

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Гафуров Данил Рамильевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование обменных взаимодействий в металл-органических
полимерах методом ЯМР**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19309

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. С. Г. Козлова

Оценка научного руководителя

отлично

« 18 » декабря 2020 г.

Преподаватель практикума

С. Е. Краснопевцев

Оценка преподавателя практикума

отлично

« 18 » декабря 2020 г.

Куратор практикума:

к. т. н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

« _____ » _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Исследование обменных взаимодействий в металл-органических полимерах методом ЯМР

Гафуров Данил Рамильевич

Физический факультет. Электромагнитный практикум. Курсовая работа.

Группа № 19309, 3 семестр, 2020 год.

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. **Светлана Геннадьевна Козлова**

Аннотация

Целью работы является исследования обменных взаимодействий в металл-органическом каркасном полимере (МОКП) методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В работе приведен обзор свойств МОКП, описаны принципы работы метода ЯМР и устройства, с помощью которого фиксировались сигналы для дальнейшего анализа, - спектрометра ЯМР. В ходе работы было определено, что спектр ЯМР ^1H для парамагнитного образца $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ отличается от спектра диамагнитного образца $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$, полученного ранее, следовательно, на форму спектра ЯМР влияют магнитные взаимодействия между спинами ядер водорода и магнитными моментами катионов никеля.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, металл-органический каркасный полимер, спектрометр ЯМР.

Оглавление

1. Введение	4
2. Теоретическая часть.....	4
2.1. Свойства Ni^{2+} в $CaCO_3$	4
2.2. Метод ядерного магнитного резонанса	6
3. Экспериментальная часть	9
3.1. Описание установки	9
4. Результаты измерений	10
5. Обсуждение результатов	11
6. Оценка погрешностей.....	13
7. Выводы	13
8. Список литературы	13

1. Введение

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) - это новые кристаллические пористые материалы, которые построены из ионов металлов (неорганических узлов, называемых вторичными строительными единицами, SBU), соединенными между собой органическими лигандами. Особенности строения пор являются основой для использования МОКП в качестве перспективных материалов в процессах селективной сорбции/десорбции молекул, доставке лекарств, катализе, создании электронных устройств, разделении газовых или жидких смесей, для реакций полимеризации и гибридизации. Наличие магнитных центров (например, ионов d- и/или f-металлов, органических радикальных лигандов) в МОКП позволяет рассчитывать на создание молекулярных магнитов, фотомагнетиков или фотоактивных материалов, которые могут использоваться при создании новых типов носителей информации, квантовых компьютеров и различных магнитно- и оптико-механических устройств [1-4]. В связи с этим актуальным является исследование магнитных свойств МОКП.

Целью работы является исследования обменных взаимодействий в МОКП методом ЯМР.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Изучить литературу по магнитным свойствам МОКП и методу ЯМР.
- 2) Ознакомиться с принципом работы спектрометра ЯМР.
- 3) Получить спектр для Ni_2bdc_2dabco и сравнить его со спектром для диамагнитного образца, полученного ранее, для дальнейшего анализа.

2. Теоретическая часть

2.1. Свойства Ni_2bdc_2dabco

Ni_2bdc_2dabco – является металл-органическим каркасным полимером (МОКП), который содержит парамагнитные катионы Ni^{2+} (никель с электронной конфигурацией $3d^8$) (рис.1, слева). Пары катионов никеля Ni_2 находятся в вершинах тетрагональных ячеек и образуют SBU. Горизонтальные края ячеек

образованы терефталат-анионами $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ (bdc^{2-}). Вертикальные края тетрагональных ячеек образованы молекулами $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ (dabco).

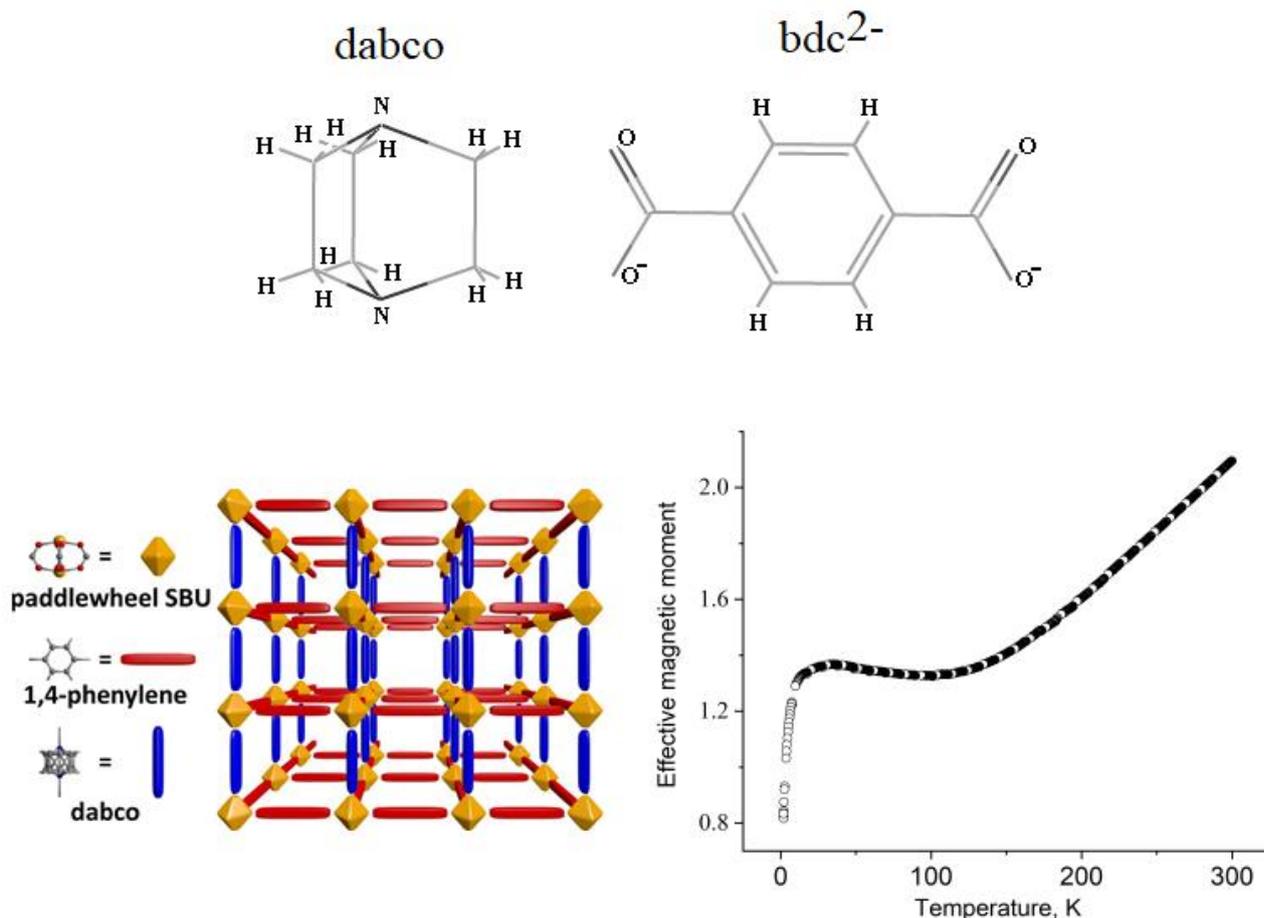


Рис1. Структура $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ (слева). Зависимость эффективного магнитного момента от температуры в $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ (справа). Структуры молекулы dabco и аниона bdc^{2-} (сверху).

МОКП характеризуется высокой идентичностью пор, большой площадью поверхности, высокими коэффициентами пористости (более 60% от общего объема) и фазовыми переходами типа порядок-беспорядок [5]. При фазовых переходах типа порядок-беспорядок происходят изменения в структурных позициях, которые занимают молекулярные фрагменты. В $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ фазовые переходы связаны с изменениями структурных позиций анионов bdc^{2-} (фазовый переход при $\sim 150\text{K}$) и молекул dabco (фазовые переходы при $\sim 60\text{K}$ и при $\sim 150\text{K}$). Кроме этого, $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ характеризуется сложным поведением магнитных свойств [6]. На рис.1 показано поведение эффективного магнитного момента (μ_{eff}), который определяется формулой [7]: $\mu_{\text{eff}} = 2,83 (T \cdot \chi_m)^{1/2}$, где χ_m - молярная магнитная восприимчивость и T - температура. В работе [6] было опре-

делено, что обменные взаимодействия между катионами никеля в внутри SBU характеризуются, как антиферромагнитные, тогда как между разными SBU – ферромагнитные. В последнем случае обменные взаимодействия могут осуществляться как через молекулы dabco, так и через анионы bdc^{2-} . Однако, детальная информация об этих обменных взаимодействиях не была получена, т.к. эксперименты по измерению магнитной восприимчивости проводились на образце, который представлял собой порошок. В настоящей работе предлагается использовать возможности метода ядерного магнитного резонанса для детализации обменных взаимодействий между катионами никеля через молекулы dabco и анионы bdc^{2-} .

2.2. Метод ядерного магнитного резонанса

Основные принципы ядерного магнитного резонанса. Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) заключается в поглощении энергии высокочастотного поля (ВЧ-поля) веществом, помещенным в постоянное магнитное поле B_0 .

Ядра атомов вещества могут иметь угловой момент движения \mathbf{L} , который можно выразить через безразмерный спиновый вектор \mathbf{I} :

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}\hbar \quad (1)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - постоянная Планка деленная на 2π . Так же нужно отметить, что ориентация угловых моментов – дискретная величина, которая характеризуется магнитными квантовыми числами. Если взять протон (^1H), то для него эти числа. При наличии оси квантования – магнитного поля, эти состояния перестают быть вырожденными, что приводит к появлению разнозаселенных магнитных уровней энергий.

Наличие у ядра углового момента означает, что ядро имеет и магнитный момент μ :

$$\mu = \gamma\mathbf{L} = \gamma\hbar\mathbf{I} \quad (2)$$

где γ - магнито-гирическое отношение, которое является разным для различных ядер. Тогда энергию можно сосчитать следующим образом:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar m B_0$$

(3)

Для протона со спином $\frac{1}{2}$ в итоге имеем:

$$m = \pm \frac{1}{2}, \quad E_{\pm} = \mp \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad (4)$$

В соответствии с формулой (4) протоны в однородном поле \mathbf{B}_0 будут распределены на разных энергетических уровнях. Одни – направленные по полю N_+ , а другие – против поля N_- , где $N_+ + N_- = N$ - общее количество протонов на единицу объема (рис. 2).

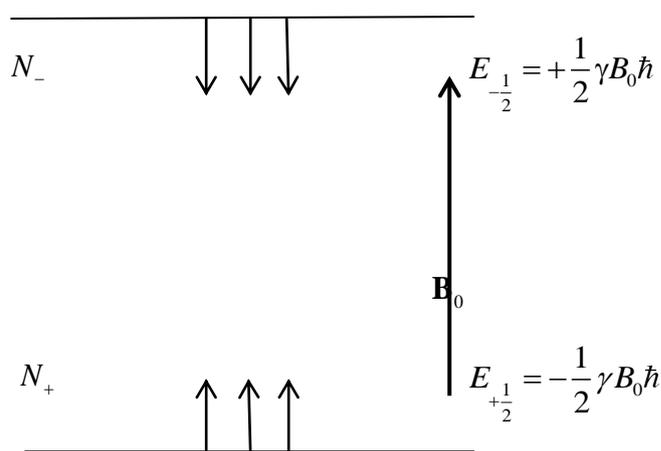


Рис. 2 Энергия системы ядер со спином $\frac{1}{2}$. Если система будет расположена в магнитном поле \mathbf{B}_0 , то возникает два уровня энергии и разная заселенность.

Разность между энергиями E_+ и E_- равна:

$$\Delta E = \frac{\gamma B_0 \hbar}{2\pi} \quad (5)$$

Используя закон распределения Больцмана, а так же учитывая то, что в реально используемых магнитных полях величина $\frac{\Delta E}{KT} \ll 1$, получим:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \approx 1 + \frac{\Delta E}{KT} = 1 + \frac{\gamma B_0 \hbar}{2\pi KT} \quad (6)$$

Разница между заселенностями N_+ и N_- - небольшая, но существование даже такой разницы создает результирующую намагниченность $\mathbf{M} \uparrow \uparrow \mathbf{B}_0$ - магнитный момент единицы объема, направленный вдоль поля. Однако результирующий вектор намагниченности, при включении поля B_0 (вдоль оси Z), устанавливается вдоль него не сразу, а по экспоненциальному закону, постоянная времени которого T_1 называется временем спин-решеточной релаксации. Далее, перпендикулярно полю B_0 на образец накладывают радиочастотное поле B_1 ($B_1 \ll B_0$), которое обуславливает переходы спинов на верхние и нижние уровни на резонансной частоте

$$\nu_0 = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (7)$$

Форма линии спектров ЯМР.

На рис. 1 показано строение молекулы dabco и аниона bdc^{2-} . Видно, что в этих молекулярных фрагментах атомы водорода создают выделенные двух-ядерные группировки. Для описания формы линии ЯМР ^1H в двухядерных (или двуспиновые) системах используется следующий подход [8,9]. Функция формы спектра ЯМР, $F(\nu)$, представляют сверткой двух функций $g(\nu_0 - \nu)$ и $S(\nu_0 - \nu)$ с двумя (варьируемыми) параметрами α и β :

$$F(\nu) = \int g(\nu_0 - \nu) S(\nu_0 - \nu) d\nu$$

Функция $g(\nu_0 - \nu)$ описывает анизотропию диполь-дипольного взаимодействия между спинами ядер водорода:

$$g(\nu_0 - \nu) = [1 - (\nu_0 - \nu)/\alpha]^{-1/2} \quad (-2\alpha < \nu < -\alpha)$$

$$g(\nu_0 - \nu) = [1 - (\nu_0 - \nu)/\alpha]^{-1/2} + [1 + (\nu_0 - \nu)/\alpha]^{-1/2} \quad (-\alpha < \nu < \alpha)$$

$$g(\nu_0 - \nu) = [1 + (\nu_0 - \nu)/\alpha]^{-1/2} \quad (\alpha < \nu < 2\alpha)$$

$\alpha = 3/2 \mu R^{-3}$ - параметр спин-спинового взаимодействия в группировках $^1\text{H}-^1\text{H}$, $\mu = 1,41 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс - магнитный момент протона, R - расстояние Н-Н в группировках $^1\text{H}-^1\text{H}$. «Уширяющая» функция $S(B-B_0)$ аппроксимируется Гауссовым распределением:

$$S(\nu_0 - \nu) = (\sqrt{\beta 2\pi})^{-1} \exp[-((\nu_0 - \nu)^2 / (2\beta^2))] / (\sqrt{\beta 2\pi}),$$

β - параметр межмолекулярного взаимодействия.

Параметр межмолекулярного взаимодействия β содержит информацию о всех межатомных взаимодействиях, в том числе и об обменных взаимодействиях между магнитными моментами (в нашем случае магнитные моменты катионов никеля). Поскольку расстояние R между ядрами водорода в молекуле $dabco$ и анионах bdc^{2-} разные (1,69 Å и 2,49 Å, соответственно), то сигналы ЯМР от молекул $dabco$ и анионов bdc^{2-} также должны быть разными. Если обменные взаимодействия между катионами никеля через молекулы $dabco$ и анионы bdc^{2-} тоже разные, то их вклад в величины β также должен быть разным. Для выявления этих различий необходимо провести моделирование формы линий спектров ЯМР двумя сигналами, относящимся молекулам $dabco$ и анионов bdc^{2-} , и температурные измерения величины β . Присутствие вкладов от обменных взаимодействий должно приводить к закону Кюри-Вейса [7].

3. Экспериментальная часть

3.1. Описание установки

Принципиальная схема спектрометра ЯМР представлена на рисунке 3. Данная схема состоит из пяти основных компонентов: магнита, датчика, компьютера, блока управления, радиочастотного генератора. Магнит создает постоянное магнитное поле, величину которого можно регулировать с помощью блока управления. Радиочастотный генератор создает высокочастотное поле (ВЧ-поле) перпендикулярное постоянному магнитному полю. Роли постоянного и ВЧ-поля были описаны в пункте 2.2. Датчик находится в установке около образца, сигналы которого он принимает и передает на компьютер, где этот сигнал воспроизводится и подвергается анализу. Перед проведением эксперимента установка нуждается в настройке. Сама настройка заключается в поиске резонансной частоты водорода 1H . Это можно сделать с помощью регулировки самой частоты при постоянном магнитном поле или же регулировке магнитного поля при постоянной частоте, что видно из формулы (7). В процессе на-

стройки к датчику подключается осциллограф, на дисплее которого виден шум. Как только при изменении параметров магнитного поля вместо шума появляется резкий скачок, то величина этого поля фиксируется и в дальнейшем не изменяется.

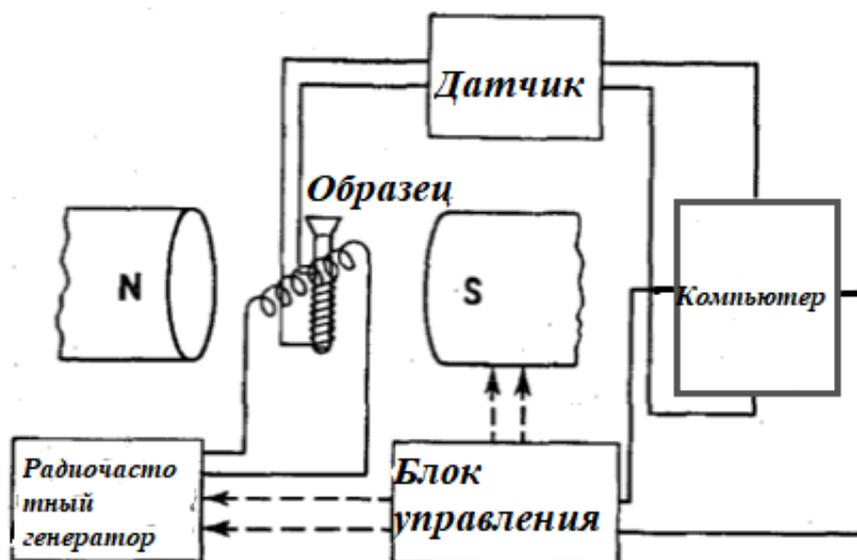


Рис.3 Принципиальная схема спектрометра ЯМР.

4. Результаты измерений

Для регистрации спектров ЯМР ^1H использовался спектрометр, в котором способ регистрации спектров ЯМР заключается в медленном прохождении резонансных условий. Этот классический метод получил название стационарного метода. Частота резонанса для ядер ^1H составляла 23 МГц. На рис. 4 представлен спектр ЯМР ^1H полученный для образца $\text{N}_2\text{bdc}_2\text{dabso}$ при комнатной температуре.

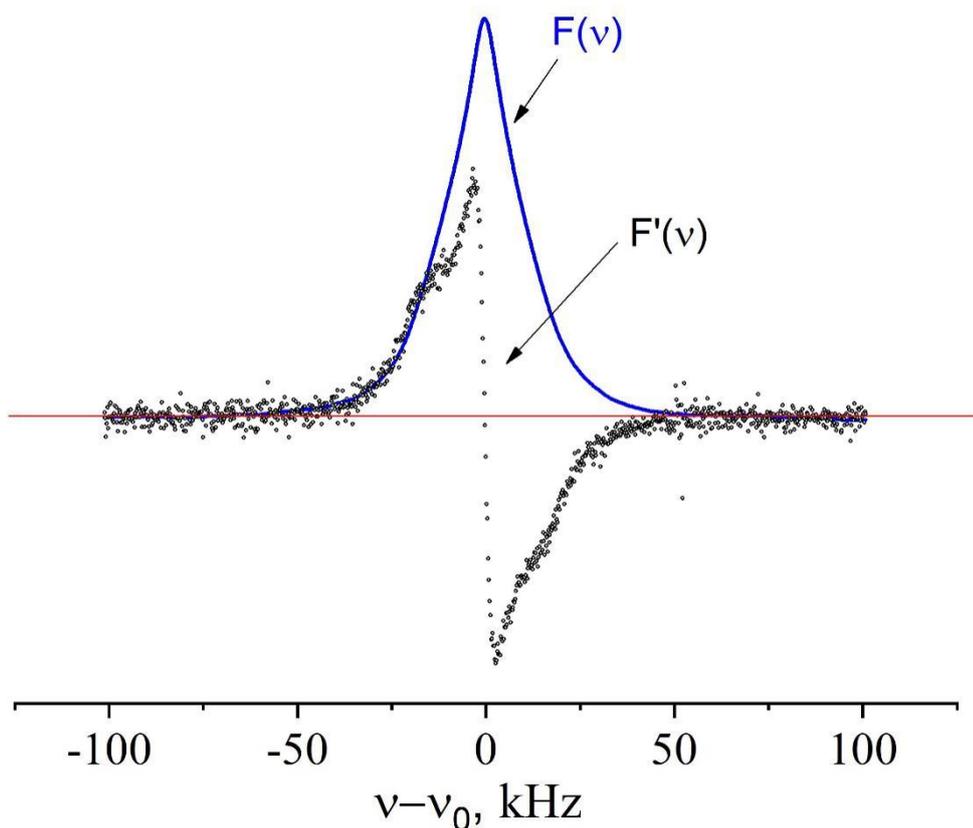


Рис.4. $F(\nu)$ - спектр поглощения ЯМР ^1H для образца $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ при комнатной температуре и $F'(\nu)$ - производная от $F(\nu)$. Число накоплений соответствовало 20.

В эксперименте происходит регистрация функции $F'(\nu)$, т.к. эта функция более чувствительна к особенностям формы линии спектров ЯМР, чем функция $F(\nu)$ (рис. 4).

5. Обсуждение результатов

Полученный спектр ЯМР ^1H для парамагнитного образца $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ был сопоставлен со спектром ЯМР ^1H для диамагнитного образца $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$, который был получен ранее [10].

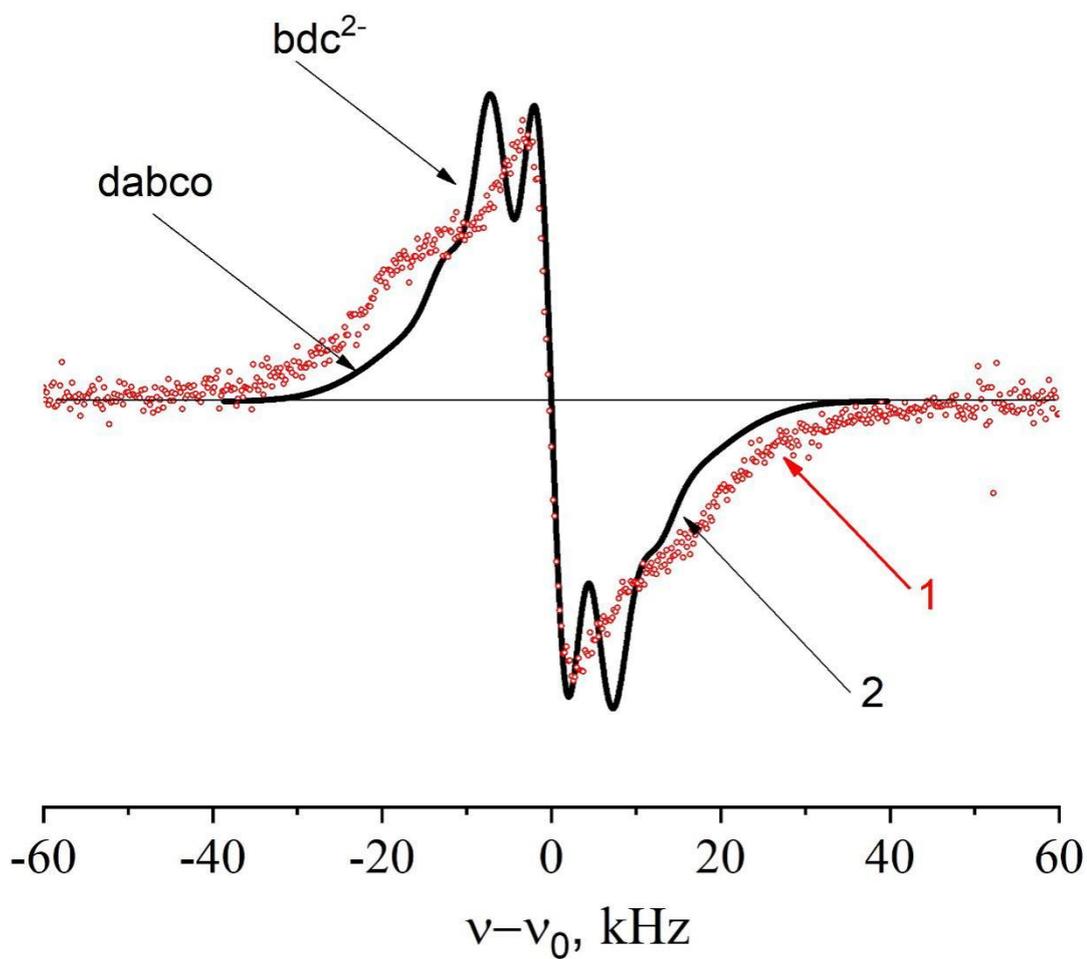


Рис.5. Производные спектров поглощения ЯМР ^1H для образцов $\text{N}_{12}\text{bdc}_2\text{dabco}$ (1, красные точки) и $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ (2, сплошная черная линия) при комнатной температуре. Стрелки слева указывают положение сигналов ЯМР ^1H от молекул dabco и анионов bdc^{2-} .

На рис.5 приведены функции $F'(\nu)$ для образцов $\text{N}_{12}\text{bdc}_2\text{dabco}$ и $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$. Можно видеть различия в двух спектрах как в форме линий, так и положении особенностей функций $F'(\nu)$ по оси ординат. Спектр от парамагнитного образца занимает более широкий диапазон в шкале развертки магнитного поля, что однозначно указывает на вклад от магнитных взаимодействий между спинами ядер водорода и магнитных моментов катионов никеля.

Для того чтобы выявить различия обменных взаимодействий катионов никеля через молекулы dabco и анионы bdc^{2-} необходимо провести моделирование спектров ЯМР и температурные измерения спектров при понижении температуры.

6. Оценка погрешностей

Для используемого ЯМР спектрометра точность определения положений особенностей (максимумы, перегибы, минимумы) на функции $F'(v)$ составляет 1-2%. Эта погрешность определена совокупностью параметров, которые связаны со стабильностью магнитного поля, однородностью магнитного поля, чувствительностью радиочастотных схем, предназначенных для регистрации сигналов. Также оказывают влияние на качество регистрации спектров и радиочастотные шумы, которые характеризуют используемые схемы, но возможны и внешние источники, частоты которых попадают в диапазон частот ЯМР спектрометров. В стационарных спектрометрах предназначенных для регистрации спектров в твердых телах стабильность и однородность поля достигается $\Delta H/H_0 \sim 10^{-5}; -6$. Радиочастотные шумы можно понизить накоплением сигналов ЯМР при их регистрации, т.е. многократное прохождение резонанса и суммирование сигналов.

7. Выводы

Таким образом в работе было показано, что спектр ЯМР ^1H для парамагнитного образца $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ отличается от спектра диамагнитного образца $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$. Это позволяет полагать, что на форму спектров ЯМР ^1H для $\text{Ni}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ оказывают влияние обменные взаимодействия между катионами никеля. Для выявления этих различий необходимо провести дополнительные работы: моделирование формы линий спектров ЯМР двумя сигналами, относящимся молекулам dabco и анионов bdc^{2-} ; температурные измерения величины β .

8. Список литературы

1. Mueller, U., et al. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* 16, 626–636 (2006).
2. Schneemann A., et al. Flexible metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 43, 6062–6096 (2014).

3. Horcajada, P., et al. Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chem. Rev.* 112, 1232–1268 (2012).
4. Yoon, M., et al. Homochiral metal–organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 112, 1196–1231 (2012).
5. Paukov, I.E., Samsonenko D.G., Pishchur D.P., Kozlova S.G., Gabuda S.P. Phase transitions and unusual behavior of heat capacity in metal organic framework compound $Zn_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2$. *J. Solid State Chem.* 220, 254-258 (2014).
6. Kozlova S.G., Samsonenko D.G., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Stepnov D.A., Yunoshev A.S. Magnetic properties in metal-organic framework compounds $[M_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2]$ ($M = Cu, Ni, Co$). // *Phys. Status Solidi (b)*. 253, 2252–2256 (2016). <https://doi.org/10.1002/pssb.201600305>
7. Калинин В.Т. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М. Наука, 1980 г
8. A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1961.
9. S.P. Gabuda, A.G. Lundin. Diffusion of Water Molecules in Hydrates and NMR Spectra *Zh.Exper.Teor.Phys.* (Soviet Phys.JETP), 1968, 55, 1066. http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_028_03_0555.pdf
10. Kozlova S.G., Pishchur D.P., Dybtsev D.N. Phase transitions in a metal–organic coordination polymer: $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2]$ with guest molecules. Thermal effects and molecular mobility. // *Phase Transitions*. 90, 628-636 (2017). <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1252982>.