

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИС-
СЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Деревянников Иван Александрович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование магнитных взаимодействий комплексного соединения Mn
(II) методом ЭПР.**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18309

Научный руководитель:

к.ф-м.н. А.С.Берёзин

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

доцент А.Г. Костюрина

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В.Т.

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019 г.

Аннотация

Целью работы является исследование магнитных свойств комплексного соединения $Mn(II)$, содержащего 2-(метилтио)-пиридиний методом электронного парамагнитного резонанса. Исследования проводились на ЭПР спектрометре E109 фирмы Varian. Полученные экспериментальные спектры ЭПР моделировались с помощью пакета программ MatLab. Были определены значения g -тензора и параметры тонкой структуры (D и E). Научная новизна работы заключается в исследовании магнитных свойств нового комплексного соединения $Mn(II)$ и установлении взаимосвязи магнитных и оптических свойств. Данные результаты могут быть полезны для физических, химических и медицинских областей знаний. В ходе работы удалось определить электромагнитные свойства вещества. Был проведен анализ погрешностей получаемых величин, причинами которых являлись: флуктуация частоты клистрона, неоднородность магнитного поля катушек, отклонения значений при моделировании спектров ЭПР.

Ключевые слова: Электронный парамагнитный резонанс, g -фактор, магнитный момент, спин, спектрометр ЭПР.

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Теория.....	5
3. Эксперимент и результаты.....	10
4. Выводы.....	12
5. Список используемой литературы.....	12

1. Введение

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это резонансное поглощение СВЧ энергии парамагнитной системой частиц во внешнем магнитном поле. Резонанс встречается в порошковых, кристаллических и поликристаллических веществах. Редко встречается в газах и жидкостях. Если магнитный момент молекул вещества отличается от нуля, то такие вещества называются парамагнетиками. Из-за хаотического теплового движения молекул в веществе суммарный магнитный момент в веществе равен нулю при отсутствии внешнего магнитного поля. Если же образец находится во внешнем магнитном поле, то магнитные моменты молекул ориентируются вдоль направления магнитного поля, и возникает суммарный микроскопический магнитный момент в образце.

Данная работа посвящена изучению магнитных свойств методом ЭПР нового смешанно-галогенидного комплексного соединения $Mn(II)$ с производным 2-(метилтио)-пиридиния $L_2[MnI_2Br_2]$, структура которого показана на рис.1. В таблице 1 приведены кристаллографические данные соединения $L_2[MnI_2Br_2]$. Исследуемое комплексное соединение обладает высокоэффективной фотолюминесценцией (квантовый выход составляет 100% с временами жизни фотолюминесценции <100 мкс) за счёт «запрещённых» $d-d$ переходов в ионе $Mn(II)$, что является перспективным для создания светоизлучающих устройств. Однако, причины такого высокого значения квантового выхода установлены не были. Одной из причин может являться наличие сильного спин-орбитального взаимодействия в ионе $Mn(II)$. Для исследования спин-орбитального взаимодействия в комплексных соединениях эффективным методом является ЭПР спектроскопия. У изолированного иона $Mn(II)$ с конфигурацией $3d^5$ спин-орбитальное взаимодействие отсутствует (6S состояние), поэтому значение g -фактора близко к значению g -фактора свободного электрона $g=2.0023$. Отклонение g -

фактора от величины 2.0023 указывает на наличие спин-орбитального взаимодействия. Так как оптические *d-d* переходы в ионе Mn(II) являются «запрещёнными», их наблюдение возможно только при наличии спин-орбитального взаимодействия. Поэтому корреляция между магнитными и оптическими свойствами представляется актуальной задачей.

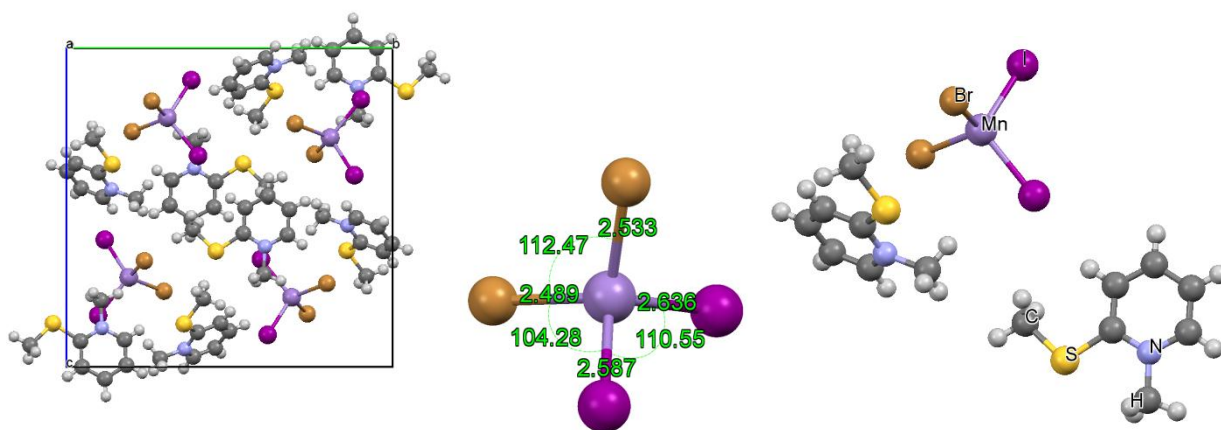


Рис.1. Кристаллическая структура и фрагменты молекул комплексного соединения $L_2[MnI_2Br_2]$

Таблица 1. Кристаллографические данные соединения $L_2[MnI_2Br_2]$.

Эмпирическая формула	$C_{14}H_{20}Br_2I_2MnN_2S_2$
Температура/К	130
Формульная масса	678.51
Пространственная группа	$P 2_1/n$
Объём/Å ³	2201.87
Длина волны	MoK α ($\lambda=0.71073$)
a/Å	7.4705(3)
b/Å	17.3443(8)
c/Å	17.0040(7)
$\alpha/^\circ$	90.0000(10)
$\beta/^\circ$	92.006(4)
$\gamma/^\circ$	90.0000(10)

При выполнении работы были поставлены следующие задачи:

- Изучить принцип работы ЭПР;
- Ознакомиться и научиться работать с установкой;
- Получить экспериментальные данные (спектры ЭПР);
- Используя программы промоделировать спектры и получить численные данные;
- Определить значения g -фактора и параметров тонкой структуры исследуемого образца;
- Построить графики;
- Объяснить высокую эффективность фотолюминесценции на основании полученных данных методом ЭПР.

Метод электронного парамагнитного резонанса в современном мире не утратил своей актуальности и применяется во многих областях науки и техники. Данный метод широко используется для определения магнитных свойств веществ. Из-за высокой чувствительности спектрометра, что является плюсом данного метода, можно с высокой точностью определять структуру парамагнитных центров. Исследования проводились на ЭПР спектрометре Varian E109.

В данной работе для полного понимания метода и работы установки была использована следующая литература [1 – 3].

2. Теория

Электронным парамагнитным резонансом называется резонансное поглощение электромагнитного излучения парамагнитным веществом, которое помещено в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}$, и на которое действует переменное магнитное поле $\mathbf{H}_1(t)$. Обусловлено данное поглощение квантовыми переходами парамагнитных атомов и ионов. В парамагнитных веществах под действием постоянного магнитного поля возникает постоянный магнитный момент μ . Магнитный момент постоянен, если у частицы есть ненулевой импульсный момент. Следовательно, в частице магнитный момент может быть обусловлен наличием собственного момента (спина) электронов, орбитальным моментом электрона и момента (спина) ядер. Отсюда получаем, что

полный магнитный момент складывается из магнитных моментов электронных оболочек и магнитных моментов ядер. Значение магнитных моментов ядер много меньше магнитных моментов оболочек, поэтому их влияние вносим с помощью поправки. При включении постоянного магнитного поля $\mathbf{H}_0$ происходит расщепление энергии на $2S+1$ подуровней (S - суммарный спин атома), соответствующих различным проекциям S на вектор $\mathbf{H}_0$. Энергия магнитной частицы в магнитном поле равна:

$$E = \mu H \quad (1)$$

Если же частица обладает моментом движения $\mathbf{S}$, то магнитный момент можно расписать как $\mu = -g\mu_B \mathbf{S}$, где g – g фактор, а μ_B – магнетон Бора равный $e\hbar/2mc = 0.927 \cdot 10^{-20}$ Эрг/Гс. Тогда получаем:

$$E = g\mu_B H m_s \quad (2)$$

где m_s – магнитное квантовое число, которое может принимать значение $m_s = -S, -(S-1), \dots, S-1, S$. Возьмём простую систему с одним неспаренным электроном $S=1/2$. Такому S соответствуют два зеемановских уровня энергии $m_s = \pm 1/2$, которые разделены интервалом $\Delta E = g\mu_B H$ (рис.2).

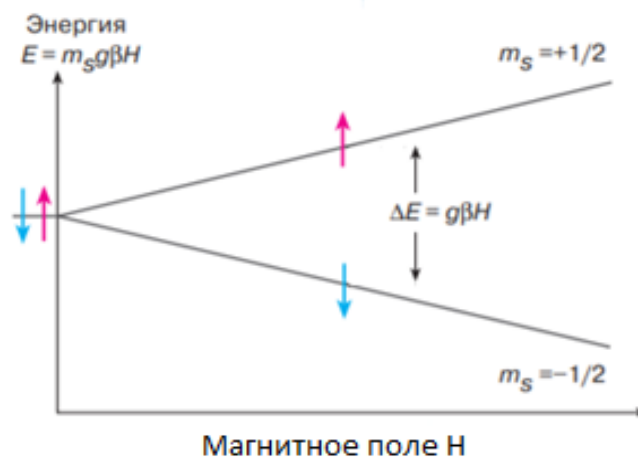


Рис.2. Расщепление энергетического уровня электрона в зависимости от магнитного поля $\mathbf{H}_0$

Если же мы подействуем на наш образец переменным магнитным полем с частотой ν , такой что энергия магнитного излучения будет равна разности энергий между соседними уровнями:

$$g\mu_B H = h\nu. \quad (3)$$

Такое излучение будет вызывать переходы между уровнями. По кванто-механическим правилам, данные переходы возможны только в том случае если значение $\Delta m_s = \pm 1$, но вообще существуют переходы и при величинах $\Delta m_s > \pm 1$, только они не так сильно видны на спектрах. Получается если построить зависимость мощности магнитного излучения, которое прошло через образец от напряженности магнитного поля, можно увидеть на графике резонансное поглощение электромагнитного излучения. Для более точных измерений и удобной работы нужно строить графики зависимости dP/dH от H . Оба графика представлены на рисунке 3.

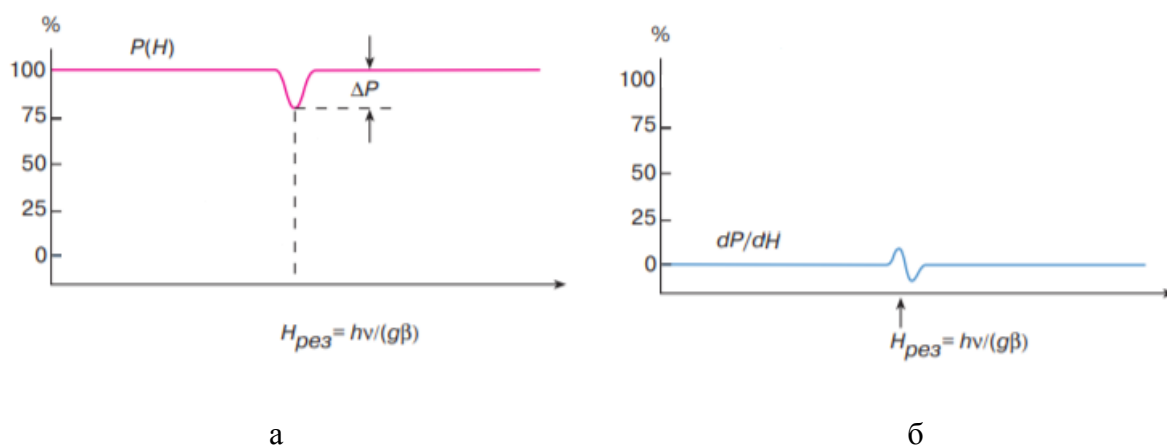


Рис.3 а. Зависимость мощности, прошедшей через образец от напряженности магнитного поля; б. Зависимость производной мощности, прошедшей через образец, по напряженности магнитного поля от напряженности магнитного поля

Если же спиновый и орбитальный моменты не равны нулю, то они взаимодействуют друг с другом и данное взаимодействие называется спин-орбитальным. Энергетические уровни могут дополнительно расщепиться. В результате этого спектр ЭПР усложнится и на нем появятся несколько линий (рис.4):

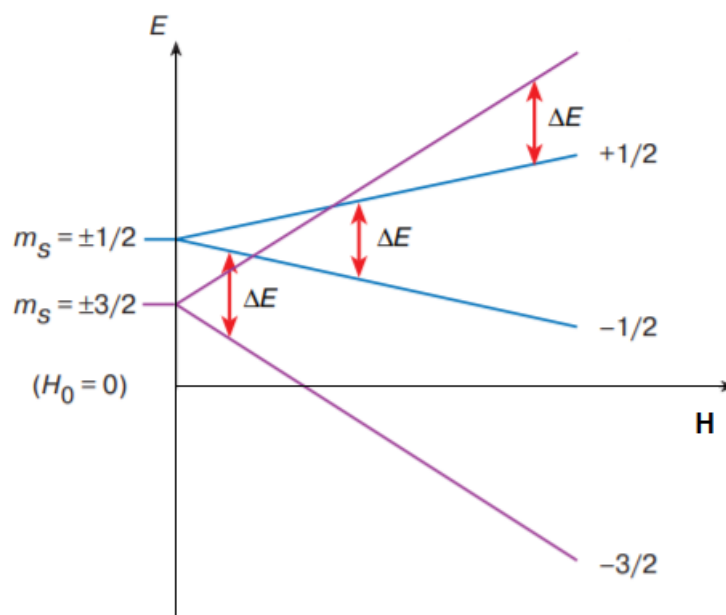


Рис.4. Спектр ЭПР при тонкой структуре

Из рисунка видно, что суммарный спин (S) равен $3/2$, то есть в нашей системе 3 неспаренных электрона и возможны 4 значения магнитного квантового числа m_s ($-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$). Из (рис.4) видно, что явление электронного парамагнитного резонанса может возникнуть 3 раза, в результате чего на нашем спектре будут появляться 3 резонансные линии. В таком случае говорят, что спектр ЭПР имеет тонкую структуру.

Если у нас в веществе совместно с неспаренными электронами содержатся еще ядра, обладающие собственными магнитными моментами (^1H , ^2D , ^{14}N , ^{13}C и т.д.), то за счет их взаимодействия возникает сверхтонкая структура спектра.

Положение линии в спектре ЭПР зависит от значения величины g – фактора. Зная величины резонансной частоты и магнитного поля из уравнения (3) определяем значение g -фактора:

$$g = h\nu / \mu_B H. \quad (4)$$

Для свободного электрона значение $g=2,0023$. В большинстве применяемых веществ значение g -фактора отличается на небольшие значения (не бо-

лее чем во втором знаке после запятой), но это не всегда так. Сильные отличия возникают из-за значительно сильного спин орбитального взаимодействия, воздействия окружающих атомов, расщепление зеемановских уровней в нулевом внешнем магнитном поле. Зная значение g-фактора, можно определить его магнитные свойства.

3. Эксперимент и результаты

Измерения проводились на ЭПР спектрометре E109 фирмы Varian в диапазоне частот X. Схема установки представлена на рисунке 5.



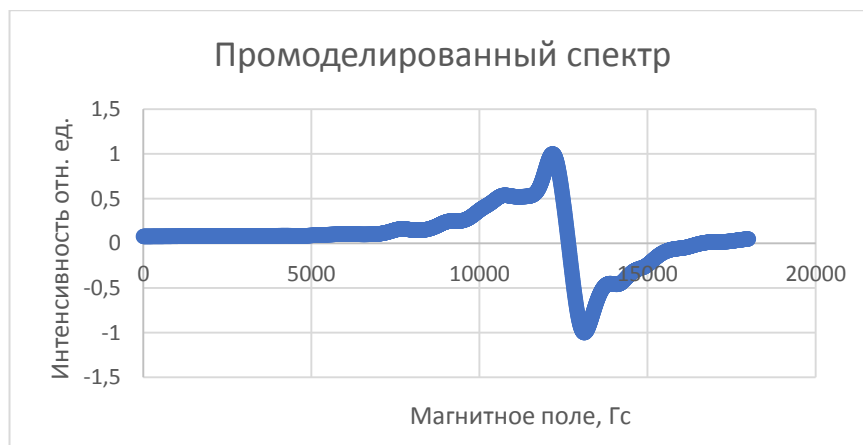
Рис.5. Спектрометр E109. 1 – магнит; 2 – блок СВЧ генератора; 3 – резонатор с волновым трактом; 4 – блок управления спектрометром и регистрации спектров; 5 – блок питания

Из формулы (3) следует, что условия резонанса можно добиться двумя способами. Первый способ – менять частоту при постоянном магнитном поле, а второй – менять величину магнитного поля при постоянной частоте. Поскольку изменять частоту микроволнового излучения в широких диапазонах достаточно проблематично, поэтому в спектрометре переменной величиной является магнитное поле.

Представленный выше ЭПР спектрометр состоит из блока СВЧ генератора, включающего аттенюатор, клистрон - генератором электромагнитных колебаний и стабилизатор частоты клистрона; магнита и блока управления магнитным полем; устройства вывода и записи информации. СВЧ генераторы работают в диапазонах частот 9.5 ГГц и 35.5 ГГц. Максимальная напря-

женность магнитного поля составляет 15000 Гс с разверткой в диапазоне от 20 до 10000 Гс. Управление спектрометром, вывод и запись информации происходит через компьютер.

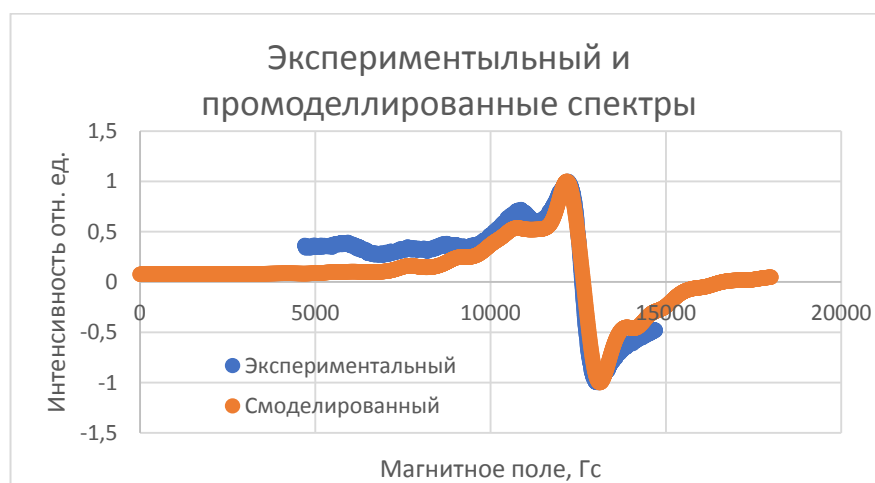
Для проведения эксперимента необходимо набрать исследуемое комплексное соединение в пробирку, после чего поместить образец в резонатор. Первым делом на спектрометре настраивается СВЧ генератор и резонатор, для того чтобы подобрать резонансную частоту $\nu_{\text{рез}}$. После этого настраивается блок управления спектрометром: выставляется нужное магнитное поле и диапазон величины магнитного поля, при этом его величина не должна превышать 15 КГс. Затем на компьютере снимаются спектры. Поскольку в образце присутствует тонкая структура взаимодействия, то расчеты значения g-фактора по формуле (3) не будут достаточно точными, поэтому необходимо учитывать параметры тонкой структуры (D и E). Полученные спектры записываются на флэшку и обрабатываются с помощью программного комплекса для Matlab – EasySpin, в которой с учетом параметров (D и E) можно определить значение g-фактора. Экспериментальный и промоделированный спектр представлены на рисунке 6. В ходе выполнения эксперимента удалось выяснить что величина g-фактора исследуемого образца равна $g=2,0185\pm0,002$, значения параметра $D=3440\pm50$ Гс и параметра $E=532\pm10$ Гс.



а



б



в

Рис.6. Полученные и промоделированные спектры ЭПР.

4. Выводы

В ходе выполнения работы был изучен метод электронного парамагнитного резонанса и изучены магнитные свойства одного из образцов. Исследование методом ЭПР комплексного соединения $L_2[MnI_2Br_2]$ производились впервые, что имеет большое значение, для дальнейшего исследования его свойств. В ходе выполнения курсовой работы удалось выяснить, что g-фактор исследуемого объекта отличается от g-фактора свободного электрона, что указывает на наличие спин-орбитального взаимодействия. Это, в свою очередь, может объяснять высокую эффективность фотолюминесценции. Полученные значения тонкой структуры (D и E) указывают на наличие искажения тетраэдрического окружения парамагнитного центра $[MnI_2Br_2]^2$.

5. Список используемой литературы

1. Блюменфельд Л. А., Тихонов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 91–99.
2. Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. С. 1–10.
3. Комаровских А. Ю. Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия: дисс. канд. физ.-мат. наук: Новосибирск, 2016. С. 66–74