

ООО «Спектр»

МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ВЫПОЛНЕНИЮ  
ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

КОМПЛЕКС ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ДЛЯ СТУДЕНТОВ-  
ХИМИКОВ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

**Измерение ЭПР спектра ДФПГ**

Екатеринбург, 2016г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

# ВЛИЯНИЕ СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТР ЭПР

**Цель работы:** изучить влияние магнитного поля на дфпг, проследить какой спектр дает вещество.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основано на поглощении энергии веществами, имеющими неспаренные электроны, которые находятся во внешнем магнитном поле, создаваемом источником постоянного тока. Энергия поглощается от высокочастотного электромагнитного поля, создаваемого переменным током, которое направлено перпендикулярно полю от источника постоянного тока. Если частота переменного электромагнитного поля равна резонансной частоте, то на спектре будет наблюдаться пик. Причина резонансного поглощения заключается в «переворачивании» магнитных моментов между спиновыми состояниями свободного электрона. Резонансная частота зависит от напряженности поля, создаваемого постоянным током, а ширина резонансного сигнала связана с однородностью поля.

В работе исследуется ЭПР в дифенилпикрилгидразиле, сокращённо обозначаемом ДФПГ (DPPH в англоязычной литературе). Химическая формула этого соединения  $C_{18}H_{12}N_5O_6$ , молярная масса 394 г/моль. Структура молекулы показана на рис. 1. В твёрдом

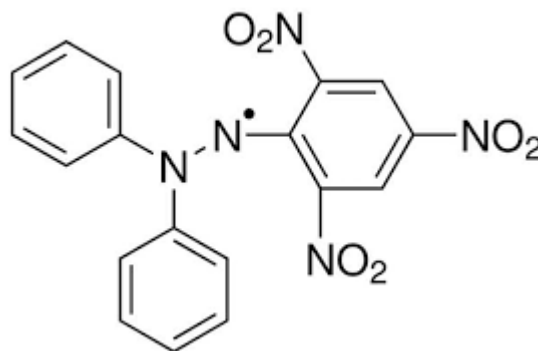


Рис. 1. Химическая структура молекулы ДФПГ

состоянии молекулы ДФПГ формируют молекулярный кристалл. Один из электронов центрального атома азота (схематически отмечен точкой на рис. 1) остаётся неспаренным, резонансное поглощение наблюдается именно на этом электроне. ДФПГ используется в физике магнитного резонанса как стандартный маркер, позволяющий контролировать точность работы спектрометра. Величина g-фактора в ДФПГ составляет 2.0036 и с высокой точностью является изотропной (не зависит от направления магнитного поля относительно молекулы).

Хотя в молекуле ДФПГ один спин  $S=1/2$  приходится на 41 атом (что делает эти спины слабо связанными и почти свободными), между спинами в кристалле твёрдого ДФПГ существует взаимодействие.

Чтобы оценить значение сверхтонкого и обменного взаимодействий были получены и проанализированы спектры ЭПР при разных концентрациях ДФПГ в бензоле.

Для определения константы сверхтонкого взаимодействия был взят ДФПГ в бензоле в малой концентрации. Спектры ДФПГ при такой концентрации представлены на рис. 2(a).

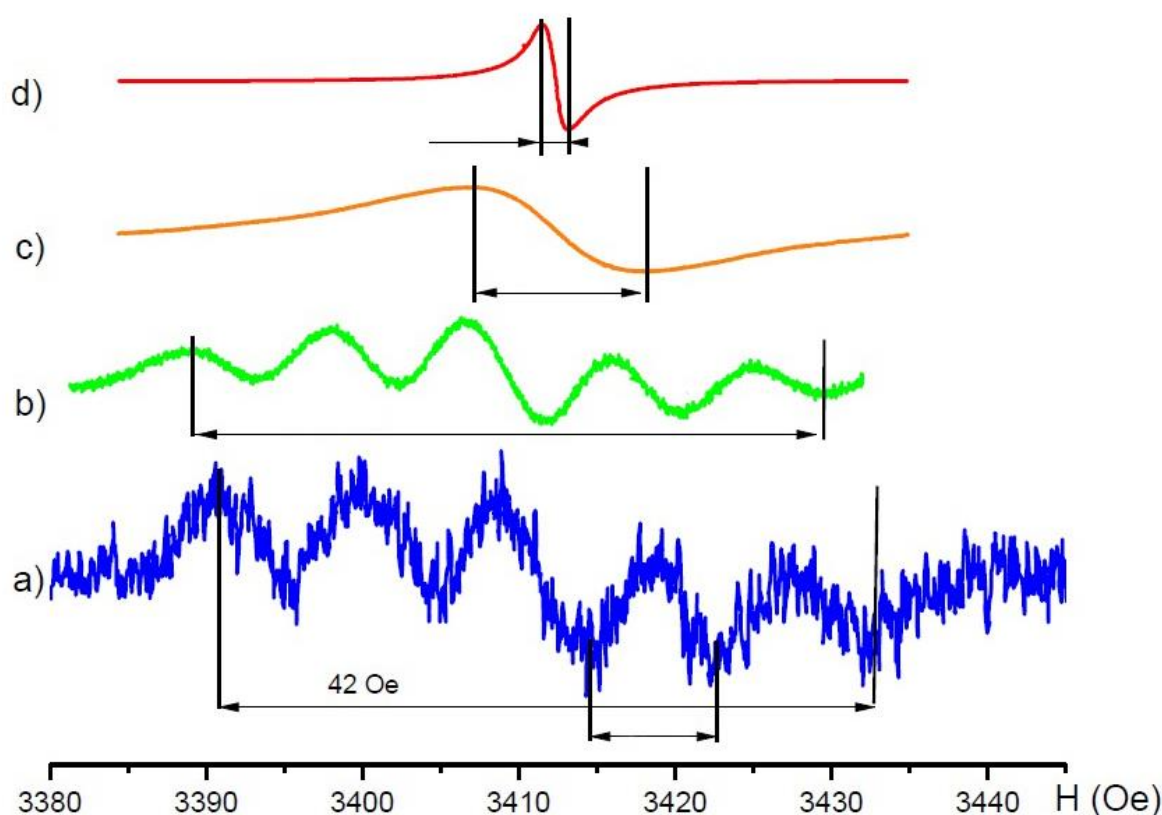


Рис. 2. Спектры при разных концентрациях ДФПГ в бензоле

Увеличивая концентрацию парамагнитных центров в единице объема, то есть, уменьшая расстояние между ними, обнаруживаем, что спектр начинает сужаться (рис. 2(b)), а потом стягиваться в одну линию (рис. 2(c)). Это говорит о том, что при определенной концентрации начинает действовать обменное взаимодействие. Дальнейшее увеличение концентрации приводит спектр к одиночному симметричному сигналу лоренцевой формы (рис. 2(d)). В этом случае можем оценить обмен, сравнивая ширину этого сигнала с общим размахом спектра.

По формулам Андерсона (1) можно определить величину обменного интеграла для ДФПГ в неразбавленном состоянии:

$$\omega_{Ex} = \frac{\Delta\omega_0^2}{\Delta\omega} \quad (1)$$

где  $\omega_{Ex}$  – это частота переходов под действием обменного взаимодействия;

$\Delta\omega_0$  – размах сверхтонкого взаимодействия в частотных единицах;

$\Delta\omega$  – ширина суженного сигнала в частотных единицах.

Используя условие резонанса (2), можно переписать уравнение (1) в единицах поля (3):

$$h\nu = h\mu_B H \quad (2)$$

$$\omega_{Ex} = \frac{\Delta H_0^2}{\Delta H} \cdot \frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (3)$$

где  $\Delta H_0$  – размах сверхтонкого взаимодействия в единицах поля,

$\Delta H$  – ширина суженного сигнала в единицах поля,

$\hbar$  – постоянная Планка,

$\mu_B$  – магнетон Бора.

Если значение  $\Delta H_0$  взять из спектра сверхтонкого взаимодействия (рис. 2 (a)), значение  $\Delta H$  из спектра суженного сигнала (рис. 2 (d)), то можно найти значение обменного интеграла для ДФПГ в неразбавленном состоянии (4).

$$J = \omega_{Ex} \hbar \quad (4)$$

Обменный интеграл характеризует энергию обменного взаимодействия и не имеет классического аналога. Он появляется вследствие того, что каждый электрон, как это следует из вида волновых функций, с равной вероятностью может находиться как у атома А, так и у атома В.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа состоит из двух этапов: приготовления реактивов и серии экспериментов. Нам понадобятся:

- ПорошокДФПГ;
- Стеклянные кварцевые колбы для спектрометра;
- ЭПР-спектрометр Labrador;
- Программное обеспечение для обработки спектров ЭПР-спектрометра Labrador;

### Описание ЭПР-спектрометра

Спектрометр ЭПР предназначен для прямой регистрации параметров спектров ЭПР веществ, имеющих в своем составе свободные радикалы, для технологического контроля состава и структуры вещества в технологических, научных, медицинских и санитарных лабораториях, контроля безопасности



продуктов питания, парфюмерных и косметических средств и

Рис. 3. ЭПР спектрометр Labrador study

препаратов.

Спектрометр ЭПР Labrador обеспечивает работу в следующих условиях эксплуатации:

- температура окружающего воздуха от плюс 10 до плюс 35 °С;
- относительная влажность (верхнее значение) 80 % при температуре плюс 25 °С;
- высота над уровнем моря до 1000 м.

Регистрация сигналов ЭПР основана на мостовом принципе, заключающего в том, что в одно из плеч СВЧ моста включается измерительный СВЧ резонатор, в пучности СВЧ магнитного поля которого, помещается исследуемый образец. В отсутствии сигнала ЭПР СВЧ мост тщательно согласуется, что соответствует минимизации отраженной от измерительного резонатора мощности. При возникновении в исследуемом образце парамагнитного резонанса происходит изменение обеих компонент комплексного коэффициента отражения резонатора, и измерительный мост разбалансируется. Одна из квадратурных компонент отраженного СВЧ сигнала несет информацию о парамагнитном поглощении (сигнал поглощения ЭПР), вторая – информацию о сопряженной с резонансом расстройкой резонатора (сигнал дисперсии ЭПР). Расстройка резонатора, вызванная его вибрацией, температурным изменением размеров резонансной полости, изменением влажности и т.п. вызывают отраженный сигнал СВЧ на той же фазе сигнала дисперсии ЭПР.

Предусмотрена работа СВЧ моста в двух различных режимах:

- режим абсолютной стабилизации частоты 9200 МГц системой фазовой автоподстройки частоты;
- режим автоподстройки частоты по мгновенной частоте измерительного резонатора в окрестности номинального значения 9200 МГц.

В данной работе студентам **настоятельно рекомендуется пользоваться вторым режимом работы.**

Перед началом выполнения работы необходимо обязательно проверить безопасность подключения всех проводов ЭПР-спектрометра и персонального компьютера. Убедиться в соответствии помещения нормам противопожарной безопасности и приступить к выполнению работы.

**Ход работы:**

1. Попытаться взять наименьшее количество порошка ДФПГ, один кристалл максимум. И поместить его в пробирку для испытаний. ВАЖНО! Не трогать руками внешнюю площадь пробирки, во избежание получения неверных результатов
2. Включить питание персонального компьютера и спектрометра Labrador.
3. Запустить спектрометр и компьютер соответствующими кнопками включения.
4. Запустить программное обеспечение Labrador на

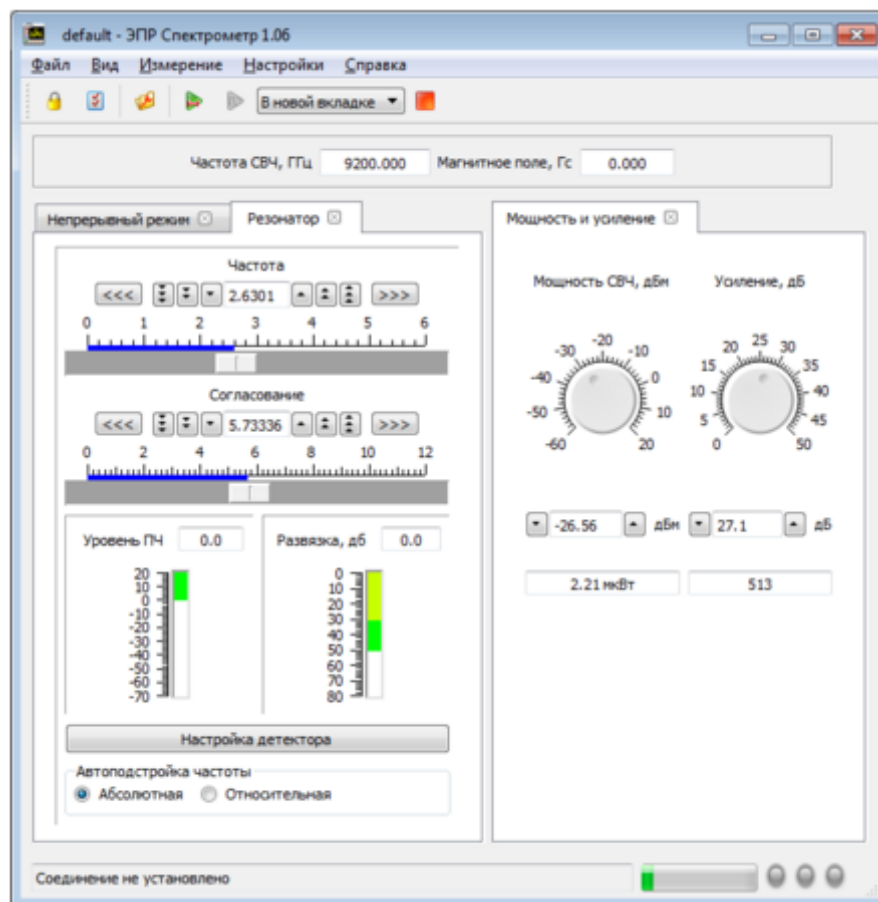


Рис. 4. Главное окно программы

компьютере. При запуске откроется главное окно программы (рис. 4).

5. Производится настройка ЭПР-спектрометра. Для настройки резонатора спектрометра необходимо:
  - Установить мощность СВЧ на уровне -30 дБм, установить усиление на уровне 13 дБ.
  - Установить движковые регуляторы в крайне левое положение. Если производится подстройка уже настроенного резонатора,

допускается не устанавливать движковые регуляторы в крайне левое положение.

- Нажать кнопку полуавтоматического поиска резонансной частоты вправо (кнопка с тремя горизонтальными стрелками). Дождаться остановки по обнаружению минимума уровня ПЧ. Допускается добиться минимума ПЧ грубым изменением (по 1мм) резонансной частоты измерительного резонатора.
- Нажать кнопку полуавтоматического поиска «Критическую» связи измерительного резонатора вправо. Дождаться остановки по обнаружению минимума уровня ПЧ. Допускается добиться минимума ПЧ грубым изменением (по 1мм) «Критической» связи измерительного резонатора.
- Поочередно нажимая кнопки полуавтоматического поиска резонансной частоты и «Критическую» связи влево и вправо. Добиться уровня ПЧ не выше 30дБ. Допускается подстроить вручную небольшими изменениями (по 0,1 или 0,01мм) резонансную частоту и «Критическую» связь резонансной частоты измерительного резонатора и получить минимум уровня ПЧ (Развязки).
- Постепенно увеличивая уровень мощности до 4 дБм добиться уровня развязки 30-80дБ при уровне ПЧ не выше 30дБ.
- Нажать кнопку «Настройка детектора».
- Нажать кнопку «Относительная АПЧ» и убедиться, что Частота СВЧ, ГГц при переключении в режим относительной подстройки частоты осталась в диапазоне 9.190 – 9.210МГц. На этом настройку резонатора можно считать законченной.

Если при переключении в режим относительной подстройки частоты произошел срыв, и частота оказалась за диапазоном допустимых значений, необходимо изменяя уровень мощности СВЧ и повторяя пункты 5-8 добиться устойчивого захвата частоты.

6. Перейти во вкладку непрерывный режим. Установить следующие значения:

- Начальное поле 3200 Гс;
- Конечное поле 3400 Гс;
- Шаг по полю 0.5 Гс;

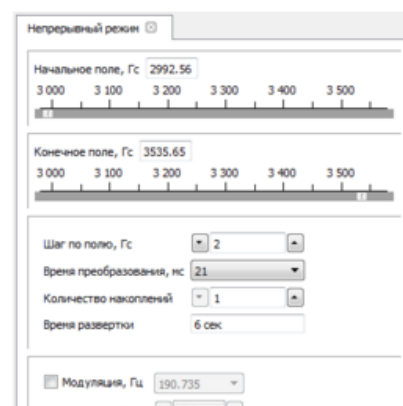


Рис. 5. Панель непрерывного режима измерения



- Время преобразования 42 мс;
- Количество накоплений 2;
- Включить режим модуляции.

В режиме модуляции установить параметры:

- Частота модуляции: 757Гц
  - Амплитуда модуляции 10, 419 Гс
7. Нажать кнопку «Старт» и произвести запись спектра. С помощью кнопки подбор угла после измерения спектра подобрать угол и сохранить полученные данные.
  8. Определить положение пика и его область на графике
  9. Сдвинуть ползунки, устанавливающие диапазон по полю так, чтобы захватить только пик и проделать операции 5-7
  10. После окончания работы выключить все приборы и вынуть сетевую вилку из розетки.

По результатам работы вы должны увидеть изменение спектра ДФПГ. При уменьшении количества дфпг будет уменьшаться интенсивность главного пика, вызванного сверхтонким взаимодействием. В отчете необходимо приложить полученные спектры с отмеченной на них шириной сигнала. Рассчитать значение обменного интеграла. Объясните наблюдаемые изменения спектра ЭПР.

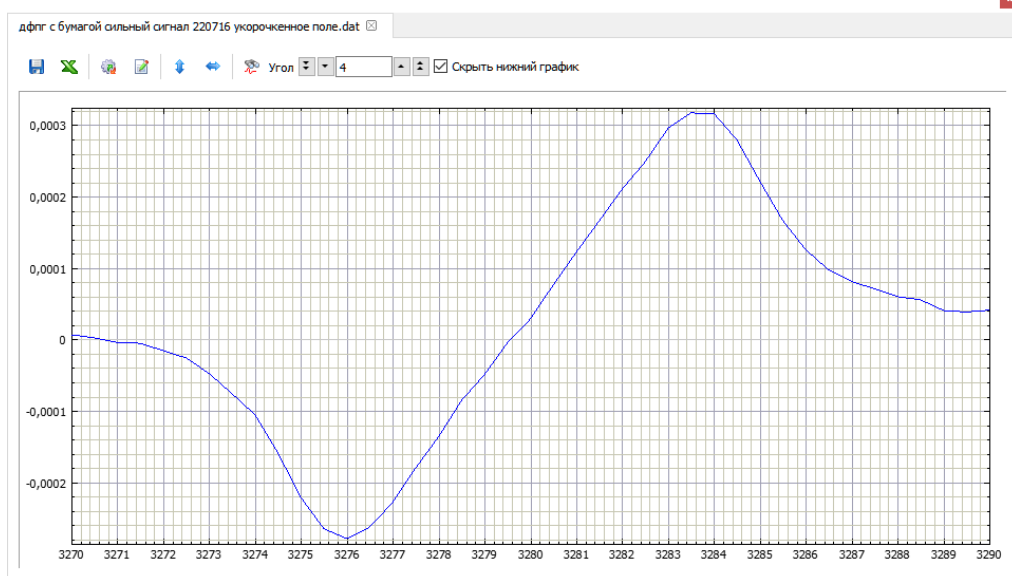


Рис. 5. Спектр ДФПГ в определенном диапазоне поля

Рис. 6. Спектр ДФПГ по всему полю

