

УДК 535.232.1

**РАЗРАБОТКА МЕР СТАНДАРТНОГО СПЕКТРА
ДЛЯ ЭПР-СПЕКТРОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ
МОНОКРИСТАЛЛА КВАРЦА МОРИОН**

М.Б. Кувыкина, Н.П. Троценко, А.С. Лесков

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

*kmb@vniiftri.ru,
npt@vniiftri.ru,
kafed@vniiftri.ru*

В работе представлены результаты разработки мер стандартного спектра для ЭПР-спектрометрии, предназначенных для определения разрешающей способности ЭПР-спектрометров. Разработанные меры могут применяться в качестве и рабочих эталонов, обеспечивающих прослеживаемость средств измерений к Государственному первичному эталону.

Ключевые слова: ЭПР-спектрометрия, стандартный спектр, монокристалл кварца Морион, меры.

**DEVELOPMENT OF MEASURES OF STANDARD
SPECTRUM FOR EPR SPECTROMETRY BASED
ON MORION QUARTZ MONOCRYSTAL**

M.B. Kuvykina, N.P. Trotsenko, A.S. Leskov

FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region

*kmb@vniiftri.ru,
npt@vniiftri.ru,
kafed@vniiftri.ru*

The paper presents the results of the development of standard spectrum measures for EPR spectrometry designed to determine the resolution of EPR spectrometers. The developed measures can be applied as working standards providing traceability of measuring instruments to the State primary standard.

Key words: EPR spectrometry, standard spectrum, Morion quartz monocrystal, measures

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — это явление резонансного поглощения электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн парамагнитными веществами, помещёнными в постоянное магнитное поле.

Явление ЭПР используется для исследования парамагнитных центров и их окружения в веществе. ЭПР-спектрометры позволяют определять концентрацию и идентифицировать парамагнитные частицы в любом агрегатном состоянии [1, 2].

Оценка чувствительности и разрешающей способности ЭПР-спектрометров возможна только с использованием мер количества парамагнитных центров (КПЦ) и мер стандартного спектра (СС).

Традиционно для определения разрешающей способности ЭПР-спектрометров используется раствор перилена в серной кислоте. Однако капилляр с раствором перилена крайне чувствителен к воздействиям внешних факторов окружающей среды и нестабилен во времени, в результате уровень ЭПР-сигнала этого ион-радикала с течением времени необратимо падает до нуля. Таким образом, его использование в качестве основы для меры СС становится возможным только для коротких промежутков времени [3].

При выборе альтернативы растворам органических соединений, обладающих недостаточной устойчивостью к условиям внешней среды, было обращено внимание на минералы (природные кристаллы), имеющие узкие и стабильные по уровню сигнала линии ЭПР. Наиболее перспективным оказался монокристалл природного кварца Морион [4, 5].

В ходе исследований было установлено, что спектр ЭПР образцов мер из кристалла кварца Мориона анизотропен, т.е. имеет сильную зависимость от ориентации кристалла в магнитном поле ЭПР-спектрометра.

При повороте образца меры СС из кристалла кварца Морион произвольной ориентации вокруг оси вращения в спектре ЭПР периодически возникают узкие линии, шириной менее 6 мкТл, характеризующие сверхтонкую структуру, однако воспроизводимости результатов добиться крайне сложно даже для одного образца.

Для получения идентичных мер, изготовленных из кристалла кварца Морион, с ЭПР-спектром, содержащим необходимые узкие линии, была выдвинута и реализована идея создания мер СС на основе ориентированных кристаллов кварца.

Ориентация кристалла кварца Морион проводилась с использованием рентген-гонометра 1Н-1С. Образцы мер помещались в резонатор и снимались ЭПР-спектры образцов при различных углах поворота осей кристалла Морион к магнитному полю резонатора.

Данные исследования показали повторяющуюся от образца к образцу зависимость спектра ЭПР кварца Морион от ориентации осей в магнитном поле резонатора ЭПР-спектрометра. Установлено, что при совпадении направления магнитного поля в резонаторе с одной из осей кристалла наблюдается суперпозиция многих линий ЭПР-спектра (так называемая неразрешённая тонкая структура). Так, при совпадении направления магнитного поля с осью Z кристалла ЭПР-спектр принимает вид, представленный на рисунке 1.

Аналогичные спектры получены на всех ориентированных образцах.

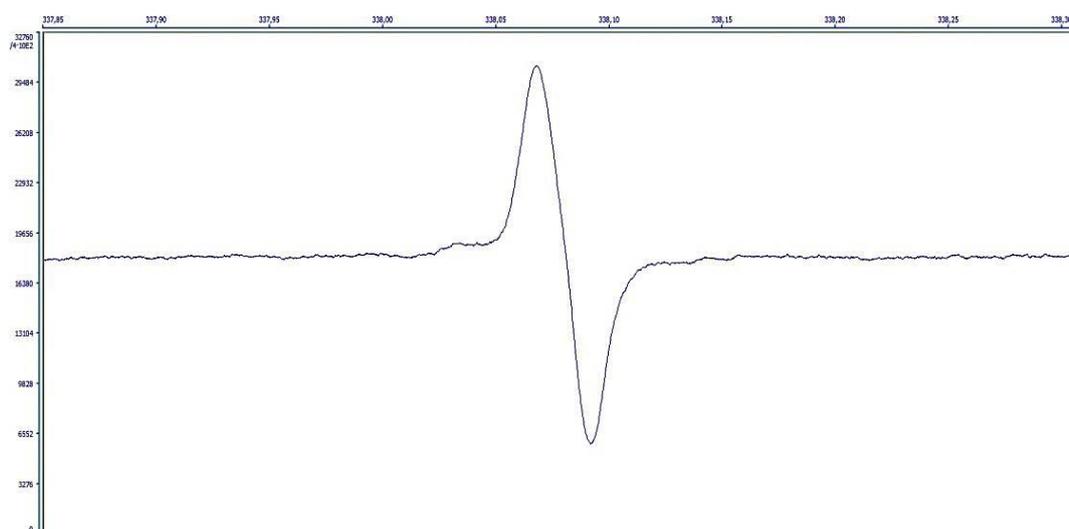


Рис. 1. ЭПР-спектр кварца Морион при совпадении направления магнитного поля в резонаторе с осью Z

Также установлено, что при повороте образцов мер СС, ориентированных по осям кристалла кварца Морион на небольшой угол (менее одного градуса), проявляется сверхтонкая структура спектра ЭПР (рис. 2).



Рис. 2. Появление узкой линии в ЭПР-спектре кварца Морион при отклонении направления оси Z кристалла от направления магнитного поля в резонаторе

Ширина линии сверхтонкой структуры спектра ЭПР менее 6 мкТл и стабильно воспроизводится от измерения к измерению. Для мер СС на основе кварца Морион установлено, что ширина линии сверхтонкой структуры

спектра ЭПР составляет 4–6 мкТл, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к мерам СС Государственной поверочной схемой для средств измерений КППЦ.

Таким образом, разработаны меры стандартного спектра СС, предназначенные для воспроизведения спектра ЭПР кварца Морион с известными значениями ширины линии спектра ЭПР и расщепления компонент сверхтонкой структуры спектра ЭПР при определении разрешающей способности и для калибровки значений магнитного поля ЭПР-спектрометров. Меры могут применяться в качестве рабочих эталонов в региональных государственных центрах по стандартизации, метрологии и сертификации, заводских, научно-исследовательских и других аналитических лабораториях и учреждениях для калибровки и поверки ЭПР-спектрометров различных типов. Это обеспечит прослеживаемость средств измерений к Государственному первичному эталону согласно утверждённой поверочной схеме.

Литература

1. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 91–99.
2. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 346 с.
3. Лесков А.С., Кувыкина М.Б. Меры стандартного спектра для ЭПР-спектрометрии // Метрология в XXI веке. Материалы VI научно-практической конференции молодых учёных, аспирантов и специалистов. 2019. С. 172–174.
4. Шакуров Г.С. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 2015.
5. Аминов Л.К., Куркин И.Н., Малкин Б.З. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР и оптических спектров примесных f -ионов в диэлектрических кристаллах // Физика твёрдого тела. 2013. Т. 55. Вып. 7.