

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И  
РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 011800.62 – Радиофизика

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

**СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
ЦЕНТРОВ  $\text{NO}_3^{2-}$  И  $\text{Mn}^{2+}$  В  
ГИДРОКСИАПАТИТЕ**

**Работа завершена:**

«21» мая 2015 г. \_\_\_\_\_ (Д.В.Шуртакова)

**Работа допущена к защите:**

Научный руководитель

доцент

«21» мая 2015 г. \_\_\_\_\_ (Г.В.Мамин)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (М.С.Тагиров)

Казань – 2015

## Содержание

Введение .....	3
1 Структура гидроксиапатита.....	4
2 Материалы и методы исследования.....	6
2.1 Образцы гидроксиапатита .....	6
2.3 Импульсные методики ЭПР.....	8
2.4 Используемое оборудование .....	10
3 Исследование времен спин-решеточной релаксации в гидроксиапатите .	11
3.1 Спектры ЭПР.....	11
3.2 Зависимости продольной релаксации.....	13
Результаты и выводы.....	19
Список использованных источников.....	20

## **Введение**

### Актуальность исследования

Развитие биомедицины, поиск и появление новых биоматериалов влечет за собой необходимость исследования этих материалов. Наряду с химическим анализом и биологическими исследованиями применяются и высокоточные физические методы. Одним из перспективных материалов, подходящих для медицинских целей, является нанокристаллический гидроксипатит. Исследование пространственной и электронной структуры примесных центров, определяющих биологические и физические свойства материала, является актуальной задачей [1, 2].

**Целью работы** является определение времени релаксации парамагнитных центров в образцах гидроксипатита «недопированного» размерами частиц порошка 30 нм и 1 мкм, а также в образцах гидроксипатита, допированного примесью Mn 0.05 мол. % в диапазоне температур 10-250 К.

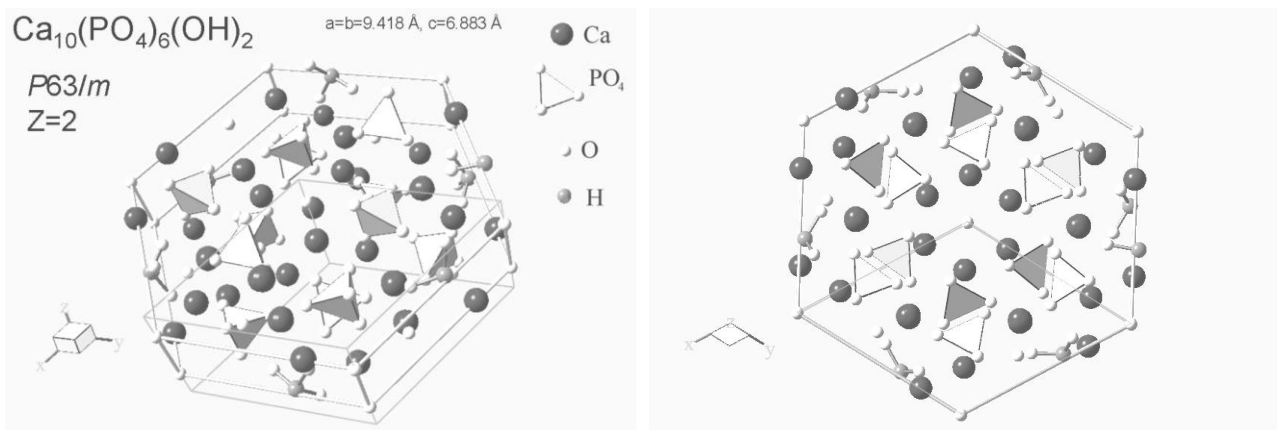
Для достижения цели работы необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) Освоить программный пакет Origin для визуализации и аппроксимации данных;
- 2) Изучить методы исследования продольной и поперечной электронных релаксаций в твердых телах;
- 3) Аппроксимировать данные распада продольной намагниченности для имеющихся экспериментальных данных для получения значений скоростей продольной релаксации;
- 4) Построить зависимости скоростей продольной релаксации для образцов гидроксипатита «недопированного» размерами 30 нм и 1 мкм, а также для образцов гидроксипатита, допированного примесью Mn 0.05 мол. % в диапазоне температур 10-250 К.

## 1 Структура гидроксиапатита

Гидроксиапатит является основным неорганическим веществом в костной ткани и в зубах млекопитающих. Также гидроксиапатит часто используется в медицине в качестве биокерамики для стоматологических и ортопедических имплантатов, так как обладает химическим и кристаллографическим сходствами с минеральной частью кости [3].

Гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $P6_3/m$ . Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Основу структуры апатита (рисунок 1) составляют изолированные фосфорно-кислородные тетраэдры, которые, объединяясь с помощью кальция  $\text{Ca}(1)$ , образуют полые цилиндры (каналы), на стенках которых размещаются ионы кальция  $\text{Ca}(2)$ . Винтовая ось  $6_3$  проходит через центр треугольника из ионов  $\text{Ca}(2)$ . Ионы  $\text{Ca}(1)$  образуют непрерывные колонки, в которых каждый ион связан с девятью ионами кислорода тетраэдров -  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , образуя координационные комплексы  $\text{CaO}_9$ . Ближайшее окружение  $\text{Ca}(2)$  образовано шестью атомами кислорода (координационный комплекс  $\text{CaO}_6$ ). Характерная особенность структуры – хорошая способность ионов и комплексов в элементарной ячейке гидроксиапатита замещаться другими ионами или комплексами, либо, вследствие пористости структуры, эти ионы могут занимать места в междоузлиях. Виды замещения в гидроксиапатите показаны на рисунке 2 [4, 5].



А

Б

Рисунок 1 – Структура гидроксиапатита.

А) Проекция под углом 30° к оси с. Б) Плоскость a-b.

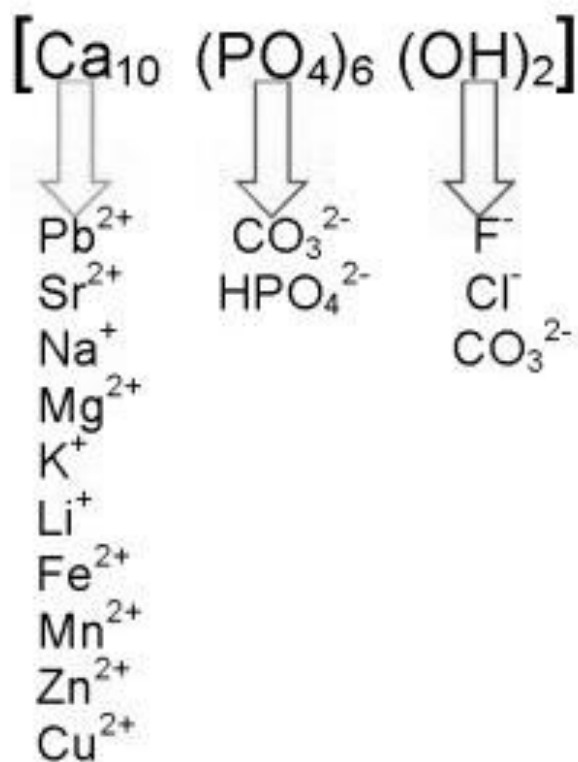
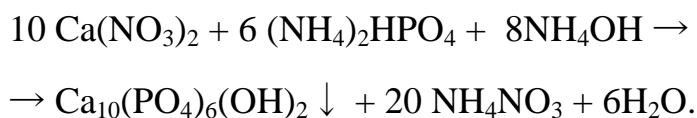


Рисунок 2 – Виды замещения ионов и групп примесями в гидроксиапатите.

## 2 Материалы и методы исследования

### 2.1 Образцы гидроксиапатита

В данной работе для изучения спин-решеточной релаксации использовались образцы «недопированного» гидроксиапатита размерами 30 нм и 1 мкм и «допированного» примесью Mn 0.05 мол.%. Образцы синтезированы на факультете наук о новых материалах Московского Государственного университета [6] методом осаждения из коллоидных растворов. Для синтеза использовалась следующая химическая реакция [6]:



В этой реакции участвуют комплексы  $\text{NO}_3^-$ , которые попадают в молекулу гидроксиапатита, и их спектры ЭПР наблюдаются во всех изученных образцах после рентгеновского облучения [7].

### 2.2 Метод электронного парамагнитного резонанса

При синтезе материалов необходимо контролировать их качество, физико-химические свойства и их изменения при внешних воздействиях (температура, влажность, окружающая среда и т.п.), а также изменения характеристик с течением времени. Также для биосовместимых материалов важно наличие неконтролируемых примесей, которые могут иметь как положительную, так и отрицательную роль, влиять на функциональные свойства вещества. Для идентификации существующих естественно или созданных искусственно парамагнитных дефектов, определения их структуры и локализации эффективно применяются методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ЭПР - это резонансное поглощение электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. ЭПР - это радиоспектроскопический метод, который позволяет исследовать вещества, имеющие ионы или атомы с неспаренными электронами. Такие вещества называются парамагнетиками, а ионы или атомы с неспаренными электронами – парамагнитными центрами. К парамагнитным центрам относятся свободные радикалы, многие ионы переходных металлов и дефекты в веществах. Свободные электроны, обычно живут недолго, но все равно играют важнейшую роль во многих процессах, таких как фотосинтез, окисление, катализ и полимерные реакции. В результате ЭПР пересекается с

несколькими дисциплинами, в том числе: химия, физика, биология, материаловедение, медицина и многое другое [8].

ЭПР – это метод магнитного резонанса, в котором выявляются переходы неспаренных электронов в прикладываемом магнитное поле. Электрон обладает "спином", который придает ему магнитное свойство, известное как магнитный момент. Когда мы подаем внешнее магнитное поле, парамагнитные электроны могут либо ориентироваться по направлению или против направления магнитного поля. Это создает два различных энергетических уровня для непарных электронов и позволяет измерять их, когда электроны двигаются между двумя уровнями. Первоначально будет больше электронов на нижнем энергетическом уровне (т.е. параллельно полю), чем в верхнем уровне (антипараллельно). При включении микроволнового облучения с фиксированной частотой происходит возбуждение электронов с минимальной энергией на верхний уровень энергии. Для того, чтобы наблюдался такой переход, должно быть использовано внешнее магнитное поле с такой напряженностью, чтобы зеемановское расщепление уровней энергии равнялось кванту микроволнового излучения [9, 10].

Только ЭПР позволяет однозначно идентифицировать свободные радикалы, многие ионы переходных металлов и дефекты в веществах. Другие методы, такие как флуоресценция, могут быть лишь косвенным свидетельством свободных радикалов, но только ЭПР дает неопровержимые доказательства их присутствия, а также позволяет исследовать структуру вблизи парамагнитных центров. Этот метод имеет большое значение в области биомедицины для выяснения роли свободных радикалов во многих патологиях и изменениях [8].

Другое важное применение для количественного ЭПР - это дозиметрия. Метод применяется для контроля стерилизации медицинских товаров и продуктов питания, выявления облученных предметов, и датировки археологических исследований [8].

### 2.3 Импульсные методики ЭПР

Основная часть экспериментов в исследуемых образцах проводилась в импульсном режиме.

Для записи спектра ЭПР применялась стандартная двухимпульсная последовательность (рисунок 3). Спектры ЭПР регистрировались по изменению амплитуды электронного спинового эха (ЭСЭ) в зависимости от магнитного поля и представляли собой сигнал поглощения. Расстояние между импульсами фиксируется, и изменяется постоянное магнитное поле. По изменению интенсивности сигнала эха регистрируется спектр поглощения ЭПР [11].

Для измерения времени фазовой релаксации  $T_2$  использовалась такая же двухимпульсная последовательность (рисунок 3).

Для проведения эксперимента напряженность магнитного поля фиксируется в определенном значении, соответствующем точке спектра ЭПР, и время  $\tau$  между импульсами увеличивается с заданным шагом. Спад интенсивности сигнала эха можно, как правило, описать формулой

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (1)$$

Для измерения времени спин-решеточной релаксации использовалась трехимпульсная последовательность инверсия – восстановление, схематически она представлена на рисунке 4 [12].

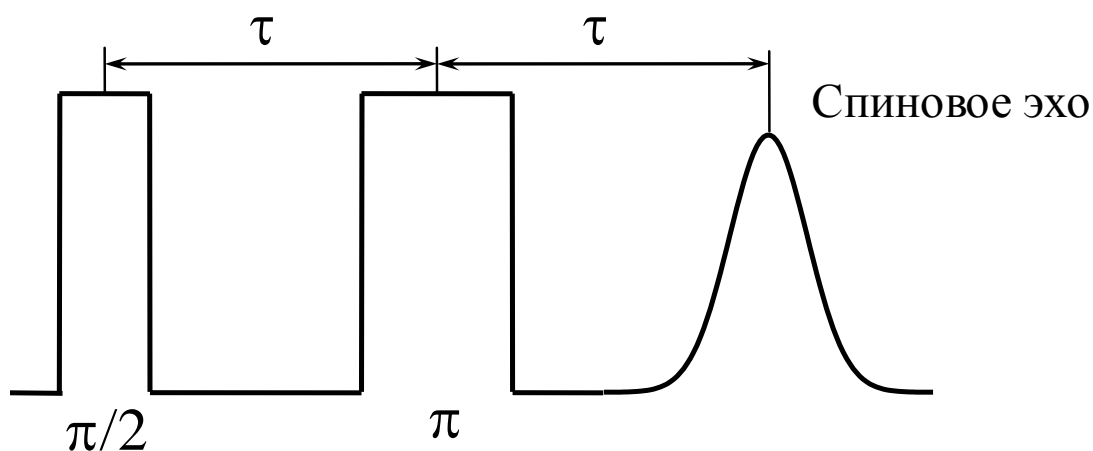


Рисунок 3 - Двухимпульсная последовательность для регистрации спектра ЭСЭ – ЭПР.



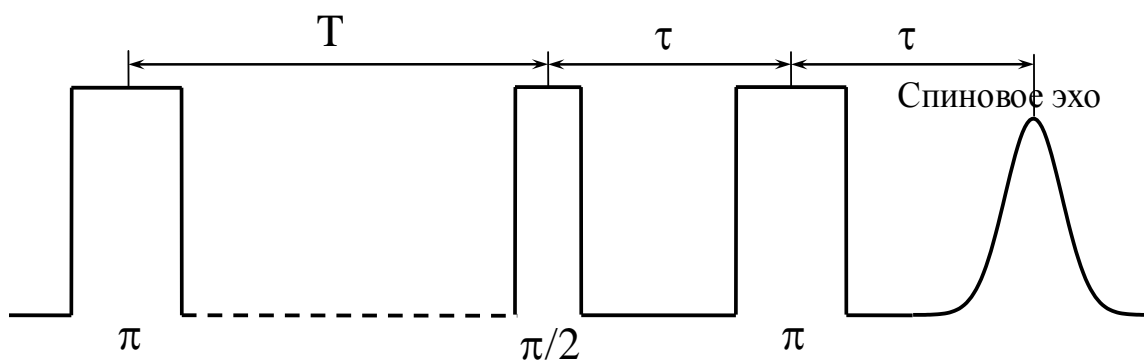


Рисунок 4 - Трехимпульсная последовательность для измерения времени спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ).

Для проведения эксперимента фиксируется заданное магнитное поле, первый  $\pi$  – импульс инвертирует намагниченность, а первичное эхо используется для детектирования величины намагниченности при различных значениях времени задержки  $T$ ; восстановление сигнала описывается функцией

$$M = M_0 \left[ 2 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right], \quad (2)$$

где  $T_1$  – время спин – решеточной релаксации.

Если исследуемый образец содержит разные парамагнитные центры, то можно разделить вклады от них в спектре ЭПР, модифицируя стандартную двухимпульсную последовательность. Например, если между двумя парамагнитными центрами существует сильная разница во временах фазовой релаксации, путем увеличения  $\tau$  можно практически полностью подавить быстро-релаксирующий центр, оставив в спектре ЭПР только сигнал от центра с большим временем фазовой релаксации. Если два центра сильно различаются по временам  $T_1$  спин-решеточной релаксации, то можно использовать для записи спектра ЭПР последовательность «инверсия – восстановление» (рисунок 4).

Подбирая время задержки  $T$  между первым инвертирующим импульсом и детектирующей последовательностью, можно добиться полного подавления сигнала от одного из центров. [11]

## 2.4 Используемое оборудование

Измерения проводились на спектрометре ЭПР Elexsys-580/680, показанном на рисунке 5, (центр физико-химических измерений КФУ) в импульсном режиме, в X-диапазоне частот, в температурном диапазоне 10-250К.



Рисунок 5 - Спектрометр ЭПР Elexsys-580/680.

### 3 Исследование времен спин-решеточной релаксации в гидроксиапатите

#### 3.1 Спектры ЭПР

После рентгеновского облучения во всех изученных образцах наблюдались спектры ЭПР комплексов  $\text{NO}_3^{2-}$ . Структуру спектра ЭПР недопированного ГАп можно увидеть на рисунке 6. Так как ядерный спин азота равен единице, то спектр содержит 3 линии, расстояние между которыми соответствует константе сверхтонкого взаимодействия. Форма линий обусловлена усреднением по всем ориентациям порошинок [7].

Также в образцах ГАп:Mn наблюдался спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (для допированного образца). В W-диапазоне спектр имеет 6 линий, так как ядерный спин иона марганца  $I=5/2$  (рисунок 7). В X-диапазоне, в котором мы работали, спектр имеет колоколообразный вид, на который накладывается спектр примеси азота (рисунок 8).

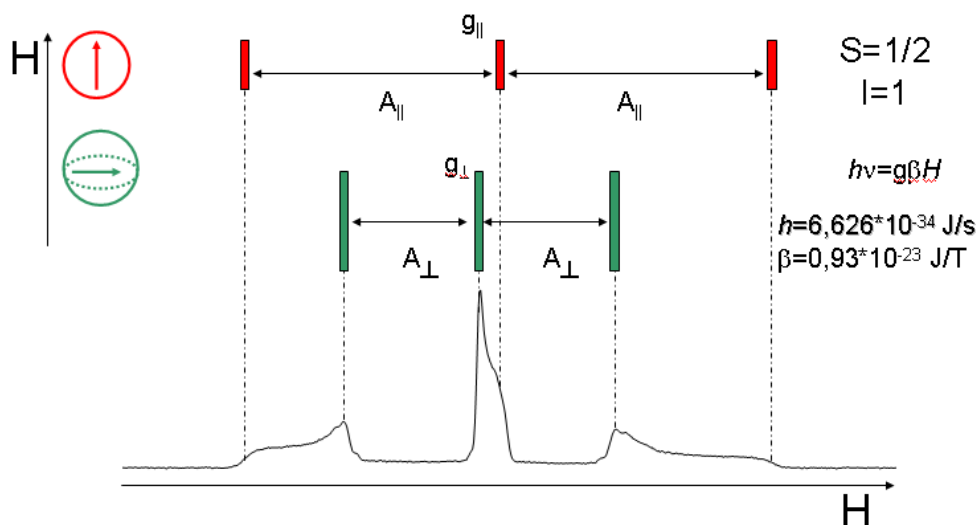


Рисунок 6 - Структура спектра ЭПР порошка гидроксиапатита для параллельно и перпендикулярно ориентированных порошинок относительно направления магнитного поля.

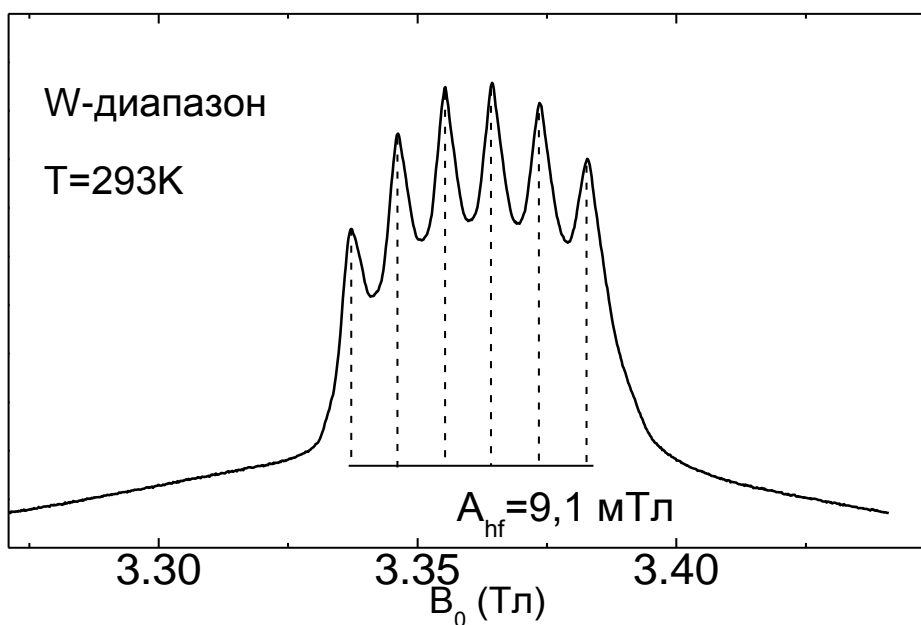


Рисунок 7 – Спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в W-диапазоне.

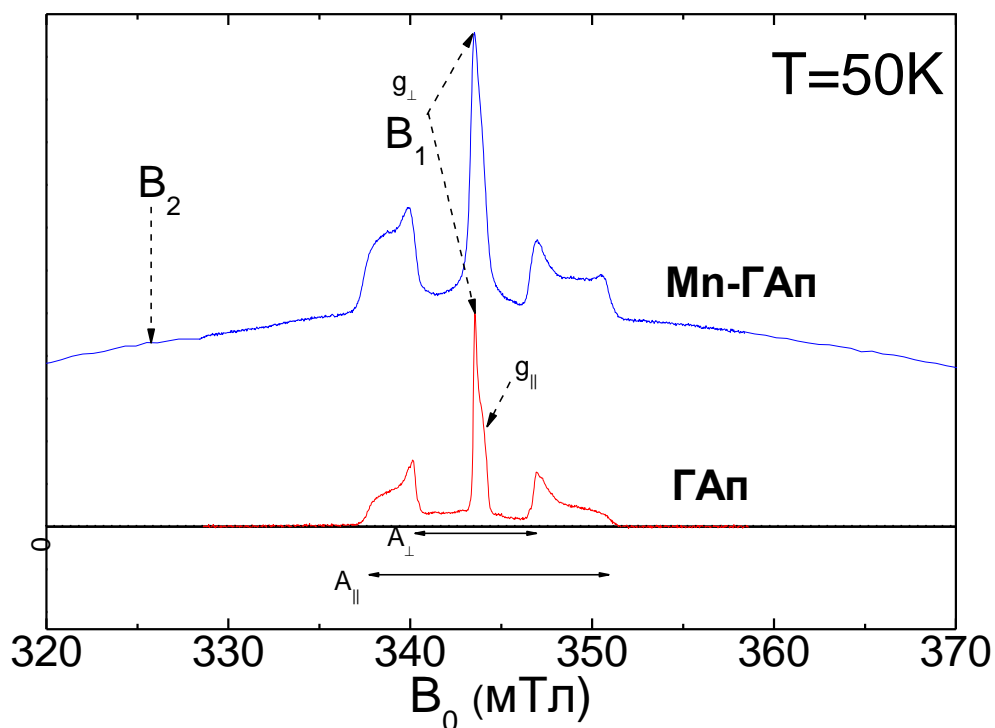


Рисунок 8 - Спектр ЭПР комплексов  $\text{NO}_3^{2-}$  в образце, допированном ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , в X-диапазоне.

Для измерений времен релаксации в ГАп с примесью марганца спектр комплексов  $\text{NO}_3^{2-}$  ( $H=343.3$  мТл ) накладывается на спектр ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Поэтому при получении кривой восстановления продольной намагниченности используем двухступенчатый процесс. Сначала в поле  $H=326$  мТл ( $B_2$  на рисунке 8) измеряется время релаксации ионов марганца, затем оно учитывается при измерении в поле  $H=343.3$  мТл ( $B_1$  на рисунке 8) в качестве третьей экспоненты. Таким образом, время для релаксации центров  $\text{NO}_3^{2-}$  в образце с примесью Mn определяется более точно.

### 3.2 Зависимости продольной релаксации

В кривой восстановления (рисунок 9) продольной намагниченности «недопированного» ГАп наблюдался двухэкспоненциальный процесс. На графике (рисунок 10) изображены температурные зависимости скоростей продольной релаксации обеих компонент. На рисунке видно, что зависимость для быстрой компоненты повторяет зависимость для медленной компоненты, поэтому они относятся к одному процессу релаксации.

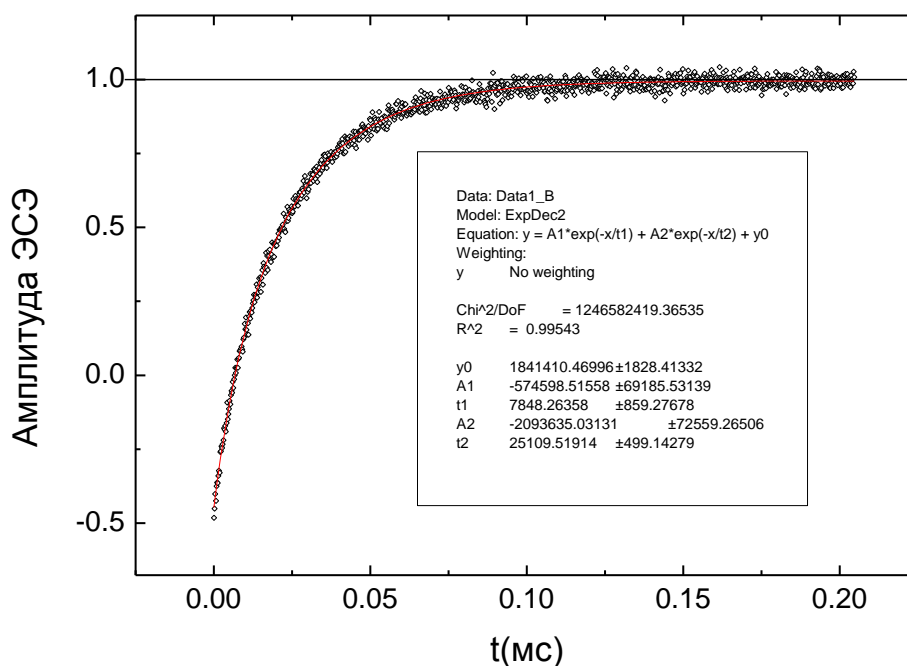


Рисунок 9 – Кривая восстановления продольной намагниченности.

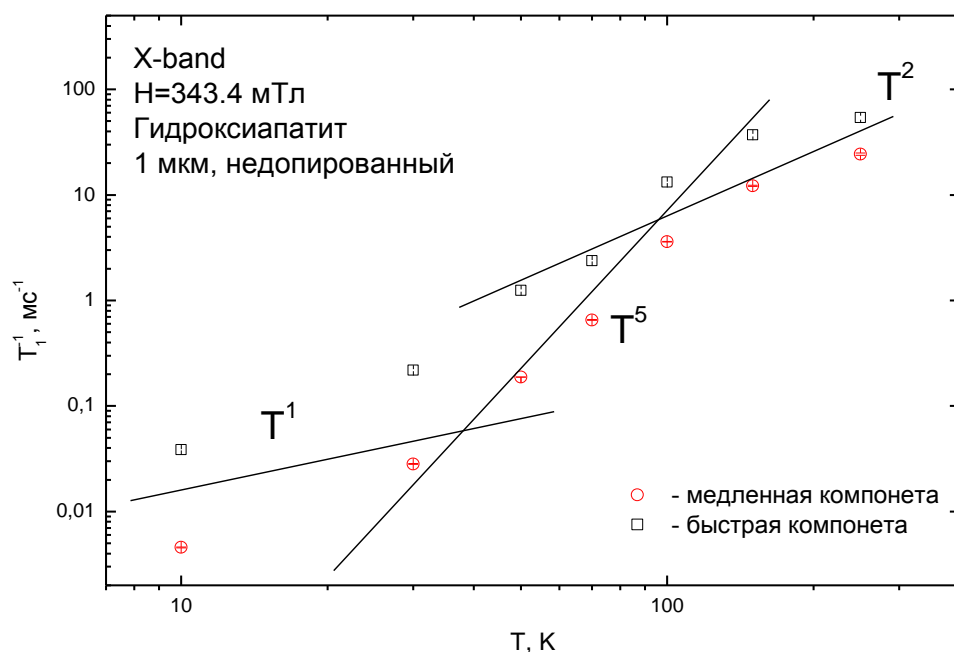
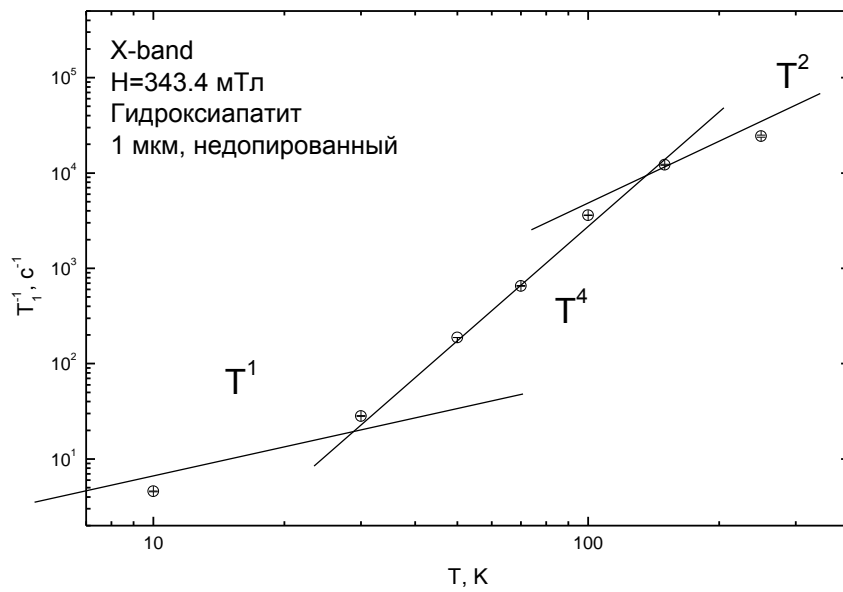


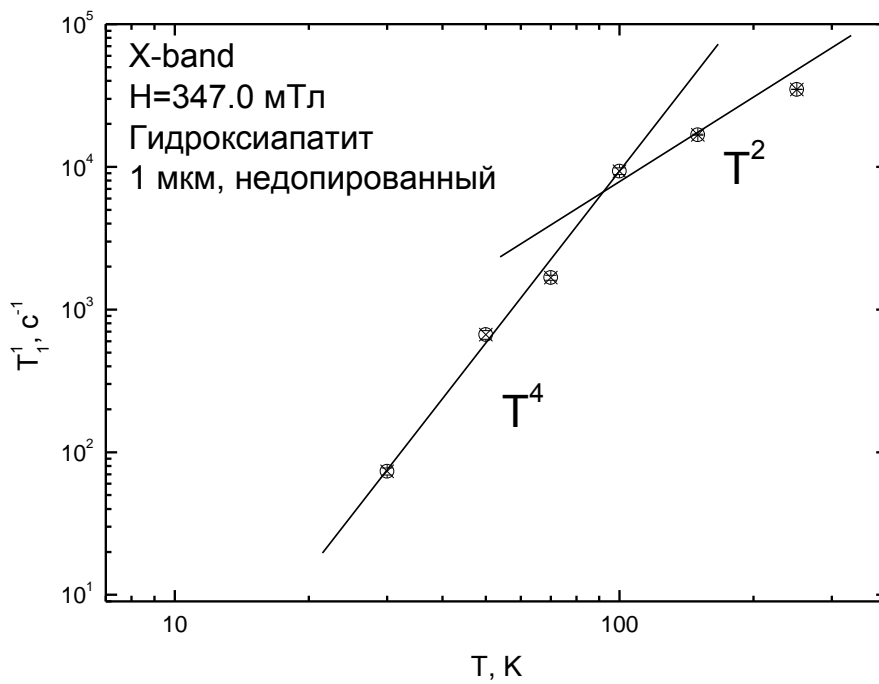
Рисунок 10 - Зависимость скорости спин-решеточной релаксации в образце гидроксиапатита. Медленная и быстрая компоненты.

Обычно за истинное время спин-решеточной релаксации принимается процесс с самым длинным характеристическим временем, так как короткое время обусловлено процессами спиновой диффузии и включает в себя аппаратные особенности спектрометра, такие как длительность импульса, мощность передатчика и т.п. В дальнейшем будет использоваться только длинное время релаксации [12].

Также проверялась ориентационная зависимость времени продольной релаксации. Время восстановления продольной намагниченности также измерялось в разных точках спектра ЭПР (рисунок 6). На двух пиках: в магнитном поле  $H=343,4$  мТл (релаксация центров в ориентациях от  $g_{\parallel}$  до  $g_{\perp}$ ) и в поле  $H=347,0$  мТл (релаксация центров только в  $g_{\perp}$ ). Данные зависимости представлены на рисунке 11 (А, Б) Из рисунков видно, что зависимости не имеют существенных различий, поэтому в дальнейшем приводятся результаты только для магнитного поля (центральная линия)  $H=343,4$  мТл.



А



Б

Рисунок 11 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры для разных значений магнитного поля А)  $H=343,4$  мТл Б)  $H=347,0$  мТл.

На рисунке 12 показана температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в образцах недопированного гидроксиапатита с размерами 30 нм и 1000 нм. Можно выделить 3 основных диапазона. Для больших температур имеем зависимость  $T^2$ , что соответствует двухфононному Рамановскому процессу [12]. В диапазоне температур 20-100 К зависимость скорости продольной релаксации ( $T_1^{-1}$ )  $\text{NO}_3^{2-}$  центров от температуры частиц со средним диаметром 1 мкм описывается законом  $\sim T^4$ , отличным от обычных  $T^9$  или  $T^5$ . Для частиц со средним диаметром 30 нм зависимость  $T_1^{-1}$  описывается законом  $T^{3.5}$ , что позволяет сделать предварительные выводы о влиянии размера наночастиц на скорость релаксации. При понижении температуры наблюдаем отклонение зависимости от приведенных выше величин. Мы считаем, что это должен быть прямой процесс, который пропорционален  $T^1$ .

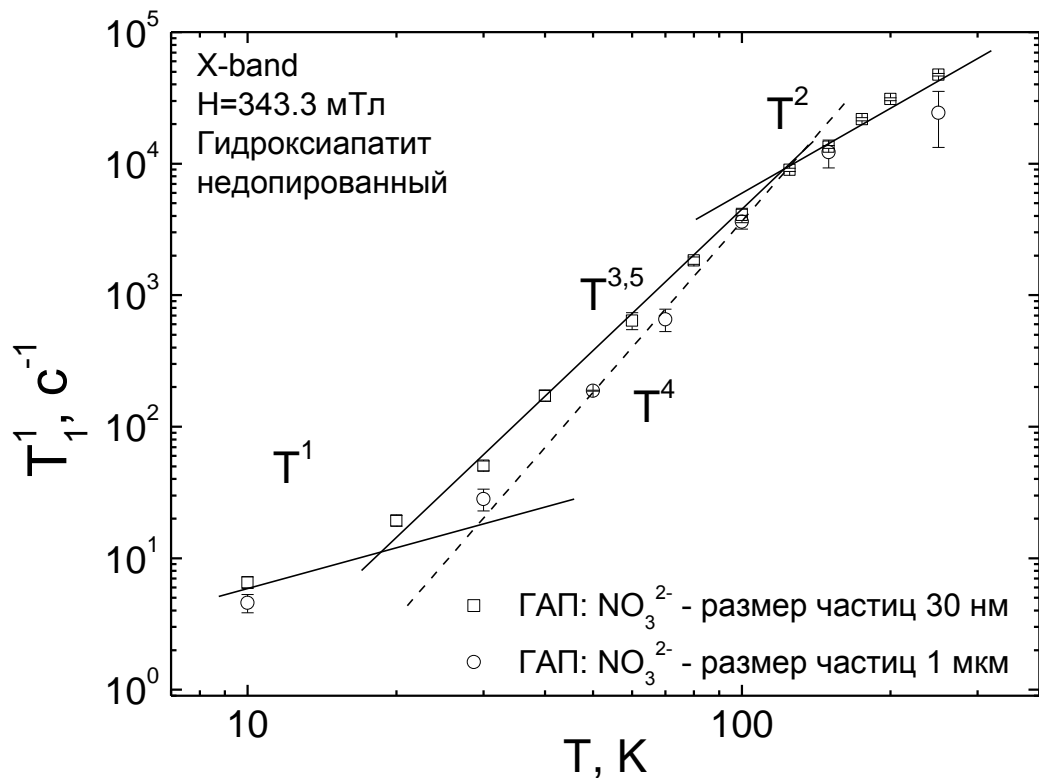


Рисунок 12 - Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  в образцах гидроксиапатита «недопированного» 30 нм и 1000 нм.



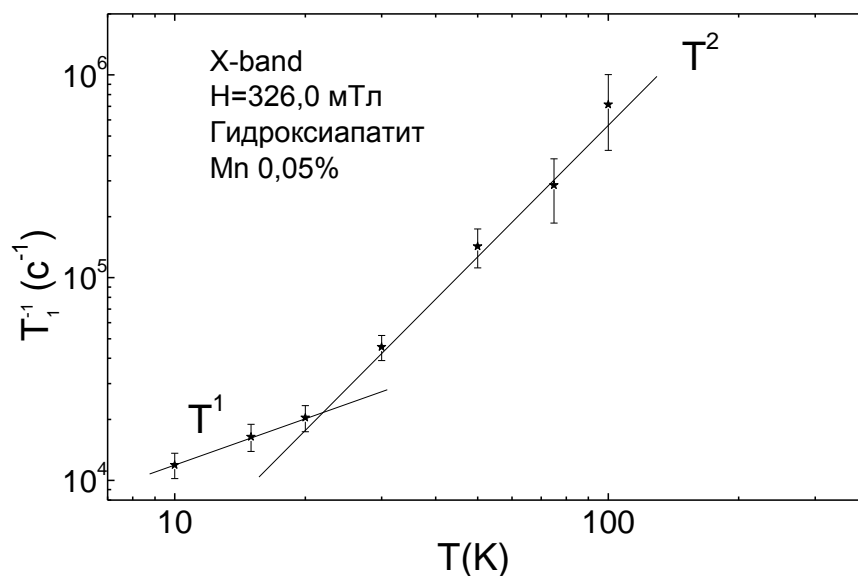


Рисунок 13 – Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  для ионов  $Mn^{2+}$  в образцах гидроксиапатита, допированного марганцем.

Для образцов гидроксиапатита, допированного ионами марганца также была получена зависимость скорости спин-решеточной релаксации как для ионов  $Mn^{2+}$ , так и для комплексов  $NO_3^{2-}$  в этом же образце. На рисунке 13 показана зависимость скорости спин-решеточной релаксации ионов марганца. Видно, что в температурном диапазоне 30-100 К имеется зависимость  $T^2$ , которая соответствует Рамановскому двухфононному процессу.

Сравним температурные зависимости спин-решеточной релаксации для образцов гидроксиапатита, размером 30 нм, без примеси и допированным ионами марганца. На рисунке 14 показаны температурные зависимости спин-решеточных релаксаций для «недопированного» гидроксиапатита размером 30 нм на центрах  $NO_3^{2-}$  и «допированного» примесью ионов  $Mn^{2+}$  на центрах  $NO_3^{2-}$  и на центрах  $Mn^{2+}$ . Релаксация на примесных центрах марганца в области высоких и средних температур соответствует двухфононному процессу и пропорциональна  $T^2$ . Для  $NO_3^{2-}$  центров в ГАп с примесью ионов  $Mn^{2+}$  можно увидеть изменение скорости релаксации в сторону увеличения. Так как кристаллические структуры ГАп с марганцем и без марганца идентичны, то это означает, что марганец влияет на скорость спин-решеточной релаксации. А оказывать влияние он может только в случае, когда оба центра находятся в одной частице.

Таким образом, температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации могут выявить новые данные о расположении примесей в наночастицах и их размерах.

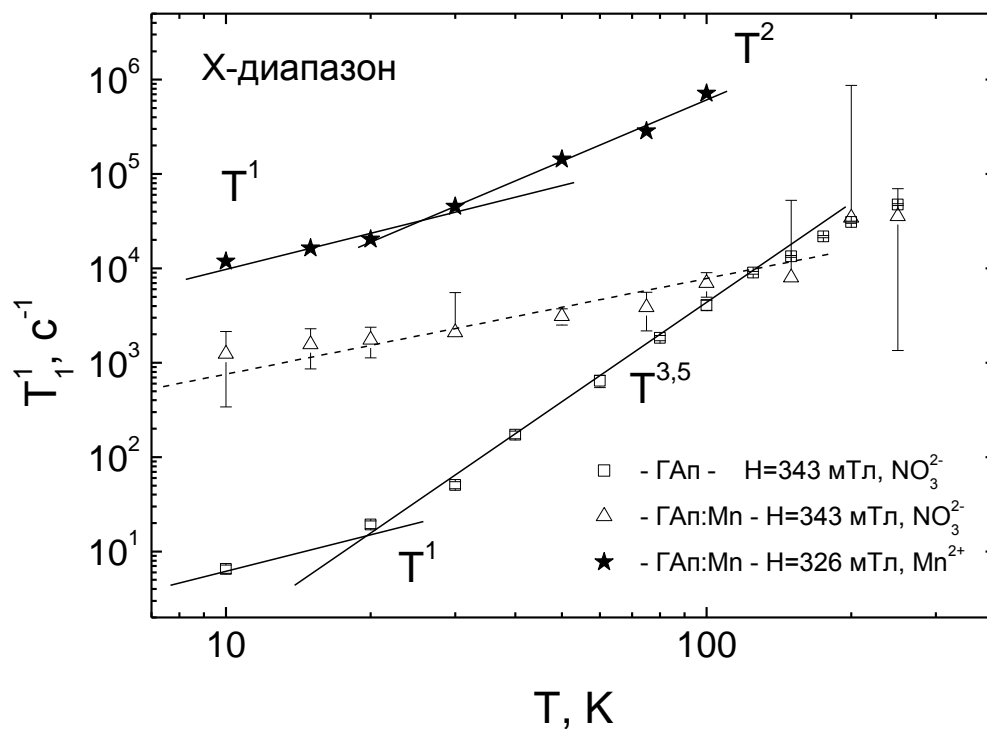


Рисунок 14. - Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  в образцах гидроксиапатита (30 нм) с примесью  $\text{Mn}^{2+}$  и без нее.

## Результаты и выводы

1) Был освоен программный пакет Origin, обработаны зависимости восстановления продольной намагниченности и построены спектры ЭПР и зависимости времени релаксации.

2) Изучены методы исследования продольной и поперечной электронных релаксаций в твердых телах.

3) В диапазоне температур 20-100 К зависимость  $T_1^{-1}$   $\text{NO}_3^{2-}$  центров от температуры частиц со средним диаметром 1 мкм описывается законом  $\sim T^4$ , отличным от обычных  $T^9$  или  $T^5$ .

4) Для частиц со средним диаметром 30 нм эта зависимость  $T_1^{-1}$  описывается законом  $T^{3.5}$ , что позволяет сделать предварительные выводы о влиянии размера наночастиц на скорость релаксации.

5) Резкое изменение времени релаксации  $\text{NO}_3^{2-}$  центров в гидрокиапаите с примесью ионов  $\text{Mn}^{2+}$  указывает на сосуществование этих двух центров в одной наночастице.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Liu, Y. Influence of calcium phosphate crystal assemblies on the proliferation and osteogenic gene expression of rat bone marrow stromal cells / Y. Liu, P.R. Cooper, J.E. Barralet, et al. // *Biomaterials*. – 2007. – V. 28. – P. 1393
2. Shi, Z. Size effect of hydroxyapatite nanoparticles on proliferation and apoptosis of osteoblast-like cells / Z. Shi, X. Huang, Y. Cai, et al. // *Acta biomaterialia*. – 2009. – V. 5. – P. 338
3. Epple, M. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine / M. Epple, K. Ganesan, R. Heumann, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20, № 1. – P. 18
4. Bouyer, E. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension / E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* – 2000. – V.11(8). – P. 523
5. John W. Hydroxylapatite Handbook of Mineralogy / W. John, Richard A., Kenneth W. et. all. - US: Mineralogical Society of America. - 2000. –p. 351
6. Kovaleva, E.S. Bioresorbable carbonated hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$  powders for bioactive materials preparation / E.S. Kovaleva, M.P. Shabanov, V.I. Putlyaev, et. all// *Cent. Eur. J. Chem.* – 2009. – V.7(2). – P. 168
7. Gafurov, M. Nitrogen-containing species in the structure of the synthesized nano-hydroxyapatite / M.Gafurov, T.Biktagirov, V.Yavkin, et. all// *Письма в ЖЭТФ*. -2014. –Т. 99. -N.4. -С. 223
8. Вертц, Дж. Теория и практические применения метода ЭПР / Дж.Вертц, Дж. Болтон. –М.: Мир, 1975. –49 с.
9. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов  $T.1$  / А. Абрагам, Б. Блини. - М: Мир, 1973. -652 с.
10. Кутьин, Ю. С Настройка спектрометра X-диапазона фирмы Брукер серии Elexsys и измерение спектров ЭПР в стационарном режиме / Ю. С. Кутьин, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, Н. И. Силкин. –К.: 2012. -37 с.
11. Кутьин, Ю. С. ЭПР спектрометр Elexsys E580. Часть 2: Импульсный режим, настройка и работа / Ю. С. Кутьин, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, Н. И. Силкин. –К.: 2012. -41 с.
12. Салихов, К.М. Электронное спиновое эхо и его применение / К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков - М: Наука, 1976. -343 с.