

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

Факультет **ФИЗИЧЕСКИЙ**

Кафедра **ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

Направление подготовки **03.03.02 ФИЗИКА**

Образовательная программа: **БАКАЛАВРИАТ**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(научно-исследовательский формат)

Кузнецов Данил Александрович

Тема работы **Исследование ориентационных зависимостей фазовой спиновой релаксации и модуляции огибающей спада сигнала электронного спинового эха с помощью широкополосных СВЧ импульсов одинаковой длительности**

«К защите допущена»

Заведующий кафедрой

Научные руководители

К.ф.-м.н., доцент,

К. ф.-м. н., н. с. лаб. магнитной
радиоспектроскопии НИОХ СО РАН

Старший научный сотрудник лаборатории КХКМ,
ИХКГ СО РАН

Ломанович К.А./.....
(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

К. х. н., с. н. с. лаб. быстропротекающих процессов
МТЦ СО РАН

Киселев В.Г./.....
(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

Мельников А.Р./.....
(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....» июня 2023 г.

«.....» июня 2023 г.

Дата защиты: « 21 » июня 2023 г.

Новосибирск, 2023

Оглавление

1. Введение	3
2. Литературный обзор	4
3. Экспериментальная часть	10
3.1. Объекты исследования	10
3.2. Подготовка образцов	11
3.3. Спектрометр	12
3.4. Параметры широкополосных импульсов	13
3.5. Обработка экспериментальных данных	14
3.5.1. Обработка спектров исследуемых радикалов	15
3.5.2. Обработка данных при измерении времени T_2 релаксации	15
3.5.3. Обработка данных ориентационной зависимости ESEEM	16
4. Результаты	17
4.1. Корректировка амплитуды широкополосных импульсов	17
4.2. Измерение степени инверсии	20
4.3. Сравнение эходетектированного спектра и спектра, зарегистрированного импульсами с разверткой частоты	22
4.4. Определение времени T_2 релаксации	25
4.5. Ориентационная зависимость сигнала ESEEM	28
5. Выводы и результаты	30
6.Список литературы	32

1. Введение

Методы импульсной Фурье спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко используются для получения информации о различных парамагнитных системах, таких как атомы с неспаренными электронами, радикалы, молекулы в возбужденном или основном триплетном состоянии, ионы переходных и редкоземельных металлов, электроны проводимости в металлах и полупроводниках. В то время как в ЯМР Фурье спектроскопия уже стала стандартом, в ЭПР ее применение сопряжено с рядом технических трудностей. Основным ограничением Фурье методов ЭПР является то, что ширина спектра исследуемых систем превышает экспериментально достижимую полосу возбуждения. Например, ширина спектра нитроксильного радикала в замороженном растворе составляет более 200 МГц (в X-диапазоне длин волн при поле 0,35 Тл), и на спектрометре, использующем монохроматические прямоугольные импульсы, невозможно возбудить весь спектр. Один из способов преодоления данного ограничения заключается в использовании широкополосных импульсов произвольной формы с разверткой частоты. Преимущество данных импульсов перед монохроматическими, состоит в возможности изменять мгновенную частоту импульса, что позволяет достигать более широкой полосы возбуждения. Одни и те же эксперименты можно проводить, используя разные типы последовательностей широкополосных импульсов. В представленной работе изучена возможность использования последовательностей широкополосных СВЧ (сверхвысокой частоты) импульсов одинаковой длительности в ряде экспериментов ЭПР, описаны особенности их настройки и применения, а также приведены результаты экспериментов, в которых использование данного типа последовательностей дает преимущества перед методами с использованием прямоугольных импульсов. Таким образом, цель данной работы состоит в том, чтобы развить экспериментальные подходы применения последовательностей

широкополосных импульсов одинаковой длительности для исследования ориентационных зависимостей фазовой спиновой релаксации и модуляции огибающей спада сигнала электронного спинового эха. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Провести амплитудную коррекцию импульсов с учетом частотной характеристики резонатора
- Предложить подходы к экспериментальному определению степени инверсии намагниченности на разных частотах для 90° и 180° градусных широкополосных импульсов с линейной разверткой частоты
- Продемонстрировать принципиальную возможность и преимущества использования широкополосных импульсов для исследования ориентационных зависимостей фазовой спиновой релаксации и модуляции огибающей спада сигнала электронного спинового эха

2. Литературный обзор

С тех пор, как были зарегистрированы первые ЭПР спектры, ЭПР спектроскопия внесла существенный вклад во все области химии, а также в биологию, физику и материаловедение [1,2,3]. Методы ЭПР спектроскопии позволяют изучать вещества, в которых имеется хотя бы один неспаренный электрон. К изучаемым системам относятся атомы с неспаренными электронами, радикалы, молекулы в возбужденном или основном триплетном состоянии, ионы переходных и редкоземельных металлов, некоторые дефекты в кристаллах, электроны проводимости в металлах и полупроводниках. Также многие диамагнитные соединения могут быть помечены спиновыми метками. Структура парамагнитной системы определяется присутствующими в ней магнитными взаимодействиями, поскольку они определяют расстояние между ее энергетическими уровнями.

Информация, которую может предоставить ЭПР о структуре и динамике (био-)химических систем, в значительной степени зависит от выбора подходящих экспериментов и интерпретации спектров.

В изучаемых в ЭПР системах встречается множество различных магнитных взаимодействий, как между элементами системы, так и с внешними магнитными полями [2]. Основным взаимодействием в большинстве случаев является электронное зеемановское взаимодействие. Это фундаментальное взаимодействие между неспаренным электроном и приложенным магнитным полем описывается значениями параметра g -фактора (в общем случае тензор), который аналогичен химическому сдвигу в ЯМР. Таким образом, значение g -фактора может быть использовано в качестве идентификатора для данной парамагнитной системы [4]. Поскольку неспаренный электрон связан с молекулой, значение g -фактора для данного парамагнетика обычно отклоняется от g_e -фактора (значение g -фактора для свободного электрона равно 2,0023). Величина сдвига зависит от молекулярного окружения центра и определяется спин–орбитальным взаимодействием. Он мал для органических радикалов и может быть очень большим в комплексах переходных металлов [5].

Спектры ЭПР в жидком растворе очень чувствительны к движениям молекул, а их форма отражает полное или частичное усреднение любого магнитного взаимодействия (например, значения g -фактора, сверхтонкие взаимодействия, дипольные взаимодействия). Спектры ЭПР в замороженном растворе, напротив, несут полную информацию об анизотропии магнитных взаимодействий в системе, что позволяет получать из них ориентационные зависимости разнообразных величин [2]. Такие параметры как вязкость растворителя и температура, также могут оказывать глубокое влияние на спектры ЭПР с учетом их влияния на молекулярную динамику [6].

На сегодняшний день методы ЭПР спектроскопии широко применяются в различных областях естественных наук. Существует два направления ЭПР: стационарная и импульсная спектроскопии. Они позволяют изучать свойства различных парамагнитных веществ. Стационарные эксперименты обычно являются стартовой точкой для любого исследования ЭПР [7,8]. Импульсные измерения ЭПР необходимы для более детального изучения конкретного (например, сверхтонкого) взаимодействия и почти всегда требуют криогенных температур [9]. Коммерчески доступные ЭПР спектрометры работают на микроволновой частоте от 1 до 263 ГГц, что соответствует магнитному полю от 0,03 до 9 Тл. Большинство исследований ЭПР проводятся на частоте 9 ГГц (0,3 Тл), так называемой частоте “Х диапазона”.

В стационарном эксперименте образец непрерывно облучается монохроматическим микроволновым излучением. Когда магнитное поле разворачивается в определенном диапазоне, различные ЭПР переходы приводятся в резонанс, приложенным микроволновым излучением. Спектры с непрерывной разверткой поля обычно измеряются и представляются в виде производных. Данный способ детекции дает увеличение отношения сигнал/шум. Хотя это удобный и относительно простой метод, непрерывный ЭПР обычно страдает ограниченным спектральным и временным разрешением. Стационарные спектры ЭПР значительно упрощаются, при регистрации в жидком растворе, т.е. когда молекулы могут свободно перемещаться, а магнитные взаимодействия усредняются таким образом, что доминирующими в спектрах становятся изотропные компоненты взаимодействий. В замороженном растворе ориентация каждой молекулы фиксирована относительно приложенного поля B_0 , а стационарный спектр замороженного раствора представляет собой взвешенную сумму вкладов всех возможных ориентаций молекул.

В эксперименте импульсного ЭПР, поле B_0 поддерживается постоянным, и образец облучается короткими (наносекундными) микроволновыми импульсами высокой интенсивности. Импульсный эксперимент позволяет выделить, обнаружить и измерить взаимодействия, которые влияют на форму спектра. Так как в большинстве случаев времена релаксации при комнатной температуре в жидкости слишком короткие, для импульсных измерений ЭПР обычно используются криогенные температуры. Спектры, полученные импульсными методами, можно приближенно рассматривать как аналоги спектров с непрерывной разверткой поля, за исключением того, что они регистрируются и отображаются как спектры поглощения, а не как их производные.

В импульсном эксперименте можно создавать различные импульсные последовательности под разные задачи. Импульсная спектроскопия активно используется в различных областях биологии и материаловедения для определения расстояния в 1,5–8 нм между спиновыми метками или встречающимися в природе парамагнитными спиновыми центрами путем измерения межспинового дипольного взаимодействия. Это дает ценную информацию о структуре и конформационных изменениях крупных биомолекул [10]. Наиболее популярные импульсные методы, например PELDOR (pulsed electron double resonance), DQC (double quantum coherence), RIDME (relaxation induced dipolar modulation enhancement), SIFTER (single frequency technique for refocusing dipolar couplings), ESEEM (electron spin echo envelope modulation), основаны на измерении частот модуляции временного спада сигнала спинового эхо, где частота колебаний может быть связана с расстоянием между взаимодействующими спинами, а иногда и с ориентацией радиус вектора, связывающего спины, относительно внешнего магнитного поля.

Так как спектр замороженного раствора представляет собой взвешенную сумму вкладов всех возможных ориентаций молекул, каждая его точка соответствует ансамблю молекул с определенной ориентацией, а значит, может иметь свою частоту модуляции. Таким образом, проведение экспериментов в разных точках спектра позволяет определять ориентационные зависимости магнитных взаимодействий в образце.

Данные методы приемлемо работают лишь до тех пор, пока полоса возбуждения прямоугольных импульсов, используемых в экспериментах, превышает ширину спектра исследуемой системы. При изучении систем с относительно широкими спектрами, из-за аппаратных ограничений не всегда удастся удовлетворить этому условию, например, нитроксильные радикалы, которые наиболее часто используются в качестве спиновых меток, в X-диапазоне, обладают шириной спектра порядка 300 МГц, тогда как типичная экспериментально достижимая полоса возбуждения прямоугольных импульсов составляет порядка 50 МГц. Это приводит к снижению чувствительности и малым амплитудам модуляции.

Один из возможных способов увеличения полосы возбуждения – использование амплитудной и/или фазовой модуляции импульсов. Одним из широко распространенных применений фазовой и амплитудной модуляции является концепция адиабатических импульсов [11]. Адиабатические импульсы используются в ЯМР с 80-х годов, однако в ЭПР они стали доступны лишь с появлением достаточно быстрого AWG (arbitrary waveform generator) способного генерировать сигналы с частотами порядка ~100 МГц. Первая работа, в которой описывалось применения адиабатических импульсов в ЭПР, опубликована в 2013 году [12]. В ней было продемонстрировано, что адиабатические широкополосные импульсы могут возбуждать спины в диапазоне частот в несколько сотен мегагерц, что может повышать чувствительность измерений в ряде экспериментов. Также в ней

обсуждается учет отклика резонатора, который может сильно ограничить полосу возбуждения.

В статье [13] было показано, как можно учесть отклик резонатора. Это позволяет импульсам обеспечивать почти равномерную полосу возбуждения в диапазоне в несколько сотен мегагерц, то есть позволяет регистрировать спектры соответствующей возбуждению ширины в частотной области с помощью преобразования Фурье. В отличие от прямоугольных импульсов адиабатические импульсы создают нелинейную фазовую дисперсию для нерезонансных спинов, что затрудняет рефокусировку и, как следствие, создание спинового эха. В работе [13] для решения фазовой проблемы была использована схема Бёхлена–Боденхаузена в которой нелинейная фазовая дисперсия, создаваемая широкополосным 90° импульсом, компенсируется последующим широкополосным 180° импульсом. В данной схеме длительность 90° импульса вдвое больше длительности 180° , за счет чего и достигается желаемый эффект. В работах [14,15] описано применение последовательности Бёхлена–Боденхаузена для увеличения чувствительности методов PELDOR и SIFTER. Однако в этой же работе обсуждаются и некоторые неудобства использования данной последовательности. Они связаны с тем, что сигналы от разных компонент спектра образца к моменту регистрации эволюционируют разное время. Во-первых, это приводит к тому, что форма получаемого спектра искажается из-за поперечной релаксации. Во-вторых, как уже говорилось ранее, на спад сигнала может накладываться модуляция, несущая информацию о взаимодействии различных спинов в системе, но при использовании данной последовательности, из-за разных времен эволюции модуляция сигнала от каждой компоненты спектра регистрируется с разной фазой. В работах [14,15] это воспринимается как нежелательное обстоятельство, и с ним борются стандартным приемом - усреднением сигнала по периоду модуляции. В работе [16] продемонстрирована возможность применения

адиабатических импульсов как для измерения времен T_2 релаксации всего спектра образца, так и для извлечения частот модуляции огибающей спада сигнала электронного спинового эха в эксперименте ESEEM. В этой работе также проявляются неудобства, связанные с разными временами эволюции различных компонент сигнала в схеме Бёхлена-Боденхаузена. Таким образом, анализ литературы показывает, что существуют эксперименты, в которых недостатки данной схемы оказываются существенными и создают трудности при проведении эксперимента. В связи с этим, в представленной работе изучается возможность применения альтернативной схемы проведения экспериментов с применением импульсов одинаковой длительности. Одинаковая длительность импульсов обеспечивает равное время эволюции для всех компонент сигнала, что лишает данный подход недостатков схемы Бёхлена-Боденхаузена. Взамен, использование широкополосных импульсов одинаковой длительности дополнительно требует проведение фазовой коррекции до второго порядка включительно при обработке зарегистрированного сигнала [17].

3. Экспериментальная часть

3.1. Объекты исследования

В данной работе в качестве исследуемых образцов были взяты представители нового семейства частично дейтерированных нитроксильных радикалов. Их структурные формулы приведены на рисунке (Рис 1). Данный тип веществ широко используется в ЭПР спектроскопии в качестве спиновых меток и зондов. В молекулах этих веществ неспаренный электрон вступает в сверхтонкое взаимодействие с магнитным ядром азота, что на спектрах ЭПР раствора проявляется как три резонансных пика. На параметры этого взаимодействия влияет подвижность молекул радикала, ее структура и окружение, что можно увидеть на ЭПР спектре.

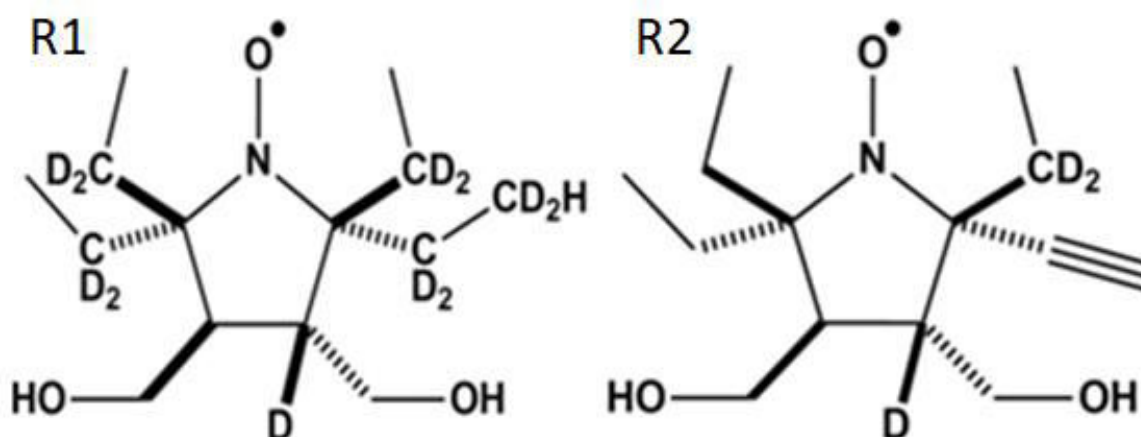


Рис 1. Два представителя нового семейства нитроксильных радикалов, на которых проводились эксперименты. Далее в тексте радикалы условно обозначены как R1 и R2.

3.2. Подготовка образцов

Навеска порошка исследуемого радикала растворялись в смеси вода-глицерин 50/50 до концентрации 10^{-5} М, после чего с помощью шприца раствор заливался в заранее приготовленную кварцевую ампулу с внешним диаметром 2,8 мм. Раствор в ампулу заливался в небольшом количестве, так, чтобы высота столба жидкости не превышала 3 мм. Это делалось для того чтобы в будущих экспериментах минимизировать влияние неоднородности магнитного поля B_1 в резонаторе на получаемые спектры. Далее ампулы с образцами были дегазированы. Это необходимо для того чтобы удалить из ампулы атмосферный воздух, содержащий парамагнитный кислород. Ампула с образцом замораживалась в жидком азоте, после чего в ней создавался вакуум $\sim 10^{-2}$ торр, затем в ампулу подкачивался аргон, а образец размораживался, данная процедура повторялась три раза. После этого ампула запаивалась, и образец можно было помещать в ЭПР спектрометр.

3.3. Спектрометр

Измерения проводились на импульсном ЭПР спектрометре X-диапазона (Микран, Россия) с возможностью генерации импульсов сверхвысокой частоты (СВЧ) произвольной формы [16]. Данный прибор оснащен гелиевым криостатом (Cryotade, Россия) и позволяет проводить эксперименты в диапазоне температур от 4 до 300 К. Спектрометр состоит из основных функциональных частей: системы генерации и усиления СВЧ импульсов, электромагнита, задающего постоянное магнитное поле в образце, СВЧ резонатора, в который помещается образец, и системы детекции. Для генерации импульсов необходимой мощности в данном спектрометре используется твердотельный усилитель (Микран, Россия) на 300 Вт. Данная характеристика крайне важна, так как для обеспечения инверсии широкополосные импульсы должны быть достаточно мощными. Из-за того, что для спектрометра X-диапазона характерные резонансные частоты находятся в пределах 8-12 ГГц, а используемая AWG плата Spectrum M4i.6631-x8 (Spectrum, Германия) генерирует импульсы произвольной формы лишь в диапазоне 0-400 МГц, для генерации используется приведенная на рисунке (Рис 2) схема. В смеситель подается сигнал на опорной частоте $\omega_{LO} \sim 9700$ МГц и два сигнала от AWG платы на частотах ω_{avg} от 0 до 400 МГц с разницей фаз в 90° . На выходе получается сигнал суммарной частотой $\omega_{LO} + \omega_{avg}$.

В качестве резонатора использовалась сапфировая вставка цилиндрической формы, с отверстием внутренним диаметром 3 мм, аналогичная Bruker MD3 коммерческому резонатору фирмы Bruker (Германия). В данном спектрометре резонатор участвует как при

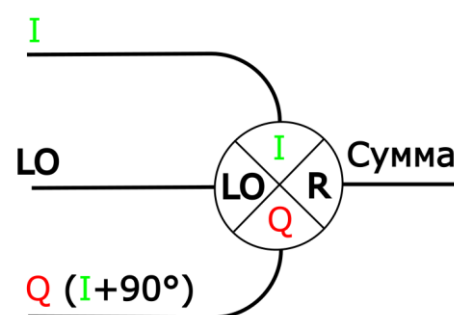


Рис 2. Упрощенная схема СВЧ смесителя.

возбуждении поля B_1 , так и при детекции спинового эхо, что в дальнейшем сыграло важную роль при трактовке полученных результатов.

3.4. Параметры широкополосных импульсов

Форма широкополосного импульса приведена на рисунке (Рис 3).

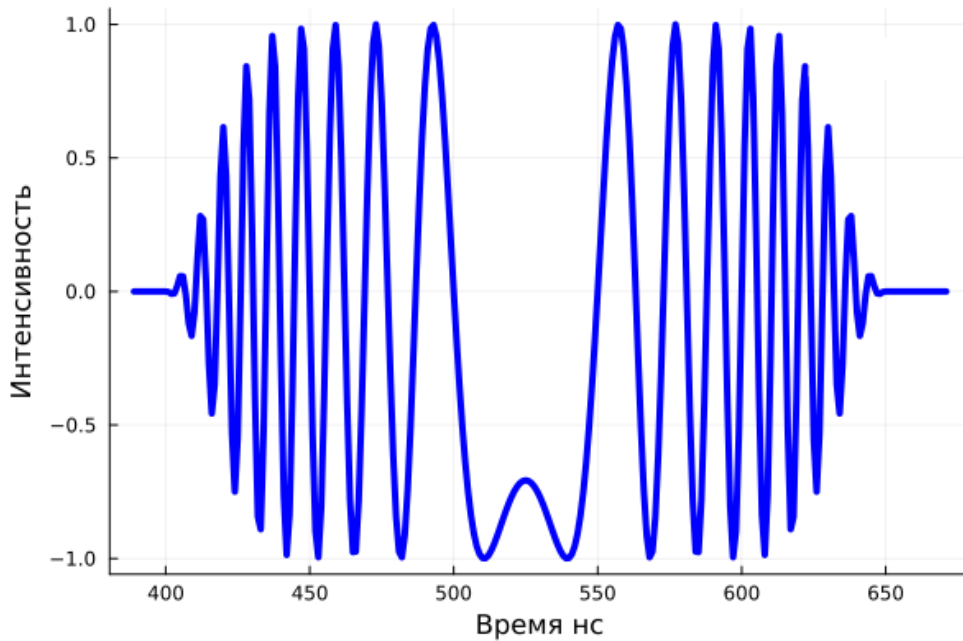


Рис 3. Характерный вид широкополосного импульса.

В экспериментах использовались импульсы длительностью 250 нс с разверткой частоты 300 МГц. Развертка частоты подбиралась так, чтобы обеспечивать инверсию намагниченности в диапазоне частот порядка 250 МГц, а длительность подбиралась таким образом, чтобы выполнялось условие адиабатичности импульсов [19].

Амплитудная функция импульса задается выражением [14]:

$$A_{wurst}(t) = A_{max}(1 - |\sin(\beta t)|^n)$$

Где A_{max} и n – задаваемые параметры, β – обратная длительность импульса.

3.5. Обработка экспериментальных данных

В ходе экспериментов, после подачи на исследуемый образец последовательностей широкополосных СВЧ импульсов, регистрировался сигнал спинового эха. Особенность применяемых последовательностей импульсов с одинаковой длительностью заключается в том, что для определения формы всего спектра от зарегистрированного сигнала необходимо взять преобразование Фурье. Для этого была написана программа на языке Julia [20]. В эксперименте данные регистрировались с двух каналов квадратурного детектора спектрометра. Полученный сигнал, для улучшения показателя сигнал-шум, умножался на оконную функцию Гаусса, с шириной в два раза превышающей длительность сигнала эхо, после чего использовался алгоритм быстрого Фурье преобразования (FFT).

Ещё одна особенность методов с использованием широкополосных импульсов одинаковой длительности заключается в необходимости проводить фазовую коррекцию второго порядка. Для этого полученный сигнал домножается на комплексную экспоненту:

$$\text{Exp}(i(a + bt + ct^2))$$

Где a, b, c – коэффициенты нулевого, первого и второго порядка соответственно.

Для коэффициента второго порядка существует аналитическая формула, зависящая от параметров используемых импульсов [17], а вот коэффициенты первого и нулевого порядков зависят от параметров прибора и их необходимо, или находить вручную, добиваясь того чтобы сигнал в одном канале принимал характерную форму спектра исследуемого образца, а во втором он был как можно меньше, или использовать численные методы автоматического поиска. Так же при построении профиля резонатора и при определении времен релаксации в разных точках спектра радикалов,

использовались автоматические алгоритмы аппроксимации методом наименьших квадратов(LsqFit языка программирования Julia).

3.5.1. Обработка спектров исследуемых радикалов

При генерации спинового эха последовательностью широкополосных импульсов одинаковой длительности, спиновое эхо регистрировалось с двух каналов квадратурного детектора. Типичный пример сигнала эхо приведен на рисунке (Рис 4).

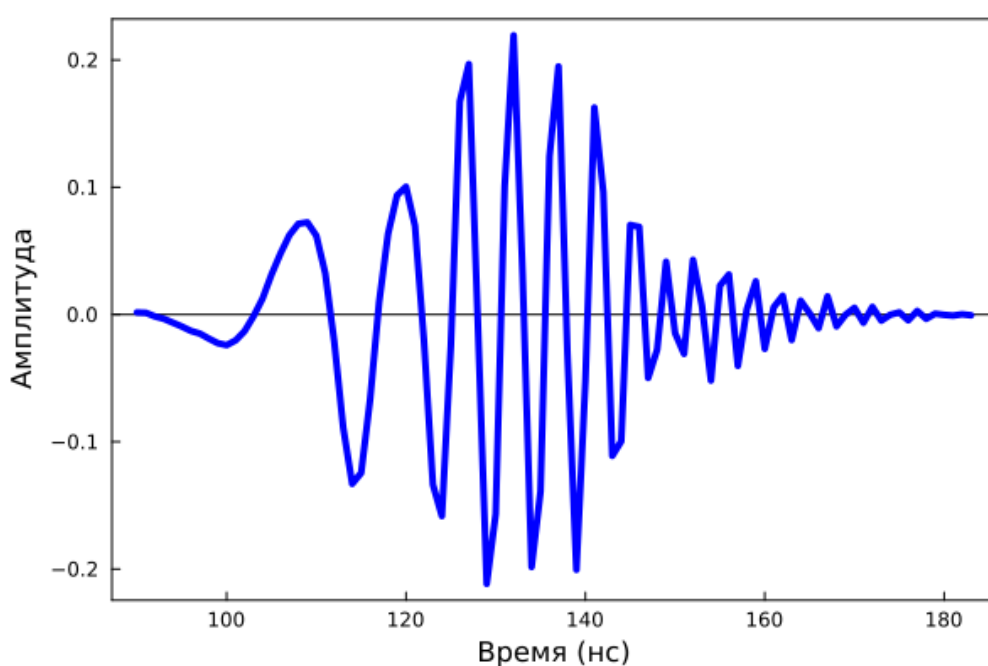


Рис 4. Характерный вид спинового эха от двухимпульсной последовательности широкополосных импульсов.

Видно, что оно сильно промодулировано. Для того чтобы из него извлечь форму спектра радикала необходимо сделать преобразование Фурье и провести фазовую коррекцию до второго порядка включительно.

3.5.2. Обработка данных при измерении времени T_2 релаксации

В данном эксперименте подается последовательность 90° и 180° импульсов и регистрируется сигнал спинового эха, после чего от него

берется Фурье преобразование и проводится фазовая коррекция до второго порядка включительно. В результате получается спектр исследуемого радикала. Схема эксперимента представлена на рисунке (Рис 5).

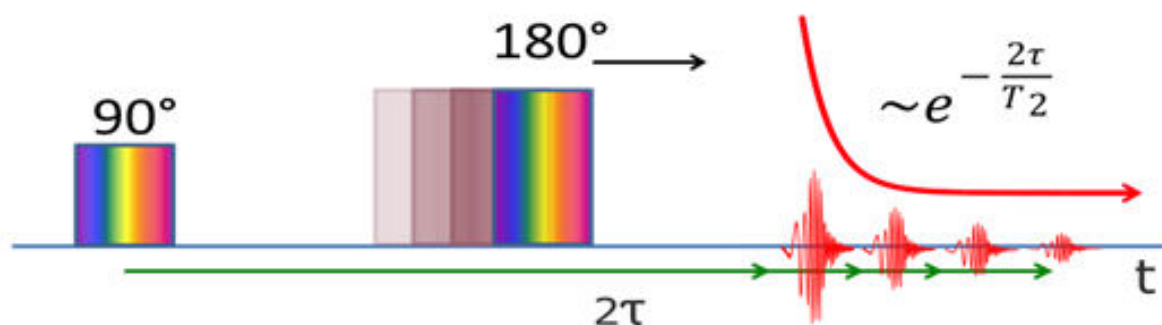


Рис 5. Схема эксперимента по измерению времени T_2 релаксации с использованием широкополосных импульсов. Импульсы схематично изображены прямоугольниками, изменение частоты в широкополосных импульсах обозначено изменением цвета.

τ - интервал между импульсами.

Требуется провести серию экспериментов, увеличивая промежуток времени между импульсами. Затем спад сигнала в каждой точке спектра необходимо аппроксимировать экспонентой методом наименьших квадратов и извлечь параметр в ее показателе. Таким образом каждой точке спектра будет соответствовать свое время T_2 релаксации.

3.5.3. Обработка данных ориентационной зависимости ESEEM

В трехимпульсном эксперименте ESEEM подается последовательность трех 90° импульсов, и регистрируется сигнал стимулированного эха. В данном случае на экспоненциальный спад сигнала накладываются модуляции, вызванные анизотропным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами в молекуле. Схема эксперимента приведена на рисунке (Рис 6).

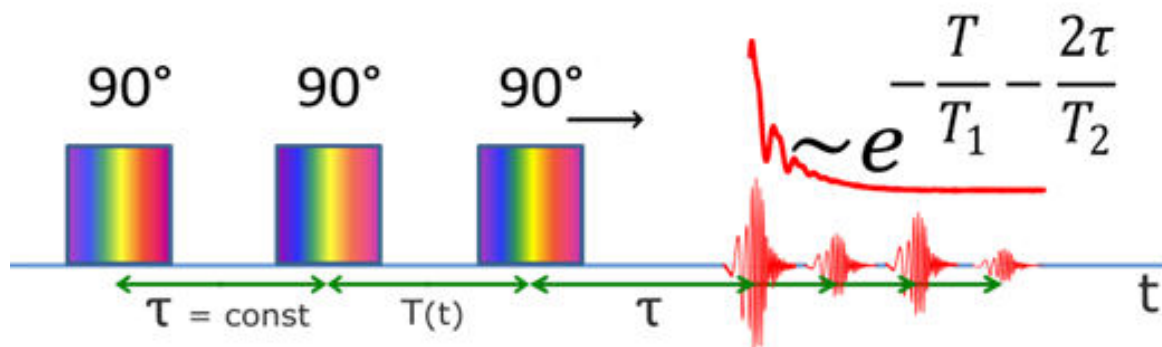


Рис 6 Схема трехимпульсного эксперимента ESEEM.

Целью эксперимента является извлечение частот этих самых модуляций в каждой точке спектра, что и дает ориентационную зависимость. Для этого проводится серия экспериментов с увеличением интервала между последними двумя импульсами и регистрируется спад сигнала стимулированного эха. Затем из сигнала вычитается базовая линия и в каждой точке спектра берется преобразование Фурье. Положение пика определяет ядерную частоту, которая несет информацию о расположении и ориентациях магнитных ядер в молекуле и ее окружении.

4. Результаты

4.1. Корректировка амплитуды широкополосных импульсов

Первая поставленная задача заключалась в том, чтобы провести амплитудную коррекцию импульсов с учетом частотной характеристики резонатора. Дело в том, что для всего исследования принципиальную роль играет как форма, так и амплитуда используемых широкополосных СВЧ импульсов. Именно определенной формой импульсов и обеспечивается желаемый поворот намагниченности в образце на заданный угол. В реальном эксперименте образец помещен в СВЧ резонатор, и импульсы возбуждают электромагнитные колебания именно в нем. Резонатор имеет свою амплитудно-частотную характеристику, то есть колебания на разных

частотах в нем возбуждаются с разной амплитудой. Так как используемые импульсы содержат целый диапазон частот, то качественно влияние резонатора проявляется как искажение амплитуды подаваемых на него импульсов.

В данной работе рассматривается способ коррекции влияния резонатора [14]. Необходимо изначально исказить амплитуду импульса таким образом, чтобы резонатор приводил импульс к желанной форме. Для определения профиля резонатора при разных частотах прямоугольных импульсов проводится серия стандартных трехимпульсных экспериментов по измерению частот нутаций намагниченности в образце (Рис 7).

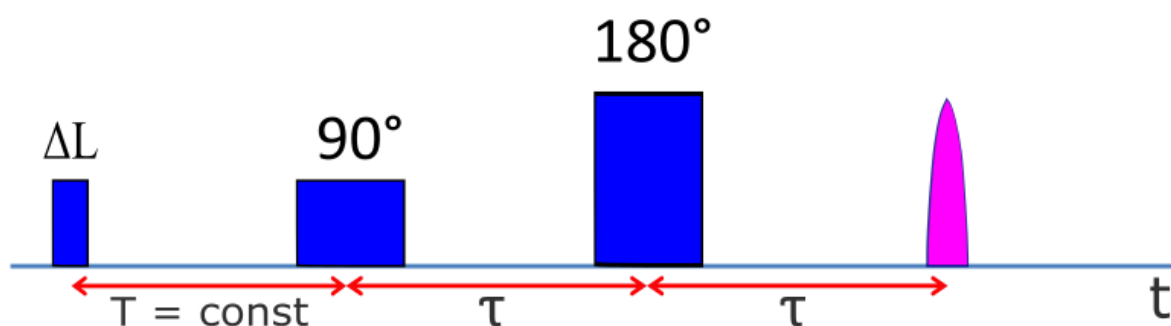


Рис 7. Схема эксперимента по измерению частот нутаций в резонаторе. $T = 250$ нс, $\tau = 300$ нс. Длительности второго и третьего импульсов = 80 нс. амплитуда третьего импульса вдвое больше второго. Частота повторения последовательности 700 Гц.

Второй и третий импульсы – детектирующие, они генерируют спиновое эхо. Длительность первого увеличивалась на 2 нс в каждом следующем эксперименте серии с 10 до 90 нс.

Идея эксперимента проста, интенсивность сигнала спинового эха пропорциональна начальной проекции намагниченности на направление поля B_1 в образце. Первый импульс поворачивает намагниченность на угол пропорциональный произведению амплитуды поля, возбуждаемого импульсом в резонаторе, и длительности импульса. Таким образом,

последовательно изменяя длительность первого импульса, можно определить амплитуды поля B_1 на разных частотах в резонаторе.

Данная серия экспериментов проводилась на образце R1 при температуре 80 К в диапазоне частот 9550 – 9850 МГц. В результате был получен результат, приведенный на рисунке (Рис 8).

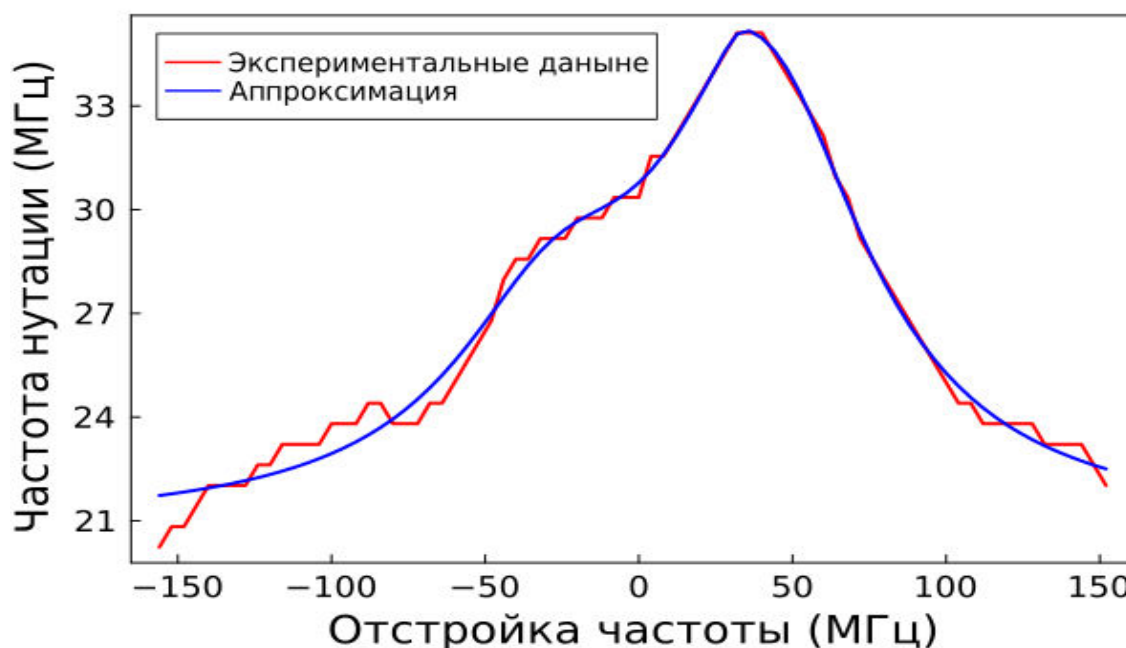


Рис 8. Частотный профиль резонатора с сапфировой вставкой аналогичной Bruker MD3.

Нулю по оси x соответствует частота 9700 МГц. Красным обозначены экспериментальные данные, синим результат аппроксимации тремя функциями Лоренца.

Для проведения коррекции полученные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов тремя функциями Лоренца, после чего полученная кривая нормировалась на единицу. В данном случае, вид самой аппроксимационной функции была не так важен, так как целью было получить кривую повторяющую форму экспериментальных данных. Таким образом, была определена зависимость поля B_1 в резонаторе от частоты. Тогда, для того чтобы скомпенсировать влияние резонатора, достаточно заранее поделить амплитуду импульса произвольной формы на эту функцию.

4.2. Измерение степени инверсии

Второй задачей было предложить подходы к экспериментальному определению степени инверсии намагниченности на разных частотах для 90° и 180° –градусных широкополосных импульсов с линейной разверткой частоты. Перед использованием широкополосных импульсов необходимо было определить, как в действительности они поворачивают намагниченность в образце, и сработала ли амплитудная коррекция.

Для этого, была предложена следующая схема измерений. При температуре 80 К, для образца R1 в каждой точке из диапазона частот 9550 – 9850 МГц проводилось по два эксперимента с импульсными последовательностями указанными на рисунке (Рис 9а).

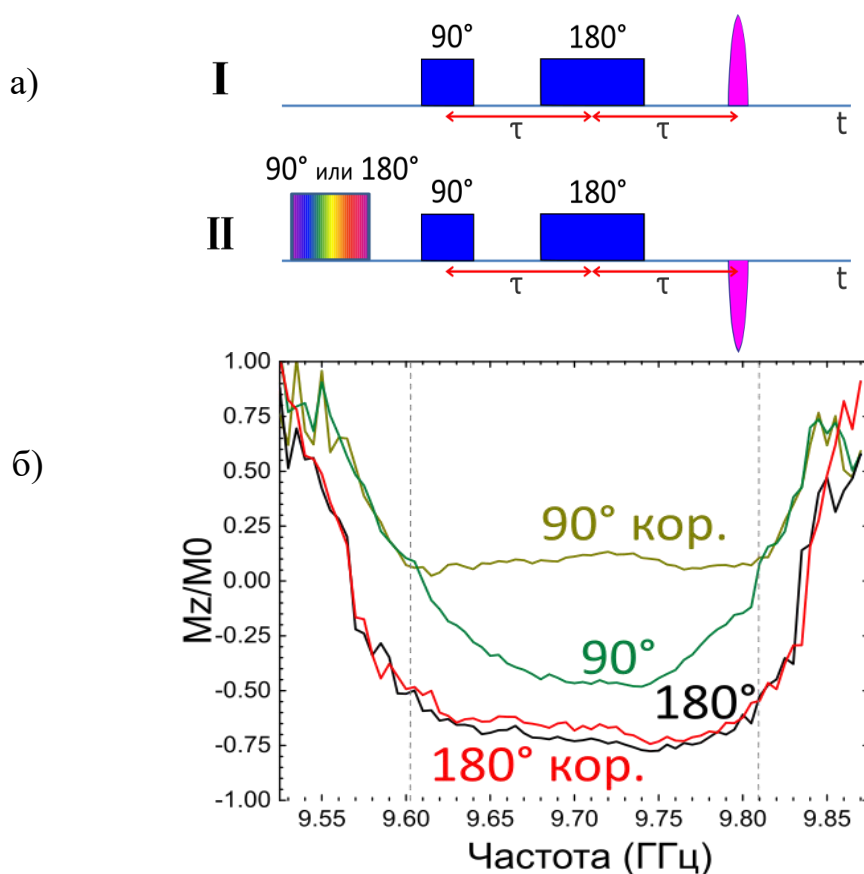


Рис 9. а) Экспериментальные последовательности для измерения степени инверсии широкополосных импульсов. Импульсы схематично изображены прямоугольниками, изменение частоты в широкополосном импульсе обозначено изменением цвета. τ - интервал между серединами импульсов = 300 нс. Длительность первого импульса 250 нс, второго 50 нс, третьего 100 нс. Частота повторения последовательности 700 Гц. б) Степени инверсии 90° и 180° импульсов с амплитудной коррекцией и без коррекции. Черным обозначена инверсия 180° импульса без коррекции, красным 180° с коррекцией, зеленым 90° без коррекции, желтым 90° с коррекцией. Вертикальными штрихованными линиями обозначен частотный диапазон приемлемого поворота на требуемый угол.

Магнитное поле в каждом эксперименте всегда устанавливалось таким образом, чтобы максимум спектра образца приходился на выбранную частоту. В первом эксперименте использовалась стандартная последовательность прямоугольных импульсов для получения спинового эха. Во втором перед этой же последовательностью подавался широкополосный импульс с разверткой частоты 300 МГц, причем в каждом эксперименте, его центральная частота соответствовала точке максимума профиля резонатора. В каждом из двух экспериментов интегрировался сигнал спинового эха в узком диапазоне порядка 15 нс, что составляло 90% от высоты эха. Так как

амплитуда эха пропорциональна начальной намагниченности в образце, то отношение второго и первого сигналов дает угол поворота спинов при воздействии широкополосного импульса [21].

В ходе выполнения работы данную схему измерений удалось автоматизировать, так при шаге в 5 МГц и интервале 300 МГц эксперимент занимает порядка 5 мин, полученные данные приведены на рисунке (Рис 9б).

На этом рисунке приведены 4 кривые, полученные с использованием широкополосных импульсов 90° и 180° с коррекцией и без. Единица соответствует начальной намагниченности, ноль повороту на 90° градусов, а минус единица повороту на 180° . Из полученных данных можно сделать два вывода. Во-первых, амплитудная коррекция не повлияла на импульс 180° , и это ожидаемый результат, он объясняется теорией и связан со свойствами широкополосных импульсов [22]. Во-вторых, после коррекции, импульс 90° приемлемо поворачивает намагниченность в образце, поскольку на уровне нуля (Рис. 9б) образовалось “плато” соответствующее инверсии на 90° . Аналогичный импульс без коррекции значительно “перекручивал” намагниченность в диапазоне от 9600 до 9800 МГц.

4.3. Сравнение эходетектированного спектра и спектра, зарегистрированного импульсами с разверткой частоты

После экспериментального подтверждения корректной работы широкополосных импульсов, настала пора рассмотреть их применимость в реальных экспериментах. Для начала, стоило сравнить спектры одного и того же радикала полученные с помощью последовательностей широкополосных и прямоугольных импульсов. Для регистрации спектра с помощью прямоугольных импульсов необходимо проводить серию измерений, каждый раз меняя магнитное поле. Тогда как, используя широкополосные импульсы достаточно провести всего один эксперимент,

что может на 1-2 порядка сократить время эксперимента. Так измерение спектра прямоугольными импульсами заняло около 3 минут, тогда как эксперимент с широкополосными импульсами занял несколько секунд. Схемы проведенных экспериментов приведены на рисунке (Рис 10).

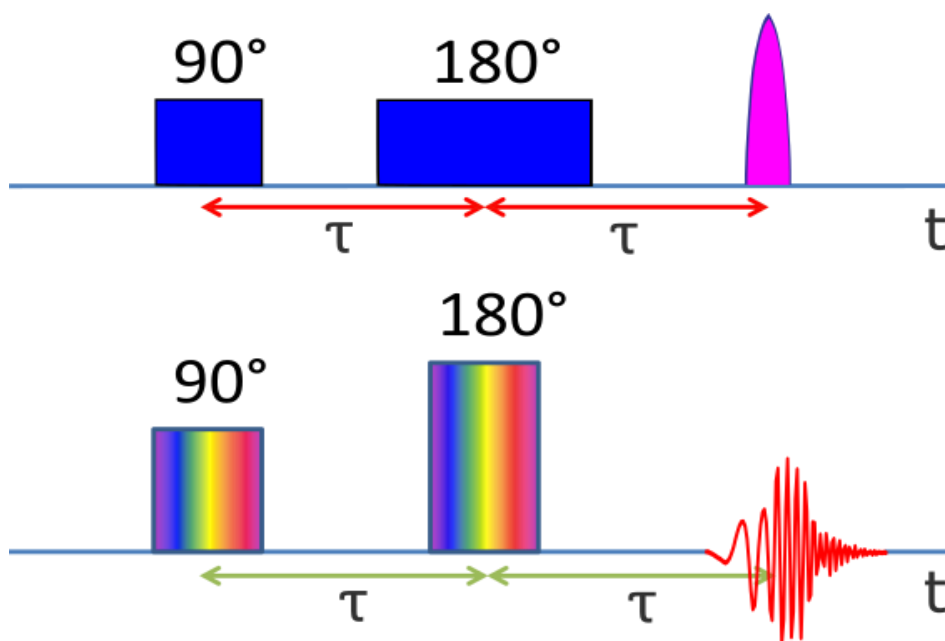


Рис 10. Два варианта схемы эксперимента по определению спектра ЭПР радикала R1 с использованием прямоугольных импульсов и широкополосных. Импульсы изображены прямоугольниками, изменение частоты в широкополосных импульсах обозначено изменением цвета.

Эксперимент проводился на образце R1 при температуре 80 К. Полученные данные приведены на рисунке (Рис 11).

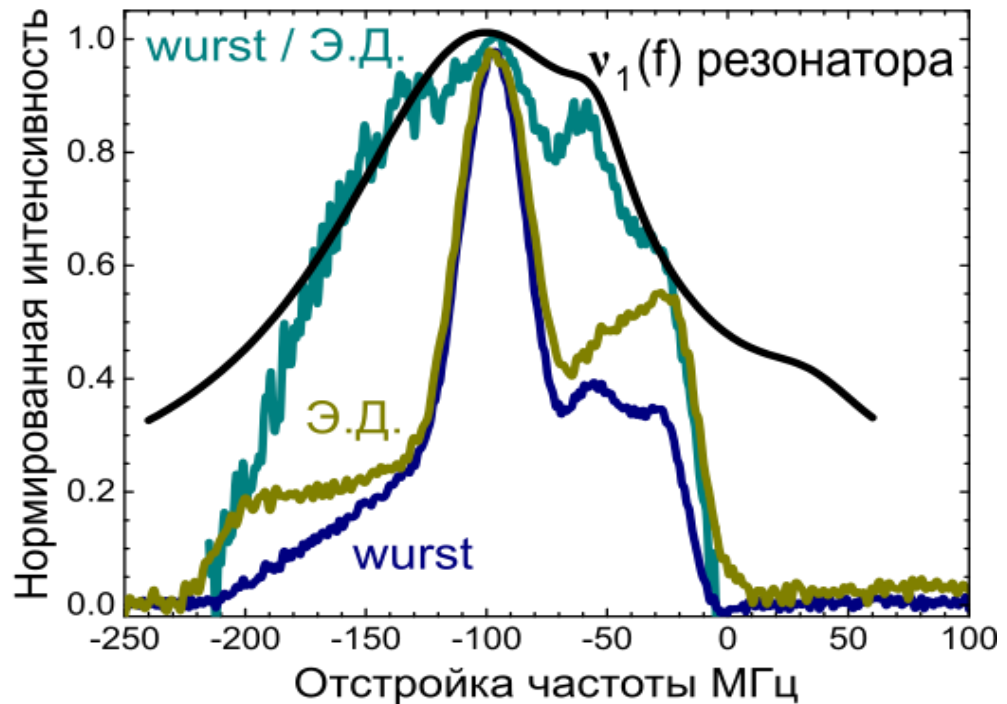


Рис 11. Сравнение спектров полученных стандартным методом эходетектирования (прямоугольные импульсы 50 и 100 нс) и с использованием широкополосных импульсов (300 МГц, 250 нс). Частота повторения последовательности 700 Гц. τ – интервал между серединами импульсов = 384 нс. Синим обозначен спектр полученный с помощью широкополосных импульсов, желтым полученный с помощью эходетектирования, серым их отношение и черным профиль резонатора.

Видно, что зарегистрированные спектры отличаются в крайних областях диапазона частот. Это можно объяснить тем, что резонатор вносит свой вклад дважды: при возбуждении колебаний, и при детекции сигнала эха. Первый вклад нам удалось скомпенсировать с помощью коррекции, а вот второй таким способом не устраняется. Теоретически, чтобы избавиться от этого, можно еще раз поделить сигнал на профиль резонатора. Но минус такого способа заключается в том, что если профиль экспериментальный, то после деления, на краях спектра значительно понижается отношение сигнал/шум.

4.4. Определение времени T_2 релаксации

Следующий эксперимент, в котором использование последовательности широкополосных импульсов одинаковой длительности могло бы принести преимущества – это измерение времен релаксации радикалов с достаточно широкими спектрами (> 100 МГц). Схемы двух вариантов проведения эксперимента представлены на рисунке (Рис 12).

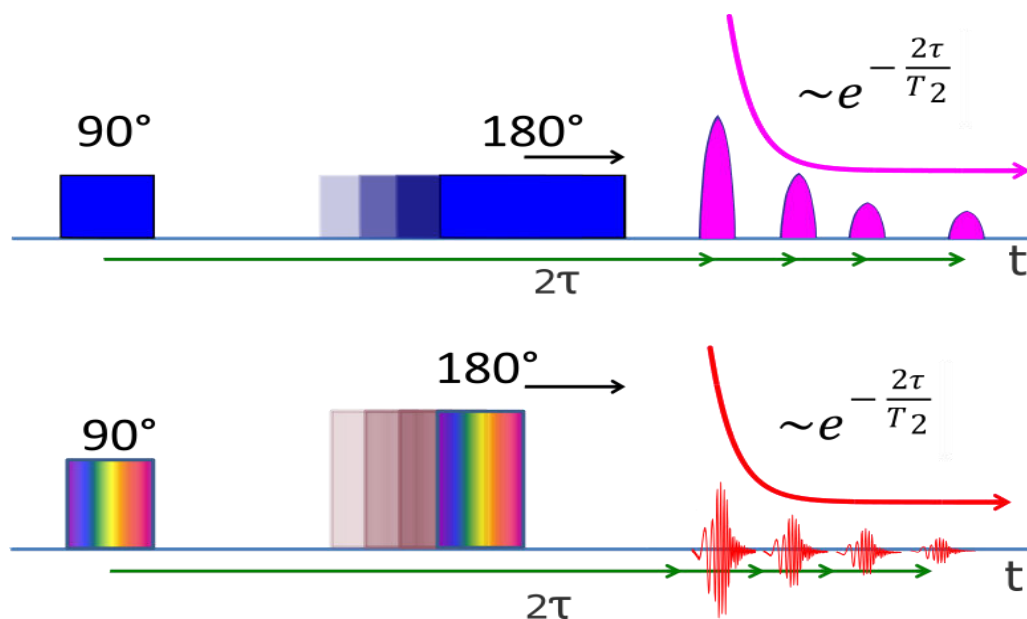


Рис 12. Два варианта схемы эксперимента по измерению времени T_2 релаксации с использованием прямоугольных импульсов (длительностью 50 и 100 нс) и широкополосных (длительностью 250 нс, с разверткой 300 МГц). Частота повторения последовательности 700 Гц. Импульсы изображены прямоугольниками, изменение частоты в широкополосных импульсах обозначено изменением цвета. τ изменялся от 400 до 15420 нс с шагом в 20 нс.

Эксперимент проводился при двух температурах 130 и 170 К, с использованием радикала R1. Суть эксперимента в следующем, если подать стандартную последовательность для получения спинового эхо и начать увеличивать промежуток времени между импульсами то амплитуда сигнала эхо начнет убывать пропорционально экспоненте. Параметр экспоненты T_2 и является временем релаксации, которое позволяет судить о различных свойствах системы. Проблема в том, что в каждой точке широкого спектра радикалы могут иметь разное время релаксации, и при измерении T_2 во всех

точках спектра стандартным методом с использованием прямоугольных импульсов нужно проводить по серии измерений в каждой точке спектра. Замена импульсов на широкополосные позволяет возбуждать сразу весь спектр. Это означает, что для измерения времен релаксации достаточно провести всего одну серию измерений, что позволяет на 1-2 порядка сократить время эксперимента.

В ходе одного эксперимента с помощью широкополосных импульсов измерялся спектр радикала. В каждом последующем эксперименте серии увеличивался интервал времени между импульсами с шагом 20 нс, в результате чего, в каждой точке спектра наблюдался промодулированный экспоненциальный спад сигнала. Один из временных срезов приведен на рисунке (Рис 13)

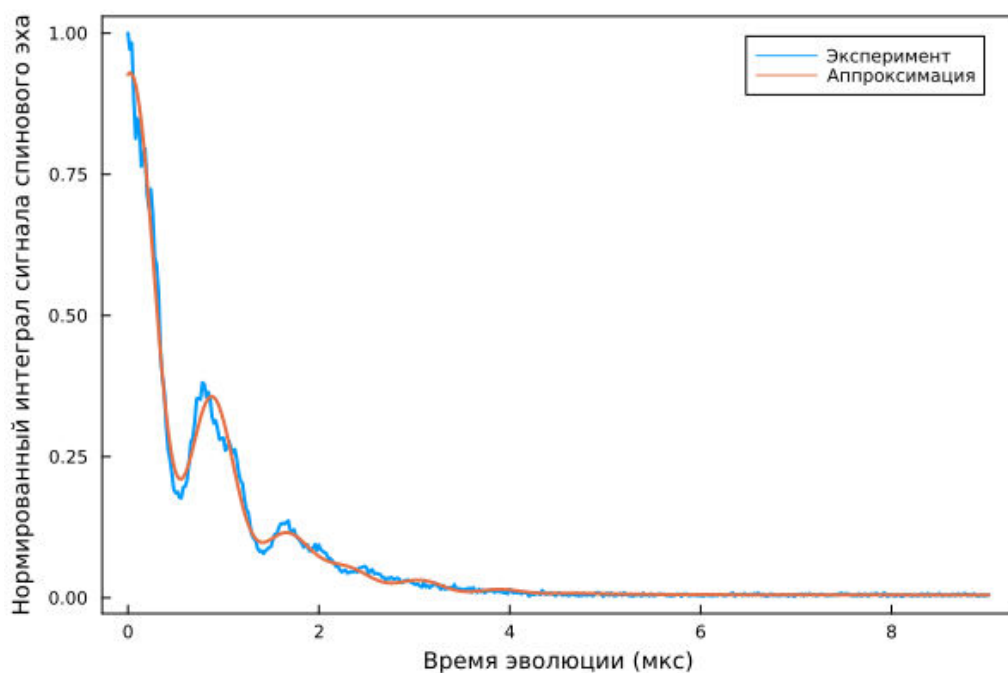


Рис 13. Промодулированный спад сигнала спинового эха при температуре 130K.

Экспериментальные данные аппроксимировались функцией:

$$I = I_0 \cdot \exp(t/T_2) \cdot (\cos(w_1 \cdot t) + \cos(w_2 \cdot t + \phi)) + C$$
 , после чего из нее извлекался

параметр T_2 . Таким образом, были получены времена релаксации для всего спектра нитроксильного радикала R1 при двух температурах 130 и 170 К.

На рисунке (Рис 14) приведены полученные результаты. Видно, что при повышении температуры, происходит неравномерное уменьшение времен релаксации разных частей спектра. Это проявление эффекта малоугловых колебаний молекул радикала в неупорядоченной среде – так называемых либраций [23]. При температуре 170 К и поле $B_0 = 3534$ Гс, на частоте 9700 МГц соответствующей максимуму спектра, время релаксации составило 1380 нс, а на частоте 9767 МГц – 1170 нс. Разность обратных этим величин является скоростью анизотропной релаксации для исследуемого образца, она составила $1,30 \cdot 10^2$ КГц. Из данного параметра можно извлечь информацию о подвижности молекул нитроксильного радикала и структуре окружающей его матрицы.

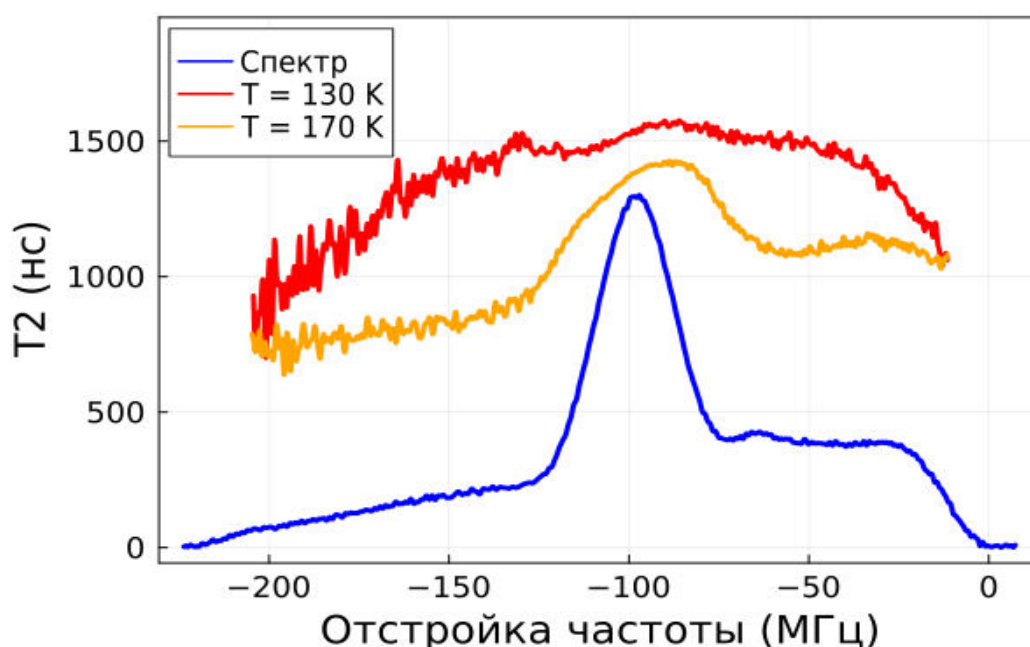


Рис 14. Карты времени T_2 релаксации нитроксильного радикала R1, полученные при двух различных температурах 130 и 170 К. Синим обозначен спектр нитроксильного радикала, красным и желтым времена релаксации при 130 и 170 К, соответственно.

Для многих радикалов для определения параметра либраций достаточно измерить T_2 лишь в двух точках спектра, однако существуют более сложные системы где необходимо измерять T_2 во всем спектре [23]. Так как параметр либрации позволяет судить о подвижности молекул радикала [24], которая очевидно зависит от структуры самих молекул, то можно сформулировать идею исследования, в котором сравниваются подвижности радикалов с разными заместителями. В таком исследовании необходимо проводить множество экспериментов по измерению T_2 для разных образцов при разных температурах, поэтому остро встает вопрос о времени необходимом на один эксперимент. Применение последовательностей широкополосных импульсов позволяет значительно сократить время эксперимента.

4.5. Ориентационная зависимость сигнала ESEEM

Еще один благоприятный для использования широкополосных импульсов эксперимент связан с определением ориентационных зависимостей сигнала ESEEM, который определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием электрона с магнитными ядрами в радикале. Две разновидности схемы эксперимента представлены на рисунке (Рис 15).

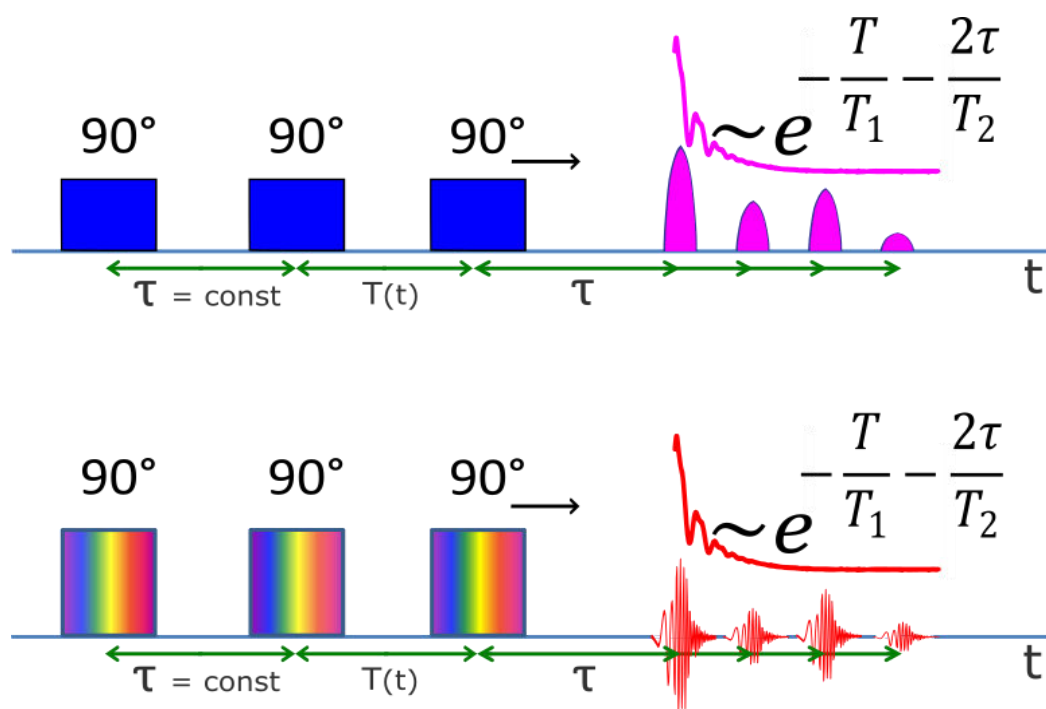


Рис 15. Два варианта схемы эксперимента ESEEM с использованием прямоугольных импульсов (длительностью 12 нс) и широкополосных (длительностью 126 нс, с разверткой 300 МГц). Импульсы изображены прямоугольниками, изменение частоты в широкополосных импульсах обозначено изменением цвета. $\tau = 208$ нс, T изменяется от 186 до 12186 нс с шагом в 12 нс.

В трехимпульсной вариации метода ESEEM, на образец подается последовательность трех 90° градусных импульсов, в результате чего возникает стимулированное спиновое эхо. При увеличении промежутка времени между последними двумя импульсами амплитуда сигнала эхо убывает экспоненциально также как в эксперименте по измерению T_2 . Однако, в данном случае релаксация происходит с другим параметром T_1 и на амплитуду сигнала накладывается модуляция вызванная дипольным взаимодействием электрона с магнитными ядрами.

Для эксперимента был взят селективно дейтерированный образец R2. Результаты проведенного эксперимента приведены на рисунке (Рис 16). Видно, что срезы графика ESEEM вдоль оси ядерных частот имеют разную форму, в разных точках спектра ЭПР радикала, в соответствии с ориентацией нитроксида в этой точке.

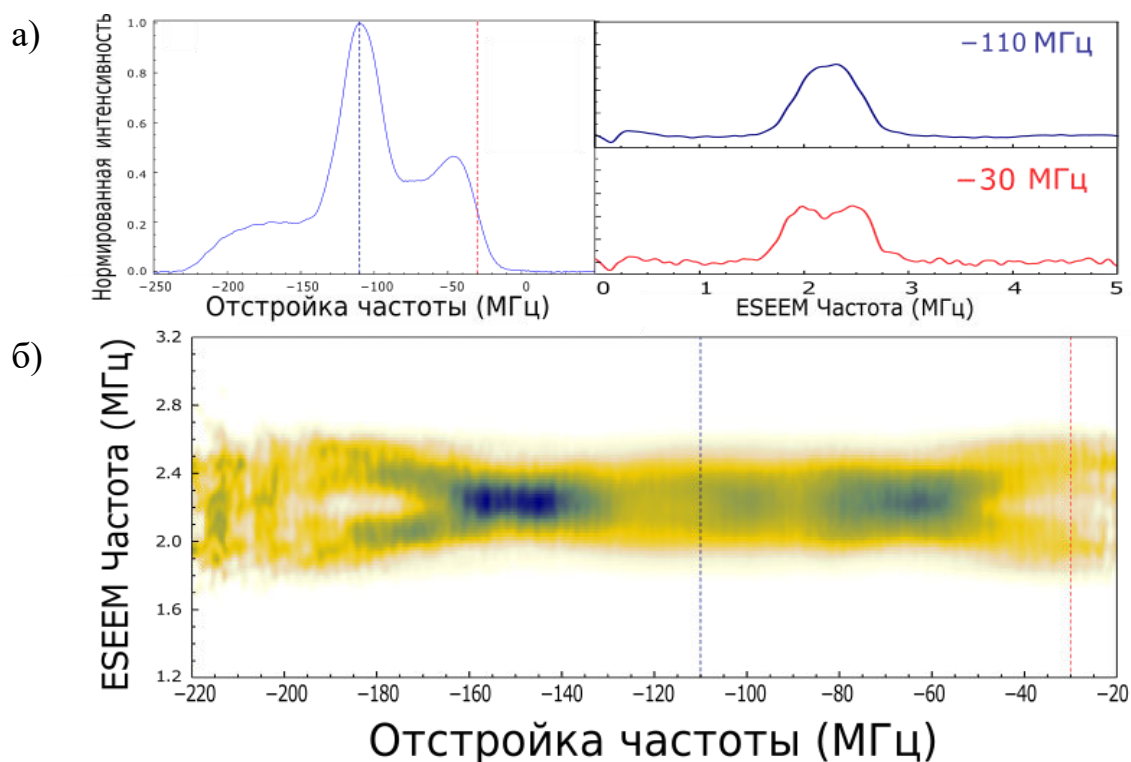


Рис 16 Широкополосные трехимпульсные спектры ESEEM с $\tau = 208$ нс, T изменяется от 186 до 12186 нс с шагом в 12 нс. Частота повторения последовательности 700 Гц. Результаты получены для селективно дейтерированного нитроксильного радикала R2 при 80 К. а) спектр радикала и два среза на частотах 9590 и 9670 МГц вдоль оси дейтериевых частот. б) 2D график ESEEM частотами.

Такое поведение наблюдается потому, что дейтроны имеют определенные ориентации относительно связи $>N-O$. Данный эксперимент позволяет восстановить по ориентационным зависимостям анизотропного сверхтонкого взаимодействия, ориентации дейтронов в молекуле, что дает возможность для определения структуры и конформации радикала. Здесь, также, замена прямоугольных импульсов на широкополосные дает выигрыш во времени на 1-2 порядка.

5. Выводы и результаты

В данной работе была продемонстрирована возможность практического применения широкополосных СВЧ импульсов одинаковой длительности с линейной разверткой по частоте в ряде экспериментов. Для этого была

предложена и проведена процедура амплитудной коррекции широкополосного импульса 90° с учетом частотного профиля резонатора.

Для подтверждения успешной коррекции была предложена схема эксперимента по измерению степени инверсии широкополосными импульсами 90° и 180° намагниченности в образце. Результаты эксперимента показали, что коррекция успешно сработала, и 90° импульс обеспечивал поворот намагниченности в образце в диапазоне частот от 9600 – 9800 МГц.

После проведения коррекции с помощью последовательности широкополосных импульсов был получен спектр одного из селективно дейтерированных радикалов, исследованных в дипломной работе. При сравнении его со спектром полученным методом эходетектирования было обнаружено, что они отличаются, причем их отношение напоминает форму профиля резонатора, что можно объяснить влиянием резонатора на сигнал при детекции.

Затем последовательности широкополосных импульсов были использованы для определения времени T_2 релаксации в каждой точке спектра радикала R1. Измерения были проведены в диапазоне температур от 80 до 170 К. Полученные данные демонстрируют влияние эффекта либраций на температурную зависимость T_2 релаксации. В результате была определена скорость анизотропной релаксации радикала, она составила $1,30 \cdot 10^2$ КГц.

Также был проведен трехимпульсный эксперимент ESEEM, из которого были определены ориентационные зависимости модуляции огибающей спада сигнала электронного спинового эха. Применение широкополосных импульсов позволило на порядок сократить время эксперимента. По полученным данным, в дальнейшем, можно определить расположение магнитных ядер в молекуле.

6.Список литературы

1. Jeschke G. The contribution of modern EPR to structural biology //Emerging Topics in Life Sciences. – 2018. – Т. 2. – №. 1. – С. 9-18.
2. Roessler M. M., Salvadori E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences //Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47. – №. 8. – С. 2534-2553.
3. Kawamori A., Yamauchi J., Ohta H. EPR in the 21st Century. – Elsevier, 2002.
4. EPR and ESE of CuS₄ complex in Cu(dmit)₂: g-Factor and hyperfine splitting correlation in tetrahedral Cu–sulfur complexes.
5. MacDonald A. H. Transition-metal g factor trends //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Т. 12. – №. 11. – С. 2579.
6. Tran V. A. et al. The solvent effect on spin exchange in long-chain nitroxide biradicals //Applied Magnetic Resonance. – 2007. – Т. 32. – С. 395-406.
7. McInnes E. J. L., Collison D. EPR interactions–coupled spins //EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods. – 2018. – С. 63.
8. Morra E. et al. Continuous Wave and Pulse EPR Characterization of Open-Shell Ti 3+ Ions Generated in Hybrid SiO₂–TiO₂ Monoliths //Topics in Catalysis. – 2018. – Т. 61. – С. 1485-1490.
9. Prisner T., Rohrer M., MacMillan F. Pulsed EPR spectroscopy: biological applications //Annual review of physical chemistry. – 2001. – Т. 52. – №. 1. – С. 279-313.
10. Meyer A. et al. Performance of PELDOR, RIDME, SIFTER, and DQC in measuring distances in trityl based bi-and triradicals: Exchange coupling, pseudosecular coupling and multi-spin effects //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Т. 20. – №. 20. – С. 13858-13869.
11. Boehlen J. M., Rey M., Bodenhausen G. Refocusing with chirped pulses for broadband excitation without phase dispersion //Journal of magnetic resonance. – 1989. – Т. 84. – №. ARTICLE. – С. 191-197.
12. Doll A. et al. Adiabatic and fast passage ultra-wideband inversion in pulsed EPR //Journal of magnetic resonance. – 2013. – Т. 230. – С. 27-39.
13. Doll A., Jeschke G. Fourier-transform electron spin resonance with bandwidth-compensated chirp pulses //Journal of magnetic resonance. – 2014. – Т. 246. – С. 18-26.

14. Schöps P. et al. Broadband spin echoes and broadband SIFTER in EPR //Journal of magnetic resonance. – 2015. – Т. 250. – С. 55-62.
15. Boehlen J. M., Rey M., Bodenhausen G. Refocusing with chirped pulses for broadband excitation without phase dispersion //Journal of magnetic resonance. – 1989. – Т. 84. – №. ARTICLE. – С. 191-197.
16. Bowman M. K., Maryasov A. G. The Direct Dimension in Pulse EPR //Applied Magnetic Resonance. – 2021. – Т. 52. – №. 8. – С. 1041-1062.
17. Gan Z., Hung I. Second-order phase correction of NMR spectra acquired using linear frequency-sweeps: Dedicated to Professor Xiuwen Han on the occasion of her 80th birthday //Magnetic Resonance Letters. – 2022. – Т. 2. – №. 1. – С. 1-8.
18. Isaev N. P. et al. A broadband pulse EPR spectrometer for high-throughput measurements in the X-band //Journal of Magnetic Resonance Open. – 2023. – Т. 14. – С. 100092.
19. Baum J., Tycko R., Pines A. Broadband and adiabatic inversion of a two-level system by phase-modulated pulses //Physical Review A. – 1985. – Т. 32. – №. 6. – С. 3435.
20. Bezanson J. et al. Julia: A fresh approach to numerical computing //SIAM review. – 2017. – Т. 59. – №. 1. – С. 65-98.
21. Tannús A., Garwood M. Adiabatic pulses //NMR in Biomedicine: An International Journal Devoted to the Development and Application of Magnetic Resonance In Vivo. – 1997. – Т. 10. – №. 8. – С. 423-434.
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic_MRI_Pulses
23. ГОЛЫШЕВА Е. А. МАЛОУГЛОВЫЕ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ.
24. Erilov, D.A.; Bartucci, R.; Guzzi, R.; Marsh, D.; Dzuba, S.A.; Sportelli, L. Echo-detected electron paramagnetic resonance spectra of spin-labeled lipids in membrane model systems. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 4501–4507.