукция магнитного поля  $H_0$  в зазоре между полюсными наконечниками изменяется соответственно от 3000 до 3800 Гс. Резонатор фокусирует электромагнитное поле в центре ампулы, где расположен образец таким образом, чтобы туда попадал максимум магнитной составляющей, так как электрическая вызывает нагрев и приводит к искажениям. Диод Ганна выполняет роль генератора СВЧ-волн.

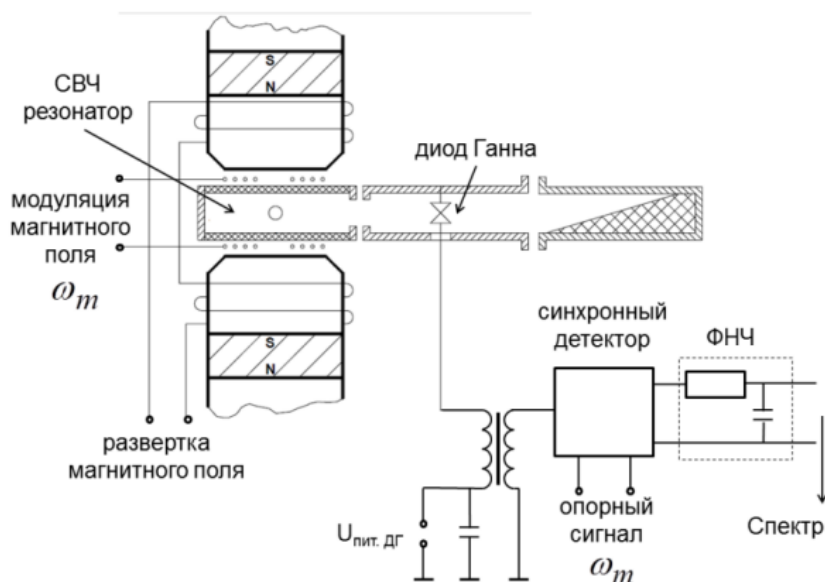


Рисунок 1 – Схема установки ВИГТ.421400.012

При поглощении мощности СВЧ излучения парамагнитными частицами образца изменяется добротность резонатора, следовательно, и напряженность СВЧ поля в месте расположения диода. Это приводит к изменению падения напряжения на диоде Ганна, что позволяет регистрировать сигнал ЭПР. При сканировании по магнитному полю регистрируется не сама кривая поглощения, а ее первая производная по полю  $dU/dH$ .

## Результаты и обработка

Снимем спектры для трёх веществ в твёрдом состоянии - мела, гидроксида кальция и собственно хлорида марганца. Спектр гидроксида кальция также дал слабые сигналы, что может сообщать о наличии в образце небольшого количества природного парамагнитного изотопа кальция-43, содержание которого в природе составляет 0.135

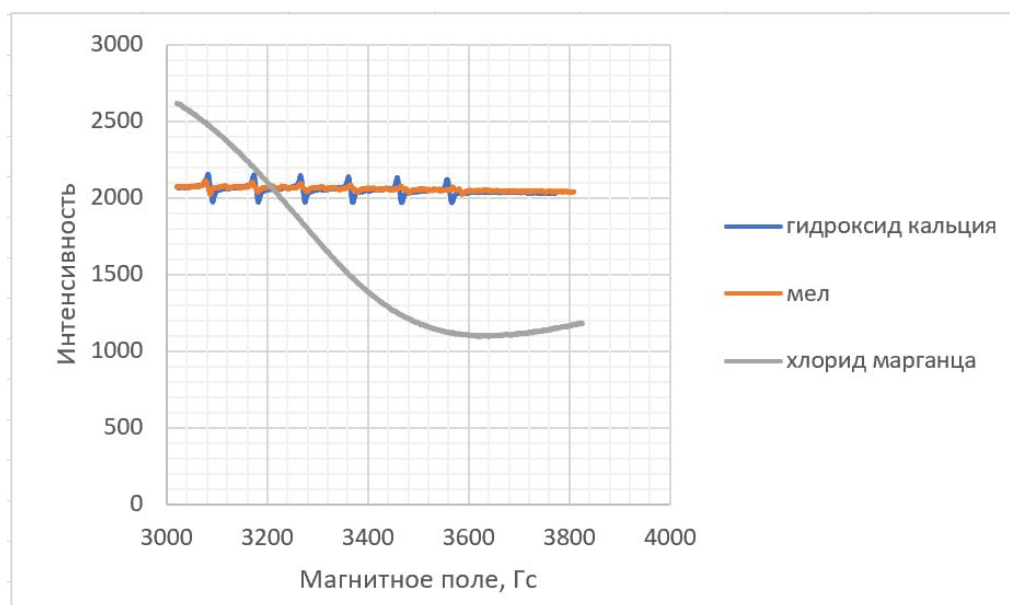


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности поглощения от силы магнитного поля

Теперь исследуем влияние диэлектрических потерь на спектральный сигнал. Увеличение диэлектрических потерь можно обеспечить, добавив некоторое количество воды вокруг сосуда с исследуемым образцом: в таком случае заметная часть энергии будет уходить на переориентацию диполей воды и спектр поглощения будет заметно менее чётким. Для этого используем раствор хлорида марганца концентрацией 0.4 М и в первом случае снимем спектр его поглощения в пробирке, погружённой в другую пустую пробирку, а во втором - погружённую уже в пробирку с водой. По графику можно заметить, что резонансные значения поля, соответствующие переходам между уровнями, почти не меняются, но интенсивность поглощения уменьшилась в несколько раз, что логично, исходя из смысла диэлектрических потерь.

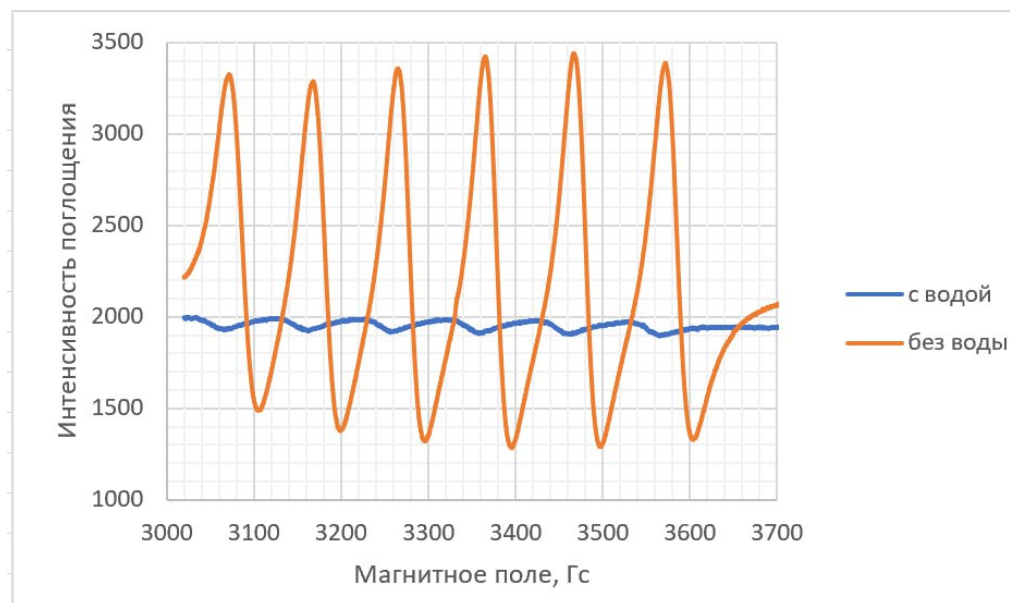


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности поглощения от силы магнитного поля

Для ядра, имеющего полный спин  $S$ , возможны  $2S+1$  различных ориентаций электронов, ведь правила квантования аналогичны квантованию магнитных моментов ядер. Эти различные ориентации будут соответствовать  $2S+1$  различным значениям магнитных полей, создаваемых собственным магнитным моментом ядра. Характерным признаком расщепления в таком случае будет  $2S+1$  линий примерно

одинаковой интенсивности. Для иона  $Mn^{2+}$  полное значение спина ядра составляет  $5/2$ , а значит на спектре ЭПР мы ожидаем увидеть шесть линий похожей интенсивности, что подтверждается на опыте.

Приготовим растворы хлорида марганца (II) различных концентраций: 0.1 М, 0.2 М, 0.4 М, 0.5 М, 0.8 М, 1 М и 4 М и для каждого из растворов снимем спектр поглощения. Известно, что скорость спинового обмена при соударении частиц пропорциональна концентрации частиц в растворе. При медленном обмене эти соударения приведут к уширению линий, связанных со временем нахождения на уровне соотношением неопределённостей:  $\delta H = KC/\gamma$  (K - константа спинового обмена).

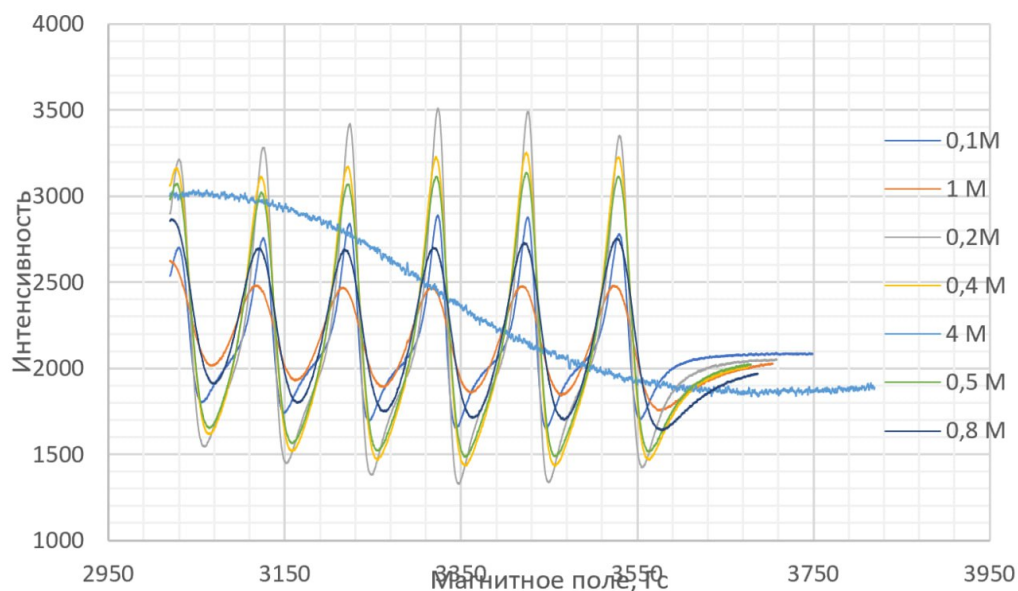


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности поглощения от силы магнитного поля

Проверим выполнение этой формулы в нашем случае, построив график зависимости полуширины линий  $\delta H$  от концентрации соли марганца в растворе. При концентрации в 4 М спектр уже соответствовал случаю быстрого спинового обмена, что логично, ведь большее количество парамагнитных частиц в окружении соответствует меньшему времени жизни частиц.

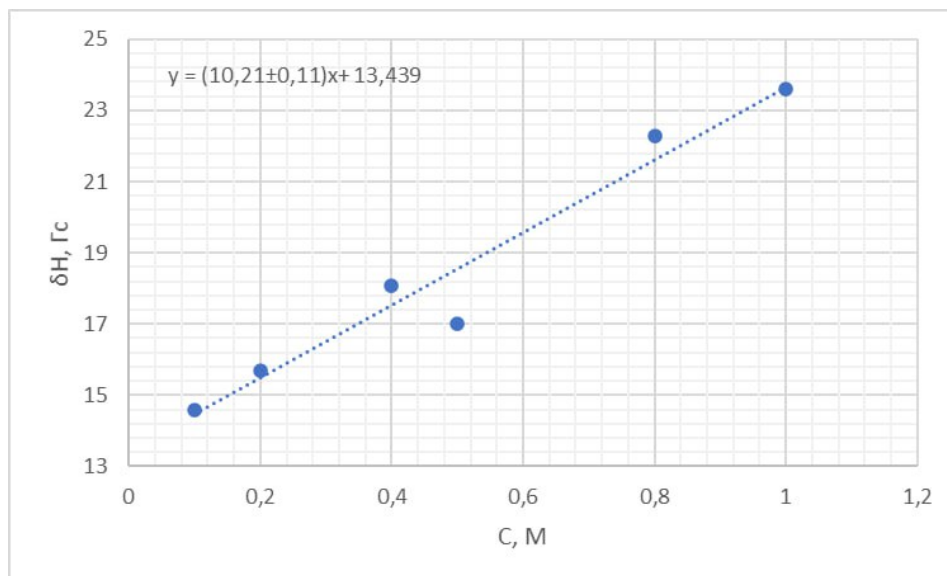


Рисунок 5 – Зависимость полуширины линии поглощения от концентрации иона  $Mn^{2+}$

Из наклона графика  $10.21 \pm 0.11$  Гс/М можно определить константу спинового обмена, причем  $\gamma \approx 17.6 \cdot 10^6$  1/(Э·с);  $K = slope \cdot \gamma = 10210 \pm 1146$  (Гс \* Кл \* с \* м<sup>2</sup>)/(кг \* моль).

## Выводы

При медленном спиновом обмене уширение пиков, связанное со столкновениями между частицами имеет линейную зависимость от концентрации.

Интенсивность сигнала зависит, в частности, от диэлектрических потерь, например, образец, окруженный водой, имеет интенсивность поглощения при резонансных значениях магнитного поля меньшую в несколько раз (из-за потерь энергии на переориентацию её диполей).

Для твердого кристаллогидрата хлорида марганца и раствора с концентрацией 4 М наблюдаем быстрый спиновый обмен.

В растворе иона марганца с концентрациями 0.1-1 М константа спинового обмена составила  $K = 10210 \pm 1146 \text{ (Гс} \cdot \text{Кл} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^2) / (\text{кг} \cdot \text{моль})$