

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Панин Никита Сергеевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Изучение неоднородности магнитного поля создаваемого
наночастицами α -Fe₃O₄ с использованием спиновой метки ДФПГ**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18304

Научный руководитель:

Трухан С. Н.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 2019 г.

Преподаватель практикума

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 2019 г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В. Т.

Итоговая оценка

«_____» _____ 2019 г.

Новосибирск 2019 г.

Аннотация

В работе изучалась неоднородность магнитного поля в полимерной матрице с внедренными в нее ферромагнитными наночастицами $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Неоднородность магнитного поля определялась с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спинового зондаДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил). Результаты экспериментов сравнивались с оценками неоднородности магнитного поля, возникающего в случае равномерного распределения ферромагнитных наночастиц по объему образца. На основании данных сравнений сделаны выводы о количестве наночастиц $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ в не полностью диспергированных агрегатах.

Оглавление

Введение.....	4
Теоретическая часть.....	5
Спин (spin - вращение)	6
Принцип работы простейшего спектрометра.	7
Ширина и форма линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).	8
Электронный спиновый обмен.	9
Экспериментальная часть.....	10
Принцип работы спектрометра ЭПР	10
Обработка и анализ результатов.....	11
Заключение	14
Список литературы	14

Введение

Магнитное поле – это силовое поле, действующее на движущиеся электрические заряды. Магнитное поле может создаваться магнитными моментами других частиц. В 1944 году на примере парамагнитных солей было впервые обнаружено интенсивное резонансное поглощение энергии при высокой частоте при определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля к частоте. Так было открыт метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в поглощении электромагнитного излучения определенной частоты веществами, помещенными в определенное постоянное магнитное поле, и вызванное квантовыми переходами между энергетическими подуровнями из-за существования магнитного момента у электронных систем.

При постоянной частоте СВЧ излучения парамагнитные вещества имеют определенную зависимость интенсивности поглощения от величины внешнего магнитного поля. В частности, частицы ДФПГ дают одну обменно-суженую линию с шириной порядка $\text{d}B_{\text{pp}}^0 = 2 \text{ Гс}$ положение которой определяется из соотношения $h\nu = g\mu_B B$, где $g = 2.0036$ – g -фактор ДФПГ, h – постоянная Планка. Таким образом максимальная интенсивность поглощения СВЧ (положение центра симметрии производной линии поглощения) будет наблюдаться если магнитное поле в точке нахождения частицы ДФПГ в точности равно $B = g\mu_B/h\nu$. Это обстоятельство было использовано нами в данной работе для изучения неоднородности магнитного поля в образце с ферромагнитными частицами методом ЭПР, используя частицы ДФПГ в качестве спинового зонда. Магнитное поле в образце можно представить, как суперпозицию однородного внешнего магнитного поля, создаваемого электромагнитом и неоднородного магнитного поля, создаваемого магнитными частицами, которое в разных точках образца имеет различную величину и направление. Так как поле

неоднородно, то происходит смещение линий поглощения каждой индивидуальной частицы ДФПГ на различную величину. В результате суммарный спектр от всех присутствующих в образце частиц ДФПГ будет представлять собой некоторую размытую линию с шириной dV_{pp}^1 большей чем dV_{pp}^0 . Величина уширения $dV_{pp} = dV_{pp}^1 - dV_{pp}^0$ спектра ЭПР частиц ДФПГ в присутствии ферромагнитных частиц примерно соответствует характерному минимальному значению неоднородности поля в образце dV_{pp}^{min} . Дело в том, что в областях образца в которых неоднородность поля много больше чем dV_{pp} , будет происходить настолько сильное смещение линий индивидуальных частиц ДФПГ, что суммарный спектр ЭПР от таких частиц будет сильно уширен и незаметен на фоне широкой линии соответствующей поглощению СВЧ ферромагнитными частицами.

Полученное из эксперимента значение dV_{pp}^{min} можно сравнить со значением минимальной неоднородности поля рассчитанным исходя из предположения о равномерном распределении ферромагнитных частиц по объему образца. Из данного сравнения можно сделать вывод о степени равномерности распределения ферромагнитных частиц в исследуемом образце.

Теоретическая часть

В начале 20 века с помощью некоторого количества экспериментов стало ясно, что атомы состоят из положительных заряженных частиц и отрицательных заряженных частиц (протонов и электронов)

Электрон имеет множество описаний, таких как масса, скорость и заряд.

Что касается спина, то электрон является квантовой системой с двумя состояниями.

Спин (*spin* - вращение)

В начале 20 века спин пробовали представить эдаким соединением электрического заряда, своеобразным шаром из электрического заряда. Подразумевалось, что этот шар будет вращаться. Но движение электрического заряда по кругу из-за классической электродинамики Максвелла приводит к возникновению магнитного поля, поэтому такой шар подобен магниту микроскопического размера.

Была поставлена задача узнать ориентацию этого магнита в пространстве, то есть направление сил вращения шарика, которым они считали электрон. Это можно сделать проанализировав взаимодействие этого магнитика с другим гораздо большим магнитом. Для этого можно создать с помощью большого магнита неоднородное магнитное поле и пропустить через него маленький магнитик. Южный полюс маленького магнитика будет притягиваться к северному полюсу большого магнита с силой F_1 , а северный полюс – к южному полюсу большого магнита с силой F_2 . Так как поле неоднородно, то F_1 не равна силе F_2 . Поэтому если за таким прибором расположить экран, то магнитик не попадет в его центр.

Если пустить электрон через такой магнит, то он будет отклоняться на одинаковый угол вверх или вниз от центра экрана. Электрон может не может попасть в центр экрана, он может попасть только в верхнюю или нижнюю точку. В жизни такой эксперимент провели Штерн и Герлах в 20-х годах 20 века.

В итоге опыта было показано, что все электроны отклонялись двумя разными способами, соответствующим только двум возможным ориентациям магнитного момента. Проекция магнитного момента электрона равна магнетону Бора $\beta = 9.27400915 \times 10^{-24}$ Дж/Тл.

В основе теории электронного парамагнитного резонанса лежит взаимодействие электронного магнитного момента с магнитным полем, которое называется эффект Зеемана.

У электрона есть спиновый момент, поэтому возникает электронный магнитный момент $\mu_e = g\beta S$.

$E_{вз} = -\mu_e B = g\beta S B$, $S B$ – проекция спина на направление магнитного поля.

$E_{вз}$ – энергия взаимодействия между внешним магнитным полем и электронным магнитным моментом.

При наложении постоянного внешнего магнитного поля согласно эффекту Зеемана электрон имеет два дискретных значения энергии.

Если на электрон, помещенный в постоянное магнитное поле воздействовать электромагнитным излучением СВЧ диапазона, то при $h\nu = g\beta B$ происходят резонансные переходы между двумя уровнями, при которых спин переворачивается. Этот эффект будет выражаться в виде поглощения энергии электромагнитного поля системой. Главной задачей опыта при наблюдении явления ЭПР является точная регистрация поглощаемой электромагнитной энергии.[2]

Принцип работы простейшего спектрометра.

Условия парамагнитного резонанса описываются $h\nu = g\beta B$. Для его наблюдения можно воспользоваться двумя методами – изменение частоты электромагнитного излучения при сохранении постоянного магнитного поля или изменение напряженности магнитного поля при сохранении постоянной частоты. Так как изменять напряженность магнитного поля гораздо легче, чем частоту электромагнитного излучения, то в спектрометрах ЭПР используется второй метод, и спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощения электромагнитной энергии от магнитного поля. Тогда спектрометр ЭПР можно представить в виде схемы

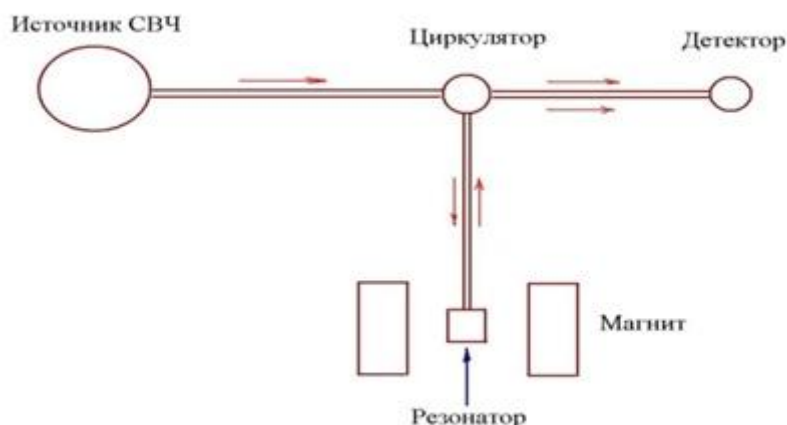


Рисунок 1 Схема простейшего ЭРП спектрометра.

Экспериментальная установка состоит из пяти основных составляющих: блок генератора СВЧ, циркулятор, резонатор, магнит и детектор. Исследуемый образец помещается в резонаторе между двумя полюсами электромагнита. В резонаторе отражается проходящее через образец СВЧ излучение на детектор, на котором фиксируется разность интенсивности СВЧ сигнала от генератора и резонатора. Для передачи СВЧ излучения используются прямоугольные волноводы. Далее сигнал от детектора поступает на систему регистрации сигнала поглощения СВЧ. Данные, полученные на спектрометре, записываются на персональный компьютер в формате программ Bruker (WinEPR). Спектр ЭПР записывается при фиксированной частоте СВЧ при изменении напряженности магнитного поля в зазоре магнита с однородным постоянным магнитным поле.

Ширина и форма линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В идеальном случае, когда спиновая система не находится в состоянии насыщения и нет релаксационных процессов, спектр ЭПР должен быть линейным, то есть каждому резонансному поглощению должна следовать линия бесконечного размера. В жизни все линии поглощения в спектрах ЭПР

имеют конечную ширину. Ширина сигнала подчиняется принципу неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E_z \Delta t \approx \hbar$$

ΔE_z – неопределенность энергии зеемановских уровней E_1 и E_2

Δt – время жизни спинового состояния ms

Подводя итоги, можно сказать, что ширина спектральной линии определяется временем, которое проживает спиновое состояние.

В реальных опытах для оценки ширины линии используют понятие полуширины линии – расстояние ΔH

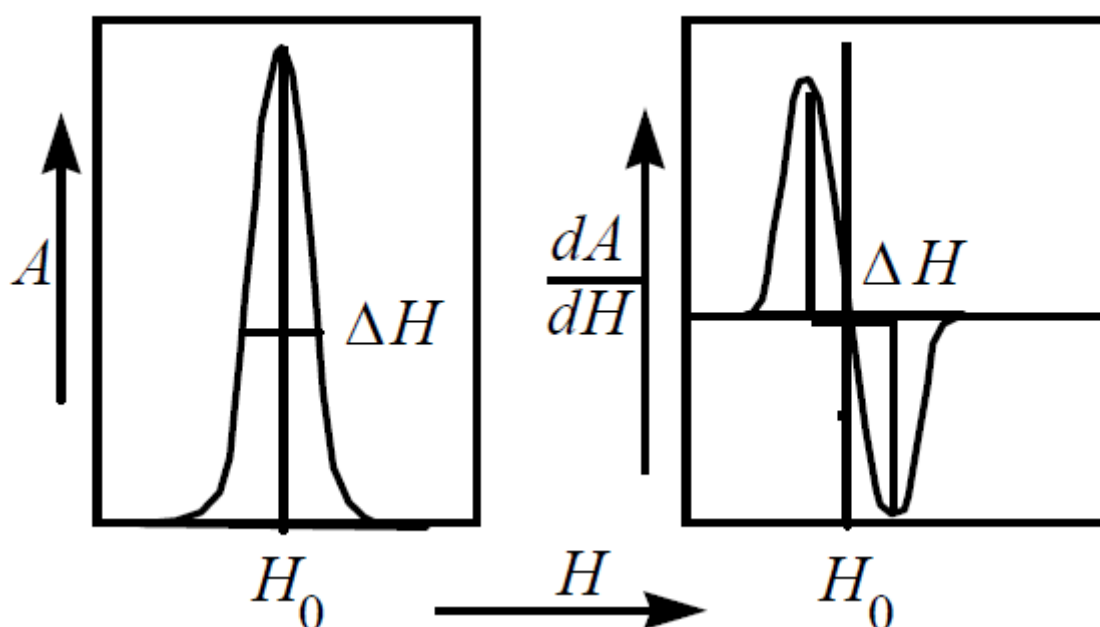


Рисунок 2 Параметры одиночной симметричной линии в ЭПР спектре (слева – линия поглощения, справа – первая производная линии поглощения)

Площадь, ограниченная линией резонансного поглощения (интегральная интенсивность) пропорциональна числу спинов в образе. Также, в работе мы использовали порошок твердого ДФПГ, ЭПР спектр которого представляет собой одну узкую линию из-за явления электронного спинового обмена. [2]

Электронный спиновый обмен.

Спектр ЭПР ДФПГ в растворах с невысокой концентрацией представляет собой 5 линий обусловленных сверхтонким взаимодействием спина

Экспериментальная часть

The diagram illustrates a closed-loop hydraulic system. A main horizontal line contains components 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, and 9. Component 4 is a check valve pointing right, and component 6 is a pump. A vertical line descends from component 4, passing through component 11 (a check valve pointing up) to component 10, which is a 3-way valve. This vertical line also branches to two actuators: a pink cylinder (14) and a blue cylinder (10). Each actuator is connected to a 3-way valve (15) and a reservoir (16). The pink actuator's 3-way valve is also connected to component 17, which leads to component 18 and back to component 1. The blue actuator's 3-way valve is connected to component 13, which leads to component 8 and back to the pump. Dashed lines indicate the flow paths from the pump through the check valve and 3-way valve to the actuators, and from the actuators back to the pump via the reservoirs.

10

1. СВЧ-генератор, 2. Ферритовый изолятор, 3. Аттenuатор (ослабитель), 4. Циркулятор, 5. Концевая нагрузка, 6. Кристаллический детектор, 7. Усилитель, 8. Фазочувствительный детектор, 9. Компьютер, 10. Окно связи, 11. Резонатор, катушки, 12. Модуляционные катушки, 13. Модулятор (100 кГц), 14. Электромагнит, 15. Источник питания магнита, 16. Блок развертки магнитного поля, 17. Блок питания СВЧ-генератора, 18. Блок автоматической подстройки частоты, 19. Волновод.

В качестве источника СВЧ-излучения в настоящее время используется генератор на основе диода Ганна (1). В основе принципа работы указанного диода лежит эффект Ганна. Достоинство такого СВЧ-источника заключается в том, что он может генерировать микроволновые колебания в узком диапазоне частот и обладает достаточно низкой стоимостью. Для стабилизации частоты источника СВЧ-излучения служит автоматическая система контроля частоты (18). От генератора (1) микроволна распространяется по волноводу (19). Ферритовый изолятор (2) легко пропускает микроволновую мощность в прямом направлении, но сильно ослабляет отраженные волны. С помощью аттенюатора (3) регулируется уровень микроволновой мощности, падающей на образец. Аттenuатор, как правило, прокалиброван в децибелах. Циркулятор (4) используется для направления микроволн в резонатор (11) (в который, собственно, и помещается исследуемый образец), а отраженного сигнала - на детектор (6).

Обработка и анализ результатов

Мы взяли скотч, размещали в одной его части ДФПГ с акриловой смолой, потом взяли другую часть скотча и там размещали магнитные частицы Fe₃O₄ с акриловой смолой, и в итоге мы склеили эти две части скотча.

В нашей работе мы использовали два спектра: первый, чистый ДФПГ, в котором мы считали, что поле однородно и второй, Fe₃O₄, в котором мы считали, что у нас уже неоднородное поле, так как это ферромагнитные частицы, поэтому они сами создают магнитное поле. ДФПГ мы брали в твердом состоянии, поэтому у него большая концентрация. Из-за этого его спектр представляет собой узкую линию в центре масс спектра. У каждого

спектра есть своя ширина линии. Для выполнения нашей задачи: “Оценки неоднородности поля” нам нужно сравнить ширину линий этих двух линий и разность между ними должна совпасть с полем диполя одной частицы Fe_3O_4 . Разница спектров показывает естественную ширину линий. Для этого мы ограничили одну частицу сферой с радиусом 6 нм. Смещение линий поглощения определяется преимущественно изменением неоднородности магнитного поля вдоль направления оси z. Разность ширины линий DPPH и Fe_3O_4 равна $3,5 - 2 = 1,5$ Гаусса. Минимальное значение неоднородности компоненты H_z магнитного поля мы оценивали, как среднее значение модуля H_z создаваемого однородно намагниченной частицей на сфере радиуса $a/2$ окружающей эту частицу умножить на 2 (т.к. поле между частицами создается преимущественно двумя ближайшими частицами).

$$2 \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{3 \cos(\theta)^2 - 1}{\frac{(a)^3}{8}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi a^3 \cdot M(Fe_3O_4) \cdot \sin(\theta) d\theta d\phi = 30 \text{ Гаусс}$$

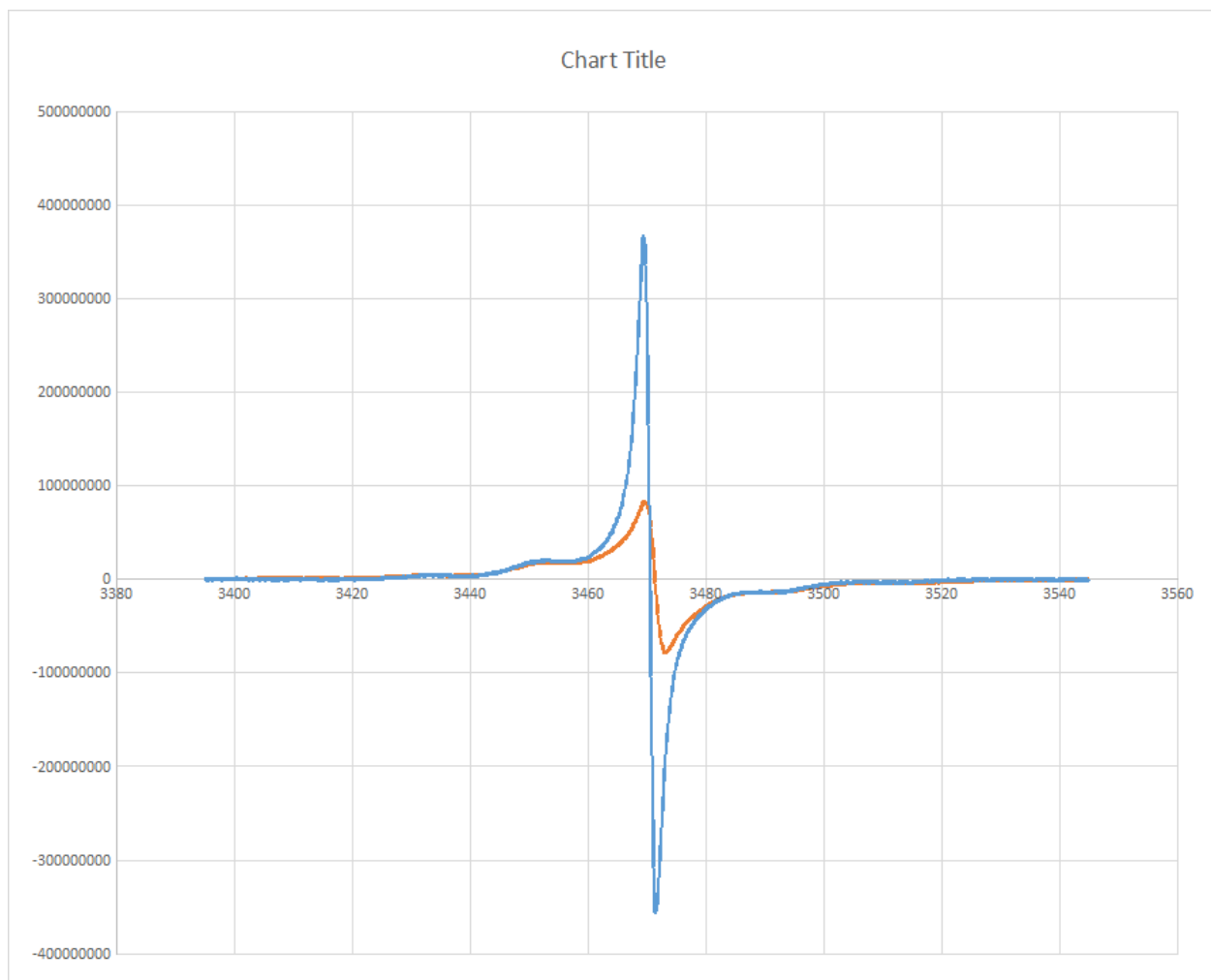


Рисунок 4 Спектры DPPH в образце с ферромагнитными частицами Fe_3O_4 (оранжевая линия) и без (синяя линия).

Заключение

Отношение величин неоднородности поля, полученное из эксперимента и оцененное исходя из равномерного распределения частиц по объему образца составляет ~ 20 . Объяснить такое расхождение можно тем, что в исследованном образце частицы распределены неравномерно, в каких-то местах их оказалось больше, чем в других. Если среднее расстояние между частицами или агрегатами частиц в таких областях будет составлять 100 нм, то теоретическая оценка неоднородности поля совпадет с экспериментальной. Полученный коэффициент 20 может быть также проинтерпретирован так, что среднее количество ферромагнитных частиц в агрегатах частиц, образующихся в образце, составляет ~ 20 .

Список литературы

1. Спиновый обмен (Замараев Молин Салихов) 1977 Наука
2. Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Шавырин А.С., Бубнов М.П., Куропатов В.А. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Нижний Новгород 2010