

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Лукин Андрей Алексеевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование методом ЭПР влияния температуры на магнитные
свойства биядерного комплексного соединения $\text{Pd}(\text{acac})\text{Cu}(\text{hfac})_2$**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18306

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Комаровских Андрей Юрьевич

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума:

Рева Владимир Борисович

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин Виталий Тимофеевич

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020г

Аннотация

Исследование и разработка методик нанесения различных покрытий является актуальной задачей прикладной науки. Одним из методов нанесения металлических покрытия является метод химического парофазного осаждения (CVD), где в качестве прекурсоров используются летучие металлоорганические комплексные соединения. Соединением, которое может служить для создания медно-палладиевых плёнок, является $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Настоящая работа направлена на исследование магнитных свойств данного соединения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Были записаны спектры ЭПР соединения в X и Q диапазонах частот при комнатной температуре и при температуре 77 К. Было установлено, что при температуре 300 К спектр ЭПР описывается следующими параметрами $g_{xx}=2.23(1)$, $g_{yy}=2.28(1)$, $g_{zz}=2.04(1)$. Парамагнетизм данного комплексного соединения обусловлен атомом меди в зарядовом состоянии Cu^{2+} . Из рентгеноструктурных данных было установлено, что атом меди находится в октаэдрическом окружении при комнатной температуре, однако в таком случае параметры ЭПР являются нетипичными. При понижении температуры до 77 К, по данным рентгеноструктурного анализа, происходит искажение структуры комплексного соединения, при этом возможны две структурные конфигурации (вероятность одной 15 %, а другой – 85%). При этом наблюдаемый при 77 К спектр может быть смоделирован с использованием следующих параметров $g_{xx}=2.38(1)$, $g_{yy}=2.12(1)$, $g_{zz}=2.04(1)$ и $A_{xx}=112(5)$ Гс. Таким образом, можно сделать предположение о том, что наблюдение при комнатной температуре спектра ЭПР, нетипичного для комплексного соединения, в котором Cu^{2+} находится в октаэдрическом окружении, обусловлено так называемым динамическим эффектом Яна-Теллера, когда система может переходить из одного минимума энергии в другой.

Оглавление

Введение	4
Электронный парамагнитный резонанс	5
Общие сведения	5
Принципы ЭПР спектроскопии	7
Устройство ЭПР спектрометра	9
Экспериментальная часть.....	11
Описание установки	11
Результаты и обсуждение	12
Заключение.....	17
Литература	18
Приложения	19

Введение

Одной из актуальных практических задач материаловедения является получение покрытий на поверхности различных изделий. Такие покрытия могут кардинально улучшить характеристики продукции, например, уменьшить коэффициент трения, увеличить твёрдость, коррозионную стойкость и т.д. Одним из методов нанесения покрытия является техника CVD - chemical vapor deposition или химическое парофазное осаждение. Данная работа посвящена изучению свойств одного из исходных соединений, так называемых прекурсоров, $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$, используемого для получения покрытий из медно-палладиевых сплавов. Плёнки медно-палладиевых сплавов являются основой мембран и катализаторов для выделения водорода из газовых смесей при переработке углеводородов. Однако наряду с практической значимостью исследование биметаллических комплексных соединений имеет и фундаментальный интерес. Дело в том, что такие соединения могут проявлять необычные магнитные свойства, поскольку содержат два атома металла, между которыми может иметь место обменное взаимодействие. Метод, который не только даёт информацию о характере магнитных взаимодействий, но и структуре окружения атома металла, является метод ЭПР. Спектры ЭПР позволяют получить важную информацию о магнитных свойствах вещества, о химической связи и валентных состояниях атомов в твёрдых телах, о динамических взаимодействиях между спинами и решёткой, о магнитных моментах ядер и т.д. Таким образом, целью данной работы является изучение методом ЭПР магнитных свойств биядерного комплексного соединения $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Для более полной характеристики особенностей данного комплексного соединения эксперименты по записи спектров ЭПР проведены в низкотемпературном диапазоне вплоть до 77 К.

Электронный парамагнитный резонанс

Общие сведения

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 г. Евгением Константиновичем Завойским. Парамагнитный резонанс – физическое явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещенными в магнитное поле. Если поместить парамагнетик в магнитное поле, то он втягивается в это магнитное поле. Это происходит из-за наличия у парамагнетиков магнитных моментов, которые создаются свободными электронами.

Электронным парамагнетизмом обладают:

- 1) свободные электроны в вакууме, металлах, полупроводниках
- 2) ионы, с частично заполненными внутренними оболочками
- 3) свободные радикалы, являющиеся химическими соединениями с неспаренными электронами на молекулярной орбите
- 4) атомы, ионы и молекулы с нечётным числом электронов
- 5) атомы, молекулы с чётным числом электронов, обладающих отличным от нуля результирующим моментом количества движения либо в возбуждённом, либо в основном состоянии.

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Так как магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, то магнитные свойства вещества определяются, главным образом, магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра, а также существованием спина - собственного момента электрона.

В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками. Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются парамагнетиками.

У парамагнитного образца магнитный момент M складывается из магнитных моментов μ_i входящих в него парамагнитных частиц: $M = \sum_{i=1}^N \mu_i$, где N – число парамагнитных частиц. При отсутствии внешнего магнитного поля H суммарный магнитный момент равен нулю. Поместив парамагнетик в постоянное магнитное поле H , магнитные моменты частиц μ_i ориентируются вдоль направления вектора H , возникает отличный от нуля суммарный магнитный момент, т. е. образец намагничивается.

В парамагнитном атоме орбитальный магнитный момент электрона

$$\mu_l = \beta \sqrt{l(l+1)} \quad (1)$$

где β – магнетон Бора, равный $9,274 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Эрг}}{\text{Гс}}$, l – орбитальное квантовое число.

А орбитальный механический момент электрона

$$p_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (2)$$

Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона, называется гиромагнитным отношением:

$$\gamma = -g * \frac{e}{2 * m * c} \quad (3)$$

где g – константа, называемая g – фактором, при орбитальном движении $g_{\text{орб}} = 1$.

Так же электрон обладает собственным механическим моментом (спином) и, соответственно, собственным магнитным моментом

$$p_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad (4)$$

$$\mu_s = 2 * \beta \sqrt{s(s+1)} \quad (5)$$

где s -спиновое квантовое число электрона, равно $1/2$, $g_s = 2.0023$.

Когда электронов в атоме несколько, то их орбитальные и спиновые моменты складываются. А g – фактор можно вычислить по формуле Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Принципы ЭПР спектроскопии

Электрон создает направленное магнитное поле, так как является заряженной частице с собственным моментом импульса, поэтому у электрона есть собственный магнитный момент. Если магнитное поле выключено, то частица, при наличии проекций магнитного момента $+J \dots -J$, имеет один энергетический уровень. При включении магнитного поля его взаимодействие с различными проекциями магнитного момента приводит к снятию вырождения уровня и появлению $2J + 1$ уровней за счет взаимодействия проекций магнитного момента с магнитным полем. Данное явление называется эффектом Зеемана. Расстояние между подуровнями с $\Delta M = 1$ определяется выражением:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = g * \beta * H \quad (7)$$

где H – напряженность магнитного поля.

Когда расстояние между уровнями равно величине СВЧ кванта наблюдается переход между уровнями $-M$ и $-M + 1$. Величина ΔE может быть выражена и другим способом:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h * \vartheta \quad (8)$$

где ϑ – частота перехода между уровнями, h – постоянная Планка, $h * \vartheta$ – величина кванта энергии, необходимого для перевода электрона из одного состояния в другое.

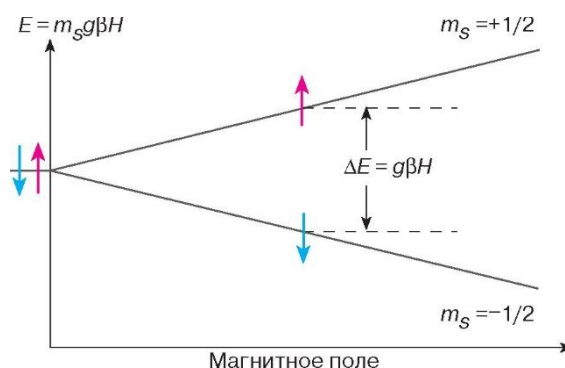


Рис.1. Расщепление энергетического уровня электрона в зависимости от магнитного поля H . В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин $S = \frac{1}{2}$, этому значению спина соответствует два зеемановских уровня энергии с $m_s = +1/2$ и $-1/2$

Приравнивая формулы (7) и (8), получаем:

$$h * \vartheta = g * \beta * H \quad (9)$$

Если подвести к системе высокочастотное излучение, возникнут вынужденные электронные переходы. Переходы возможны как с нижнего энергетического уровня на верхний, так и с верхнего на нижний, причем эти переходы равновероятны. При тепловом равновесии распределение электронов по подуровням подчиняется закону Больцмана, согласно которому отношение заселенностей подуровней определяется выражением:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{g*\beta*H}{kT}\right) \quad (10)$$

где N_1 и N_2 – количество атомов, имеющих значения магнитного квантового числа $m_s = +1/2$ и $-1/2$ (Рис. 1); k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Нижние энергетические уровни населены больше верхних, тогда электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии). Поэтому в основном будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля парамагнитным образцом.

Из (9) можно увидеть, что резонансное поглощение можно наблюдать двумя способами:

1. При изменении ϑ , но постоянстве H ;
2. При изменении H , но постоянстве ϑ .

Спектры ЭПР обычно регистрируются при помощи второго способа. Это обусловлено специфичностью элементов СВЧ техники, характеризующихся узкой полосой пропускания.

Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомные ядра, обладающие собственными магнитными моментами, то за счет взаимодействия электронных и ядерных магнитных моментов возникает сверхтонкая структура (СТС) спектра. Для атома со спином ядра I таких компонент будет $2I + 1$. В результате вместо одной линии

поглощения получается $2I+1$ линий. Энергия соответствующих переходов записывается в виде

$$\Delta E = g * \beta * H + h * a_{\text{СТВ}} * m_I \quad (11)$$

где $a_{\text{СТВ}}$ - константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

Устройство ЭПР спектрометра

Изложенный принцип метода ЭПР позволяет представить себе структурную схему прибора, служащего для регистрации ЭПР - спектрометра ЭПР. Основными частями любого спектрометра ЭПР являются:

1. Источник радиочастотного излучения;
2. Устройство, создающее магнитное поле H ;
3. Система, позволяющая подвести радиочастотное излучение к образцу и сконцентрировать это излучение на образце;
4. Схема, позволяющая зарегистрировать поглощение радиочастотного излучения.

В качестве источников магнитного поля используются электромагниты, которые снабжены специальными электронными схемами, позволяющими плавно изменять напряженность магнитного поля в определенных пределах с определенной скоростью. Это так называемые системы развертки поля.

Источниками высокочастотного излучения служат специальные генераторные лампы – клистроны или диоды Гана. Для передачи этого излучения к образцу применяются волноводы - металлические трубки определенного сечения, которые являются аналогами высокочастотных кабелей. Помимо волноводов как таковых, в состав волноводного тракта входит и резонатор, который располагается между полюсами электромагнита в области однородного магнитного поля. Именно в резонатор помещается образец. Назначение резонатора заключается в концентрации радиочастотного излучения в месте расположения образца.

Поглощение радиочастотного излучения образцом в момент резонанса регистрируется с помощью специального кристаллического детектора.

Сигнал ЭПР с этого детектора усиливается и далее поступает на регистрационное устройство.

В ЭПР спектрометре используется принцип высокочастотной модуляции поля H_0 , когда на линейно меняющееся поле H_0 накладывается слабое модулирующее поле H_m , изменяющееся по синусоидальному закону. В результате на выходе спектрометра появляется сигнал ЭПР, представляющий собой первую производную поглощения СВЧ от поля H_0 . Применение высокочастотной модуляции позволяет выделить полезный сигнал при детектировании при помощи фильтрации (Рис.2).

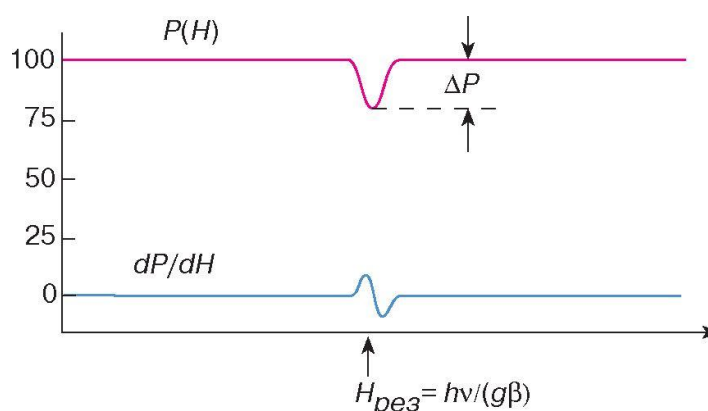


Рис. 2. Зависимость мощности P микроволнового излучения от напряженности внешнего магнитного поля. Величина ΔP – резонансное поглощение микроволнового излучения (сигнал ЭПР). Голубая кривая – первая производная сигнала ЭПР.

Экспериментальная часть

Описание установки



Рис. 3. Общий вид ЭПР – спектрометра Varian E109. 1-Блок СВЧ генератора; 2- магнит; 3- резонатор с волноводным трактом; 4-Блок управления спектрометром и регистрации спектров; 5-Блок питания.

Спектрометр Varian E109 состоит из трёх основных частей: устройство вывода и записи информации; блок СВЧ генератора; магнит и блок управления магнитным полем. В блок СВЧ генератора входят клистрон - генератор электромагнитных колебаний, стабилизатор частоты клистрона и аттенюатор. СВЧ генераторы работают в диапазонах частот ~ 9.5 ГГц (X диапазоне) и ~ 35.5 ГГц (Q – диапазон). Блок управления спектрометром позволяет проводить измерения при напряженности магнитного поля до 15000 Гс, с разверткой в диапазоне от 20 до 10000 Гс. Управление спектрометром, вывод и запись информации происходит через компьютер. С внешним видом установки можно ознакомиться на Рис.3.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе представлены результаты по исследованию биядерного комплексного соединения $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$ методом стационарного ЭПР. Образец представлял собой навеску измельченного порошка кристаллов исходного соединения. Для обработки и моделирования спектров ЭПР были использованы программы Bruker WinEPR и Simfonia. Программа Simfonia позволяет моделировать спектры ЭПР порошкообразных образцов и растворов.

На Рис.4 представлен экспериментальный спектры соединения в X диапазоне частот, записанный при температуре 300 К. Спектр представляет собой несимметричную одиночную широкую линию, g-фактором ~ 2.18 .

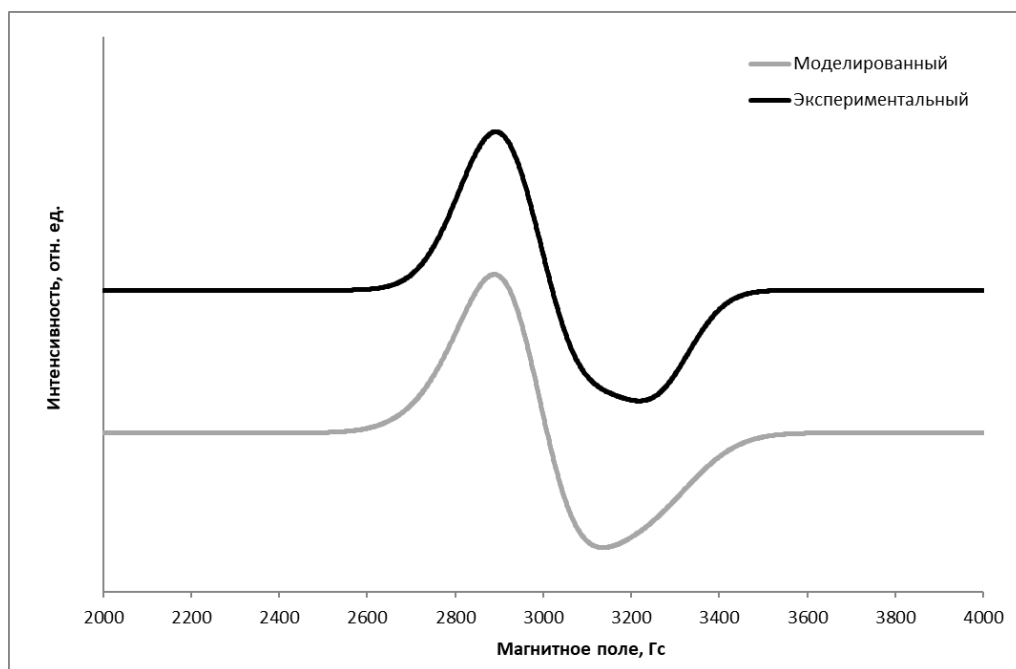


Рис.4. Экспериментальный (при 300К) и моделированный спектры ЭПР, частота 9.268 ГГц

Чтобы установить параметры ЭПР более точно, был записан спектр образца в Q диапазоне частот (Рис. 5). В этом случае, спектр представляет собой спектр порошкообразного образца, характеризующегося анизотропным g-тензором с главными значениями $g_{xx}=2.23(1)$, $g_{yy}=2.28(1)$, $g_{zz}=2.04(1)$.

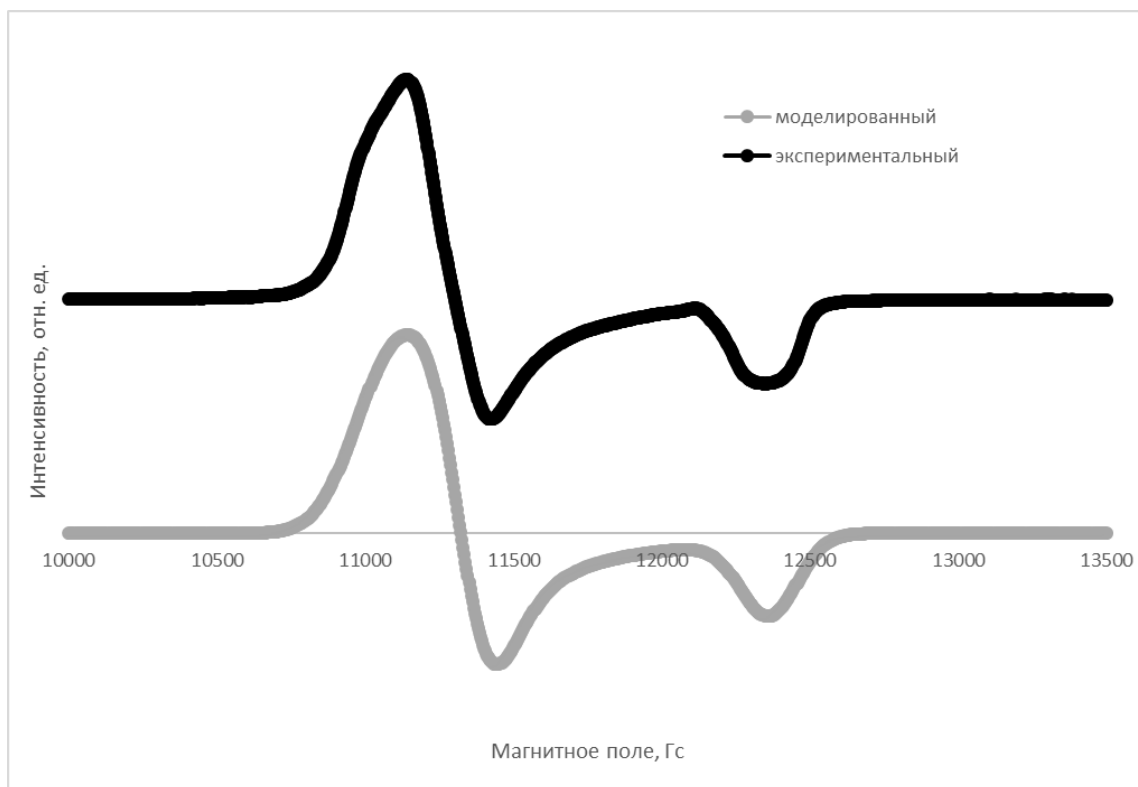


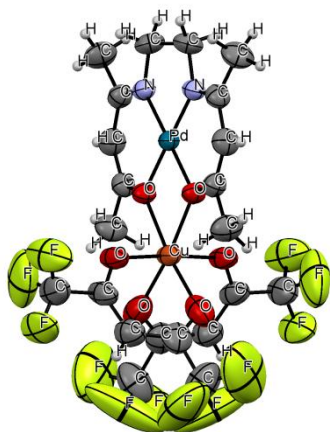
Рис.5. Экспериментальный (при 300К) и моделированный спектры ЭПР, частота 35.330 ГГц

Использование Q диапазона частот позволяет разрешить компоненты спектра, поскольку, согласно формуле (9), в этом случае небольшие различия главных значений g-тензора дают существенно разные значения резонансного магнитного поля. Следует отметить, что согласно структурным данным (рентгеноструктурные данные получены и расшифрованы Сухих Александром Сергеевичем, ИНХ СО РАН) в данном комплексном соединении Cu^{2+} находится в октаэдрическом окружении (Рис. 6, 7), и по литературным данным значения $g_{\perp} > g_{\parallel}$ в этом случае являются нетипичными.

Для объяснения этого явления были получены спектры ЭПР в X и Q диапазонах частот при температуре 77 К (Рис. 8, 9). В этом случае, спектры представляют собой типичные спектры комплексного соединения Cu^{2+} в октаэдрическом окружении, наблюдается проявления сверхтонкой структуры от одного атома меди. Для X диапазона полученные параметры ЭПР $A_{xx}=109(5)$ Гс и $g_{xx}=2.38(1)$, $g_{yy}=2.12(1)$, $g_{zz}=2.04(1)$. В Q диапазоне

$A_{xx}=112(5)$ Гс, а g-тензор: $g_{xx}=2.38(1)$, $g_{yy}=2.12(1)$, $g_{zz}=2.04(1)$. Погрешность в определении параметров обусловлена отношением сигнал-шум в спектре ЭПР, шириной линий и т.д.

а)



б)

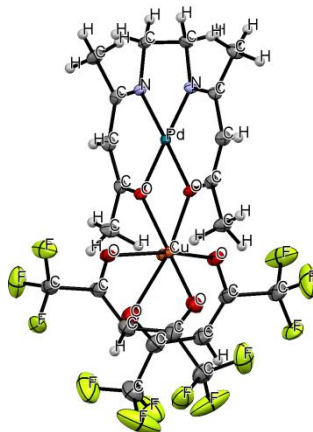
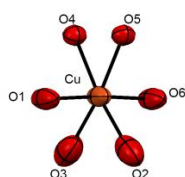


Рис. 6. Молекулярное строение соединения $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью а) температура $T=300$ К, б) температура $T=77$ К.

а)



б)

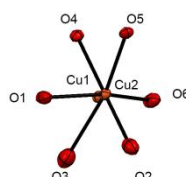


Рис. 7. Атом меди в октаэдрическом окружении. Фрагмент молекулы $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью а) температура $T=300$ К, б) температура $T=77$ К.

Следует отметить, что существует два стабильных изотопа меди ^{63}Cu и ^{65}Cu с природным содержанием 73% и 27% соответственно. Оба изотопа

характеризуются ядерным спином $I=3/2$, что согласуется с наблюдением 4 линий СТС.

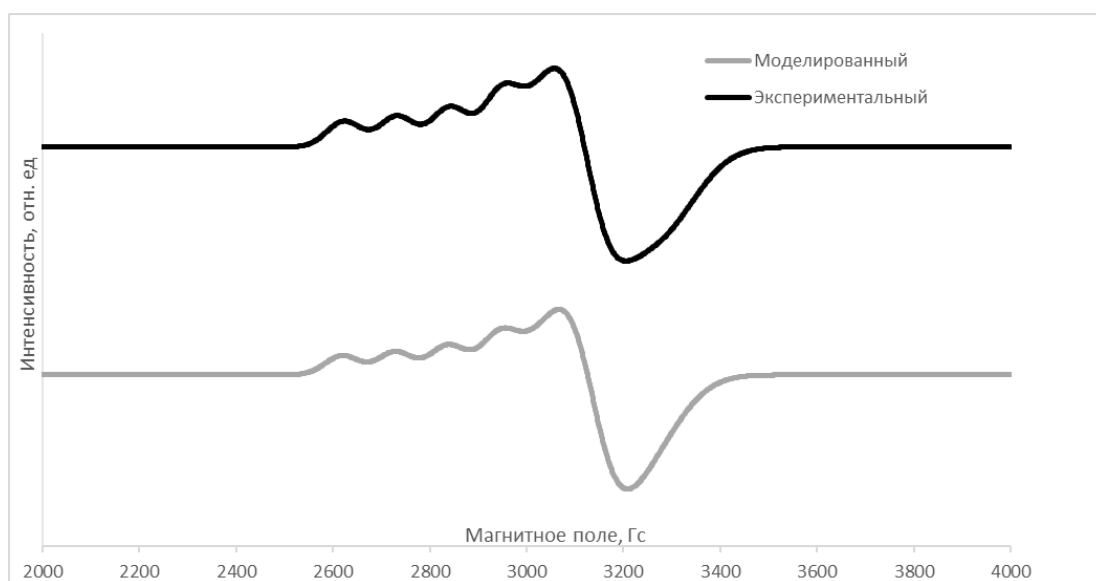


Рис.8. Экспериментальный (при 77 К) и моделированный спектры ЭПР, частота 9.268 ГГц.

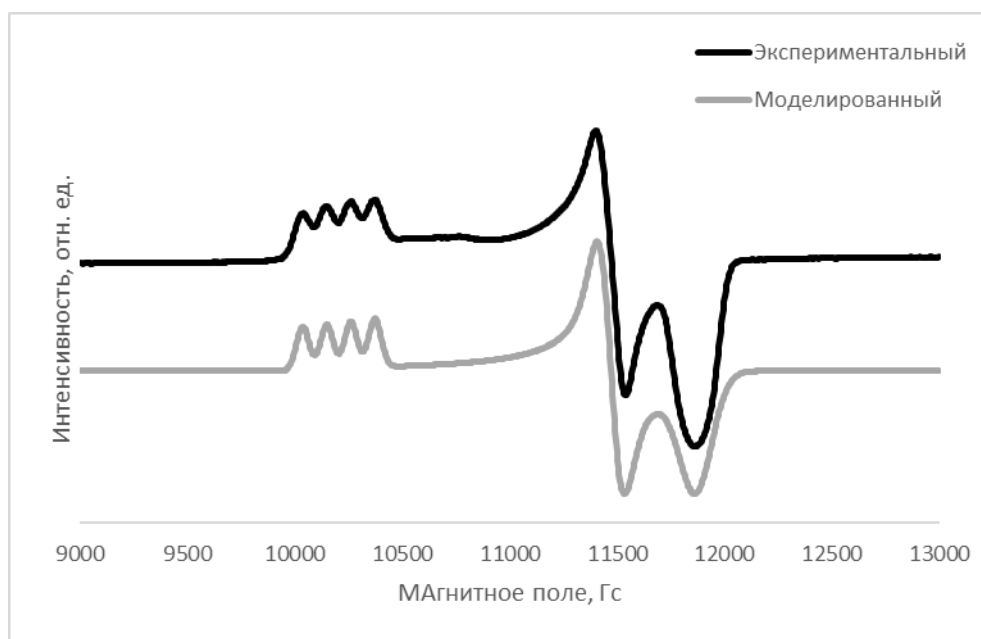


Рис.9. Экспериментальный (при 77 К) и моделированный спектры ЭПР, частота 33.949 ГГц.

Такие существенные изменения в спектре ЭПР образца обычно связаны с изменением структуры окружения атома меди при понижении температуры. Были проанализированы рентгеноструктурные данные для

комплексного соединения $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$, полученные при температуре 77 К (Рис. 6, 7). Установлено, что при температуре 77 К атом меди может занимать два положения в молекуле $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$. При этом в положении Cu1 он находится с вероятностью ~15%, и в положении Cu2 – с вероятностью ~85%. Полученные сведения согласуются с данными спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. С одной стороны, в спектре ЭПР, полученном в Q диапазоне частот при температуре 77 К, наблюдается суперпозиция с более слабым спектром, проанализировать который, к сожалению, не представляется возможным. Можно предположить, что данный спектр относится к конфигурации Cu1, в то время как наиболее интенсивный спектр относится к конфигурации Cu2. С другой стороны, существование нескольких вероятных конфигураций окружения атома меди и переходы из одной конфигурации в другую при повышении температуры (так называемый динамический эффект Яна-Теллера) объясняет нетипичные параметры ЭПР, полученные для комнатной температуры. Действительно, согласно литературным данным, динамический эффект Яна-Теллера существенно влияет на спектр ЭПР и может приводить к смещениям компонент спектра.

Заключение

Таким образом, методом ЭПР было исследовано биядерное комплексное соединение $\text{Pd}(\text{acacen})\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Парамагнетизм данного комплексного соединения обусловлен атомом меди, находящемся в состоянии Cu^{2+} . Согласно рентгеноструктурным данным, при температуре 77 К атом меди находится в искаженном октаэдрическом окружении Cu1 (с вероятностью $\sim 15\%$) и Cu2 (с вероятностью $\sim 85\%$). В спектрах ЭПР при температуре 77 К доминирует спектр ЭПР с параметрами $A_{xx} = 112(5)$ Гс и $g_{xx} = 2.38(1)$, $g_{yy} = 2.12(1)$, $g_{zz} = 2.04(1)$, типичный для комплексного соединения, в котором Cu^{2+} находится в октаэдрическом окружении

При повышении температуры до 300 К наблюдается кардинальное изменение спектра ЭПР. В этом случае спектр ЭПР описывается параметрами $g_{xx} = 2.23(1)$, $g_{yy} = 2.28(1)$, $g_{zz} = 2.04(1)$. Появление при комнатной температуре спектра ЭПР, нетипичного для комплексного соединения, в котором Cu^{2+} находится в октаэдрическом окружении, может быть обусловлено динамическим эффектом Яна-Теллера.

Литература

- 1) Берёзин А. С. Исследование влияния самоорганизации координационного соединения бромида меди с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом в качестве лиганда на его магнитные свойств. Дипломная работа, НГУ, 2014.
- 2) Мешков О. И. Лабораторная работа 2.2. Электронный парамагнитный резонанс. Учебное пособие, НГУ.
- 3) Блюменфельд Л. А., Тихонов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал – 1997. – №9. – С. 91—99.
- 4) Крисюк В.В., Уркасым кызы С., Байдина И. А., Романенко Г.В., Корольков И.В., Корецкая Т.П., Петрова Н.И., Тургамбаева А.Е. Структура и термические свойства гетерометаллических комплексов для газофазного осаждения Cu-Pd пленок // Журнал структурной химии – 2017. – Т. 58. – С. 1573-1580.

Приложения

Таблица 1. Кристаллографические данные и уточнение структуры Pd(acacen)Cu(hfac)₂ при температуре T=300 К и T=77 К.

Эмпирическая формула	C ₂₂ H ₂₀ CuF ₁₂ N ₂ O ₆ Pd	C ₂₂ H ₂₀ CuF ₁₂ N ₂ O ₆ Pd
Формульная масса	806.34	806.34
Температура/К	300(2)	80(2)
Пространственная группа	C 2/c	P 2 ₁ /n
a/Å	18.0275(5)	17.6762(4)
b/Å	18.4750(5)	18.2459(4)
c/Å	8.7102(2)	8.5672(2)
α/°	90.0000(10)	90.0000(10)
β/°	92.5100(10)	92.1040(10)
γ/°	90.0000(10)	90.0000(10)
Объём/Å³	2898.22(13)	2761.22(11)
Z	4	4
Длина волны	MoKα (λ=0.71073)	MoKα (λ=0.71073)
R_{вн}	0,0433	0,0543

Таблица 2. Длины связей между атомом меди и ближайшими атомами кислорода (кристаллографические данные при температуре T=300 К и T=77 К).

T=300 К	Длина/Å	T=80 К	Длина/Å	T=80 К	Длина/Å
Cu-O1	1.936(3)	Cu1-O1	2.056(7)	Cu2-O1	1.931(3)
Cu-O2	2.110(4)	Cu1-O2	2.543(6)	Cu2-O2	2.220(3)
Cu-O3	2.110(4)	Cu1-O3	1.812(5)	Cu2-O3	2.015(3)
Cu-O4	2.215(2)	Cu1-O4	2.082(5)	Cu2-O4	2.390(2)
Cu-O5	2.215(2)	Cu1-O5	2.246(6)	Cu2-O5	2.054(2)
Cu-O6	1.936(3)	Cu1-O6	1.921(6)	Cu2-O6	1.948(3)