

УДК 535.34

*С. МУНХЦЭЦЭГ (МОНГОЛИЯ), Н.А. ПОКЛОНСКИЙ, А.В. ХОМИЧ (РОССИЯ),
Н.И. ГОРБАЧУК, Н.М. ЛАПЧУК*

АНАЛИЗ ФОРМ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

The results of research by electron paramagnetic resonance (EPR) method of coals (anthracite) from blow-out- and nonblowout-dangerous areas of Donetsk mine are presented. The technique of analysis of complex EPR spectra, which is distinguished by construction of difference spectra for different levels of MW power, is proposed. It is established that resulting EPR spectrum of blowout-dangerous anthracite is approximated by sum of five lines. For realization of approximation of nonblowout-dangerous anthracite spectrum it is enough two EPR lines. The complex (more components) EPR spectrum of blowout-dangerous anthracites indicates their greater inhomogeneity, in accordance with the literary data.

Неоднородность каменных углей (в том числе антрацитов) и их петрографических составляющих - мацералов (экзинит, витринит, инертинит) обуславливает существование разных групп парамагнитных центров, связанных с разными молекулярными компонентами. Это приводит к тому, что спектры электронного пара-

магнитного резонанса (ЭПР) углей представляют собой суперпозиции сигналов [1-4]. Спектр ЭПР каменных углей, состоящий из двух или более компонент с разной шириной, наблюдался многими исследователями при разных условиях, например, после удаления веществ, растворимых в этилендиамине, пиридине и тетрагидрофуране при комнатной температуре [5], при адсорбции воды или йода [6], десорбции кислорода [7]. Тенденция появления многокомпонентных сигналов ЭПР характерна также для углей с высоким содержанием углерода [5]. Выделение отдельных компонент из названных спектров углей позволяет получать информацию об их молекулярной (и надмолекулярной) структуре, что необходимо для дальнейшего развития работ по прогнозированию выбросоопасности угольных пластов [8].

Цель работы - методом электронного парамагнитного резонанса изучить каменные угли (антрациты) из выбросо- и невыбросоопасных зон, выполнить с помощью различных методов анализ линий ЭПР, представляющих собой суперпозицию нескольких сигналов.

Материал и методика

Исследовались образцы антрацитов, взятых из выбросоопасной (порошок массой ≈ 20 мг) и невыбросоопасной зоны (штуф массой ≈ 15 мг) Донецкого месторождения. Регистрация спектров ЭПР выполнялась в лабораторных условиях на спектрометре «Radio PAN SE/X 2543», работающем в X-диапазоне с частотой модуляции поляризуемого магнитного поля 100 кГц и амплитудой модуляции 0,1 мТл. Чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина $Ru(Al_2O_3:Cr)$, закрепленный на стенке H_{102} -резонатора. Образцы располагались в центре резонатора в пучности магнитной компоненты СВЧ-поля. Индукция постоянного магнитного поля измерялась датчиком ЯМР, а частота сверхвысокочастотного электромагнитного излучения - частотомером. Максимальная СВЧ-мощность в резонаторе 70 мВт.

Ширина линии ЭПР определялась расстоянием между экстремальными точками первой производной линии поглощения. g -Фактор линии находили по формуле $g = \hbar / \mu_B B_0$, где \hbar - постоянная Планка, μ_B - магнетон Бора, $\omega / 2\pi$ - микроволновая частота, B_0 - магнитная индукция, соответствующая резонансу.

В случае чисто спин-спинового взаимодействия неспаренного электрона с окружающими его атомами форма линии поглощения является гауссовой [9, 10]:

$$Y_G = Y_G^{(m)} \exp \left[(-\ln 2) \left(\frac{B - B_0}{\delta B_{1/2} / 2} \right)^2 \right],$$

$$I_G = \frac{dY_G}{dB} = (-2 \ln 2) Y_G^{(m)} \frac{(B - B_0)}{(\delta B_{1/2} / 2)^2} \exp \left[(-\ln 2) \left(\frac{B - B_0}{\delta B_{1/2} / 2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где $Y_G^{(m)}$ - амплитуда сигнала поглощения, B - индукция магнитного поля, $\delta B_{1/2}$ - полуширина линии $Y_G(B)$ на половине ее высоты; $\Delta B_{pp} = \delta B_{1/2} / \sqrt{2 \ln 2}$ - расстояние между экстремумами первой производной $I_G(B)$ линии поглощения гауссовой формы.

В случае делокализации электронных спинов по области, достаточно большой для усреднения локальных полей, при полной идентичности всех парамагнитных частиц и в отсутствие существенных кристаллических полей происходит сужение линии ЭПР в центре и расширение ее на краях, в результате линия приобретает лоренцеву форму [9, 10]:

$$Y_L = Y_L^{(m)} \left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\delta B_{1/2} / 2} \right)^2 \right]^{-1},$$

$$I_L = \frac{dY_L}{dB} = -2 Y_L^{(m)} \frac{B - B_0}{(\delta B_{1/2} / 2)^2} \left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\delta B_{1/2} / 2} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (2)$$

$\Delta B_{pp} = \delta B_{1/2} / \sqrt{3}$ - расстояние между экстремумами функции $I_L(B)$, ширина линии.

Анализ спектров ЭПР выполнялся следующими методами:

1) методом линейных анаморфоз [11], заключающимся в построении зависимости интенсивности $I(B) \cong I$ сигнала ЭПР от магнитного поля B вблизи резонансного значения B_0 в координатах, в которых сигнал с гауссовой (1) либо лоренцевой (2) формой линии представляет собой прямую;

2) методом аппроксимации, согласно которому экспериментальный спектр аппроксимируется суперпозициями линий Гаусса и Лоренца [12] (т. е. наложением нескольких сигналов с разной шириной линий и g -факторами, принадлежащих к нескольким группам парамагнитных центров);

3) предлагаемым нами методом, суть которого состоит в построении разности спектров, регистрируемых при различных уровнях СВЧ-мощности (далее - разностные спектры). Метод является развитием результатов работ [4, 13, 14] и позволяет анализировать спектры каменных углей, используя различный характер насыщения парамагнитных центров разной природы. Метод исследования формы спектров ЭПР, измеренных в широком диапазоне значений СВЧ-мощности, эффективен в тех случаях, когда одна из компонент спектра ЭПР насыщается по интенсивности при относительно невысоких значениях СВЧ-мощности. Так, при исследовании природных алмазов, имплантированных ионами N^+ [13], сигнал, обусловленный углеродными оборванными связями, насыщался при мощности ≈ 1 мВт, тогда как сигнал с тем же g -фактором, обусловленный наличием областей аморфного углерода, не испытывал насыщения при мощностях на порядок выше.

Результаты и их обсуждение

Невыбросоопасный уголь. Спектр ЭПР антрацита при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ (относительно 70 мВт) представляет собой одиночную асимметричную линию (рис. 1, 1) шириной $\Delta B_{pp} = 0,07$ мТл и g -фактором 2,0027. Угли, в частности антрациты, неоднородны, и сигналы ЭПР антрацитов достаточно часто являются асимметричными, что свидетельствует о наличии по меньшей мере двух компонент с различающимися g -факторами.

Метод линейных анаморфоз (формулы (1) и (2)) показывает, что высокополюсовое крыло спектра невыбросоопасного антрацита (рис. 1) имеет лоренцеву форму. Асимметрия сигнала ЭПР ограничивает возможности применения метода линейных анаморфоз, поэтому для анализа сигнала была использована методика, предлагаемая авторами [12]. Согласно [12] спектр антрацита представлен нами суммой двух лоренцевых линий (см. рис. 1, 2): линия шириной 0,04 мТл и g -фактором 2,0027 (см. рис. 1, 3) и линия шириной 0,09 мТл и g -фактором 2,0030 (см. рис. 1, 4).

Ширина линии ЭПР зависит от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами окружающих ядер (решетки) и электронов. Для таких углей, как антрациты, узкие сигналы парамагнитных центров обусловлены сильным обменным взаимодействием и большим временем спин-решеточной релаксации. Сужение лоренцевой линии ($\Delta B_{pp} \approx 0,04$ мТл) может быть, в частности, связано с делокализацией π -электрона в многокольцевых ароматических структурах угля, при этом частота делокализации электрона становится значительно больше частоты, обусловленной только спин-спиновым взаимодействием в отсутствие обменного взаимодействия [11]. Таким образом, можно предположить в невыбросоопасных углях наличие двух «типов» областей, отличающихся степенью делокализации неспаренных электронных спинов.

Разложение спектров ЭПР на составляющие, как это было сделано относительно углей в работах [15–18], имеет существенные недостатки прежде всего из-за многовариантности самой процедуры разложения. Отсутствует определенность в выборе числа компонент и формы их линий. Вместе с тем известно, что зависимости интенсивности I отдельных компонент линии ЭПР от мощности СВЧ-излучения могут существенно различаться, при этом изменения в ширине линии минимальны. В этом случае, измеряя спектры ЭПР в зависимости от мощности СВЧ-излучения и анализируя их изменения, можно установить более определенно

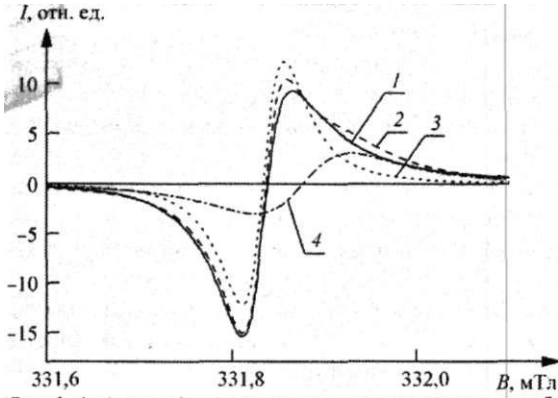


Рис. 1. Аппроксимация экспериментального спектра невыбросоопасного угля при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ. Линия: 1 – экспериментальная, 2 – теоретическая, 3 – лоренцева ($g = 2,0027$), 4 – лоренцева ($g = 2,0030$)

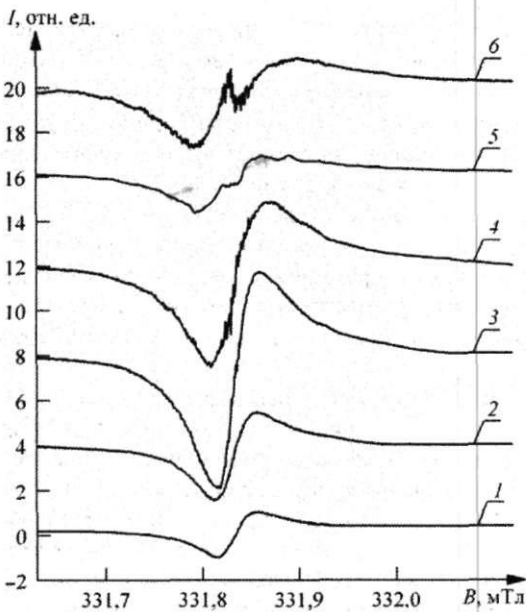


Рис. 2. Спектр ЭПР невыбросоопасного угля, полученный при 30 дБ – 1, разностные спектры для разных пар СВЧ-мощностей: 2 – 20 и 30 дБ, 3 – 10 и 20 дБ, 4 – 5 и 10 дБ, 5 – 3 и 5 дБ, 6 – 1 и 5 дБ. Для наглядности спектры смещены по вертикали

как количество компонент, так и форму линии поглощения отдельного парамагнитного центра.

На рис. 2 показан спектр ЭПР невыбросоопасного угля при ослаблении мощности СВЧ-излучения 30 дБ (спектр 1) и разностные спектры, полученные вычитанием спектров при ослаблении СВЧ-мощности: 20 и 30 дБ (спектр 2), 10 и 20 дБ (3), 5 и 10 дБ (4), 3 и 5 дБ (5), 1 и 5 дБ (6). Почти симметричная линия шириной 0,04 мТл наблюдалась при вычитании спектров для 20 и 30 дБ (см. рис. 2, спектр 2). В то же время разностные спектры при ослаблениях 10 и 20 дБ и 5 и 10 дБ имели сильно асимметричную форму (см. рис. 3, спектры 3 и 4 с шириной 0,14 и 0,06 мТл соответственно), а g -фактор такой же, как у экспериментальной линии ($g = 2,0027$). Спектры 5 и 6 на рис. 2, возможно, состоят из двух линий с разной шириной и g -факторами. Отметим, что приведенные формы линий повторяются в случае вычитания спектров при других значениях СВЧ-мощности. Таким образом, построение разностных спектров позволяет выделить «новые» сигналы ЭПР и получить более полную информацию об объекте исследования.

Выбросоопасный уголь.

Спектр ЭПР угля при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ, вы-

бранного из выбросоопасной зоны, показан на рис. 3. Отличительной особенностью данного угля является то, что спектр состоит из двух линий с совпадающими g -факторами (2,0028), ширина линий 27 мТл (широкой) и 0,56 мТл (узкой). (Узкая линия детально показана на рис. 3 б, 1.)

Проанализируем разными способами форму каждой из наблюдаемых линий ЭПР.

Форма широкой линии, установленная методом линейных анаморфоз, - лоренцева (рис. 4 а), узкой - промежуточная между лоренцевой и гауссовой (рис. 4 б). В центральной части узкая линия соответствует лоренцевой форме (2). При значениях магнитной индукции $B_0 - 1,7\Delta B_{pp} > B > B_0 + 1,7\Delta B_{pp}$ начинается переход к гауссовой форме линии (1).

Широкая линия может быть представлена как суперпозиция двух лоренцевых линий шириной 66 и 22,5 мТл и g -фактором 2,0028 (рис. 3 а, 3, 4), а узкая линия - одной гауссовой (0,66 мТл) с g -фактором 2,0033 (рис. 3 б, 5) и двумя лоренцевыми (0,47 и 0,1 мТл) линиями с совпадающими g -факторами 2,0029 (см. рис. 3 б, 4, 5). Значение g -фактора гауссовой линии больше, чем лоренцевых линий, что говорит о

возможной локализации неспаренных электронов [15]. На рис. 3 показаны аппроксимации спектров ЭПР для линий $\Delta B_{pp} = 27$ мТл (см. рис. 3 а, 2) и $\Delta B_{pp} = 0,56$ мТл (см. рис. 3 б, 2).

Методом вычитания спектров при разных СВЧ-мощностях для широкой линии ЭПР изменений формы и ширины выявлено не было.

Для узкой линии ($\Delta B_{pp} = 0,56$ мТл; рис. 5) наблюдалось небольшое изменение ширины линии разностных спектров при разных парах СВЧ-мощностей. Спектры оказались уже (по сравнению со спектром при ослаблении СВЧ-мощности 30 дБ шириной 0,65 мТл; см. рис. 5, спектр 1): $\Delta B_{pp} = 0,60$ мТл для разностного спектра при ослаблениях 20 и 30 дБ (см. рис. 5, спектр 2); $\Delta B_{pp} = 0,58$ мТл для 15 и 20 дБ (см. рис. 5, спектр 3) и $\Delta B_{pp} = 0,37$ мТл для 5 и 10 дБ (см. рис. 5, спектр 4). При этом форма линии не отличается от формы сигнала при СВЧ-мощности 30 дБ. При большей мощности форма линии искажена (см. рис. 5, спектр 5). На разностном спектре, полученном вычитанием 0 и 5 дБ, в сигнале четко видны две линии, ширина которых 0,28 и 1,47 мТл (см. рис. 5, спектр б). Для всех разностных спектров величина g-фактора равна 2,0029.

Как следует из сопоставления рис. 3 и 5, предложенный нами метод, как и метод авторов [15], позволяет выделять из спектра ЭПР (сложного сигнала) его составляющие. По сравнению с методом [7] он дает более наглядные (на «разностных» спектрах можно увидеть несколько сигналов) результаты и основывается на понятной физической предпосылке - различном характере насыщения парамагнитных центров. Результаты анализа линий ЭПР исследуемых угольных образцов (из выбросо- и невыбросоопасных зон) обобщены в таблице. Из сказанного следует, что линия ЭПР шириной 27 мТл для выбросоопасного угля, описываемая чисто лоренцевым уравнением, обусловлена свободными радикалами («разорванными химическими связями»). Существенное уширение сигнала исследуемого угля может быть связано со спиновым обменом в присутствии парамагнитных ионов металлов (Fe, Al и др.)

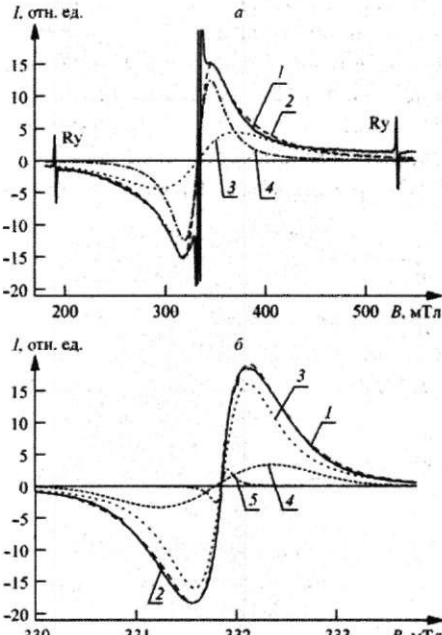


Рис. 3. Аппроксимация спектра ЭПР выбросоопасного угля при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ: а - широкая компонента. Линия: 1 - экспериментальная, 2 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 66$ мТл), 3 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 22,5$ мТл); Ru - линии рубидия; б - узкая компонента. Линия: 1 - экспериментальная, 2 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 0,47$ мТл, $g = 2,0029$), 3 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 0,1$ мТл, $g = 2,0029$), 4 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 0,1$ мТл, $g = 2,0029$), 5 - лоренцева ($\Delta B_{pp} = 0,1$ мТл, $g = 2,0029$)

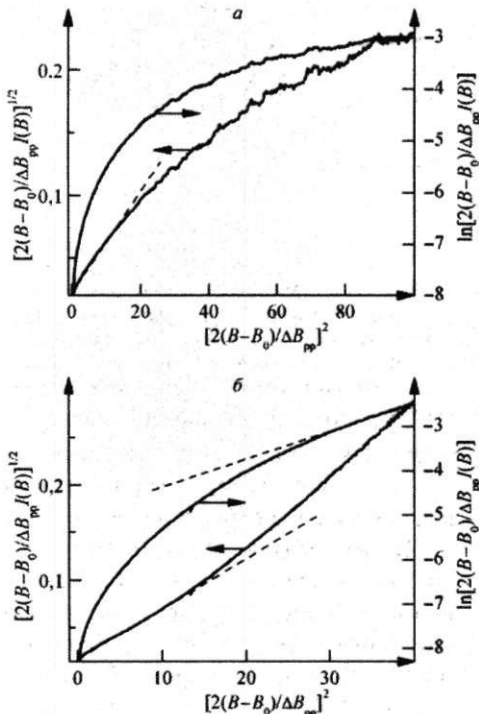


Рис. 4. Линейные анаморфозы спектра ЭПР выбросоопасного угля при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ: а - широкая компонента, б - узкая компонента

и кислорода, механизм воздействия которого заключается в изменении направления спинового магнитного момента электрона на противоположное при взаимодействии с неспаренным электроном [19–21]. Поскольку при таком взаимодействии уменьшается время жизни электрона в данном состоянии, то сигнал ЭПР уширяется. Для углей появление широких сигналов ЭПР связано с высоким содержанием примесей в их составе, например, спектр, имеющий ширину линии 79 мТл, регистрировался от образца золы из места выброса угля.

Анализ спектров ЭПР антрацитов (при ослаблении СВЧ-мощности 1 дБ)

Образцы антрацита	Экспериментальный спектр		Форма линии (метод линейных анаморфоз)	Разложение спектра на составляющие			
	ΔB_{pp} , мТл	g-фактор		Форма линии	ΔB_{pp} , мТл	g-фактор	
Из небросоопасной зоны	0,07	2,0027	Лоренцева	Лоренцева	0,04 0,06	2,0027 2,0030	
Из выбро-соопасной зоны	Широкая линия (рис. 3 а)	27	2,0028	Лоренцева	Лоренцева	66,0 22,5	2,0028 2,0028
	Узкая линия (рис. 3 б)	0,56	2,0028	Промежуточная	Лоренцева —//— Гауссова	0,47 0,1 0,66	2,0029 2,0029 2,0033

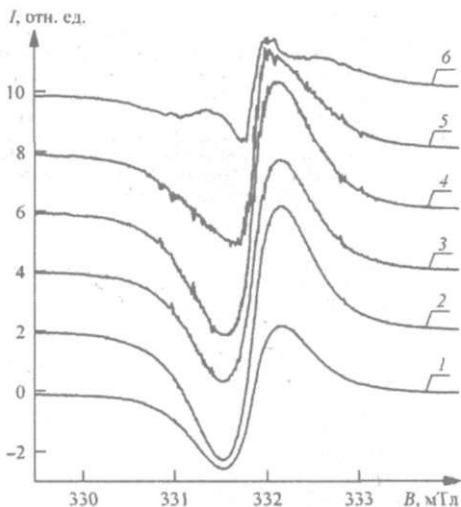


Рис. 5. Спектр ЭПР ($\Delta B_{pp} = 0,56$ мТл) выбро-соопасного угля, полученный при 30 дБ – 1, различные ЭПР спектры для разных пар СВЧ-мощностей: 2 – 20 и 30 дБ, 3 – 15 и 20 дБ, 4 – 10 и 15 дБ, 5 – 5 и 10 дБ, 6 – 0 и 5 дБ. Для наглядности спектры смещены по вертикали

Анализ узкой линии на фоне широкой показывает, что спектр ЭПР состоит из трех компонент с разной шириной и g-факторами и имеет промежуточную лоренц-гауссову форму. Уширение лоренцевой линии до 0,4 мТл по сравнению с линиями спектра ЭПР небросоопасного угля 0,04 и 0,09 мТл согласно [15] объясняется преимущественно диполь-дипольным взаимодействием неспаренных электронов с протонами. Спектры ЭПР углей обусловлены нарушениями sp^n -связей (где $n = 1, 2, 3$) в ароматических и алифатических структурах [16, 17]. Наличие в спектре ЭПР выбро-соопасного антрацита широкой линии гауссовой формы может быть связано с существенным количеством алифатических структур

[18], что согласуется с результатами работы [22]. Парамагнитные центры ароматических (кольцевых) структур соответствуют более узкой лоренцевой линии ($\Delta B_{pp} = 0,1$ мТл). Интенсивность I широкой лоренцевой линии (0,4 мТл) в три раза больше, чем узкой лоренцевой (0,1 мТл) и широкой гауссовой линией (0,6 мТл).

Таким образом, установлено, что сигналы ЭПР как выбро-со-, так и небросо-опасных углей являются суперпозицией нескольких линий, отличающихся шириной и значением g-фактора. Результирующий спектр ЭПР выбро-соопасного антрацита аппроксимируется суммой пяти линий ЭПР (компонент): двух широких (66,0 и 22,5 мТл) и трех узких (0,47, 0,1 и 0,66 мТл). Для осуществления аппроксимации спектра ЭПР небросоопасного антрацита достаточно двух линий, ширина которых 0,04 и 0,06 мТл. Сложный (большее число компонент) спектр ЭПР выбро-соопасных антрацитов свидетельствует об их большей неоднородности, что согласуется с выводами работы [23].

Предложенный в данной статье метод анализа разностных спектров ЭПР, измеренных при изменении мощности, может быть использован для проведения анализа сложных сигналов ЭПР других углеродных материалов (кристаллов синтетического алмаза, углеродных пленок различного состава и структуры). Дальнейшее развитие метода разностных спектров, полученных при определенных уровнях возбуждения СВЧ-мощностей, позволит определять характер связи неспаренного электрона с окружающими его атомами.

Авторы признательны Г.Д. Фролкову за предоставленные образцы углей. Работа выполнена при поддержке грантами БРФФИ (№ Ф07Мн-001) и РФФИ (№ 07-03-00956).

1. Retcofsky H.L., Stark J.M., Friedel R.A. // Anal. Chem. 1968. Vol. 40. P. 1699.
2. Ito O., Seki H., Iino M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. Vol. 60. № 8. P. 2967.
3. Pilawa B., Wieckowski A.B., Wachowska H., Kozłowski M. // Fuel. 1998. Vol. 77. № 14. P.-1561.
4. Бервено В.П. // Химия твердого топлива. 1982. № 1. С. 57.
5. Duber S., Wieckowski A.B. // Fuel. 1984. Vol. 63. № 12. P. 1641.
6. Sanada Y., Sasaki M., Kumagai H., Aizawa S., Nishizawa T., Minco T., Chiba T. // Ibid. 2002. Vol. 81. P. 1397.
7. Pilawa B., Wieckowski A.B., Duber S. // Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie - Hydrocarbon Technology. 1990. Vol. 43. № 6. P. 240.
8. Эттингер И.Л. Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы: (Твердые растворы газов в недрах Земли). М., 1988.
9. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. Новосибирск, 1962.
10. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
- П.Тихомирова Н.Н., Воеводский В.В. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. № 6. С. 829.
12. Pilawa B., Wieckowski A.B., Wachowska H., Kozłowski M. // Mol. Phys. Rep. 2001. Vol. 34. P. 127.
13. Show Y., Izumi T., Deguchi M. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 1997. Vol. 127/128. P. 217.
14. Карягин С.Н., Константинова Е.А. // ФТП. 1992. Т. 26. № 12. С. 2129.
15. Pilawa B., Wieckowski A. B., Pietrzak R., Wachowska H. // Fuel. 2002. Vol. 81. № 15. P. 1925.
16. Pilawa B., Trzebiecka B., Wi?ckowski A. B. // Ibid. 1991. Vol. 70. № 9. P. 1109.
17. Pilawa B., Wieckowski A.B., Pietrzak R., Wachowska H. // Central European Journal of Chemistry. 2007. Vol. 5. P. 330.
18. Pilawa B., Wieckowski A.B., Lewandowski M. // Fuel. 1995. Vol. 74. P. 1654.
19. Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.В. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 2. С. 224.
20. Лиштван И.И., Жуков В.К., Картель Н.Т., Стригуцкий Л.В. // Химия твердого топлива. 1999. № 4. С. 50.
21. Houze E., Nechtschein M. // Synthetic Metals. 1997. Vol. 84. № 1-3. P. 947-948.
22. Фролков Г.Д., Фандеев М.И., Малова Г.В. и др. // Химия твердого топлива. 1997. № 5. С. 22.
23. Адашкевич С.В., Стельмах В.Ф. // Низкоразмерные системы: Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. науч. тр. / Под ред. В.Ф. Стельмаха, А.К. Федотова. Мн., 1998. С. 28.

Поступила в редакцию 20.08.07.

Мунхицэг Самбуу - аспирант кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники. Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор Н.А. Поклонский.

Николай Александрович Поклонский - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники.

Александр Владимирович Хомич - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИРЭ РАН.

Николай Иванович Горбачук - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники.

Наталья Михайловна Ланчук - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники.