ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

ЭПР

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Открытие явления ЭПР

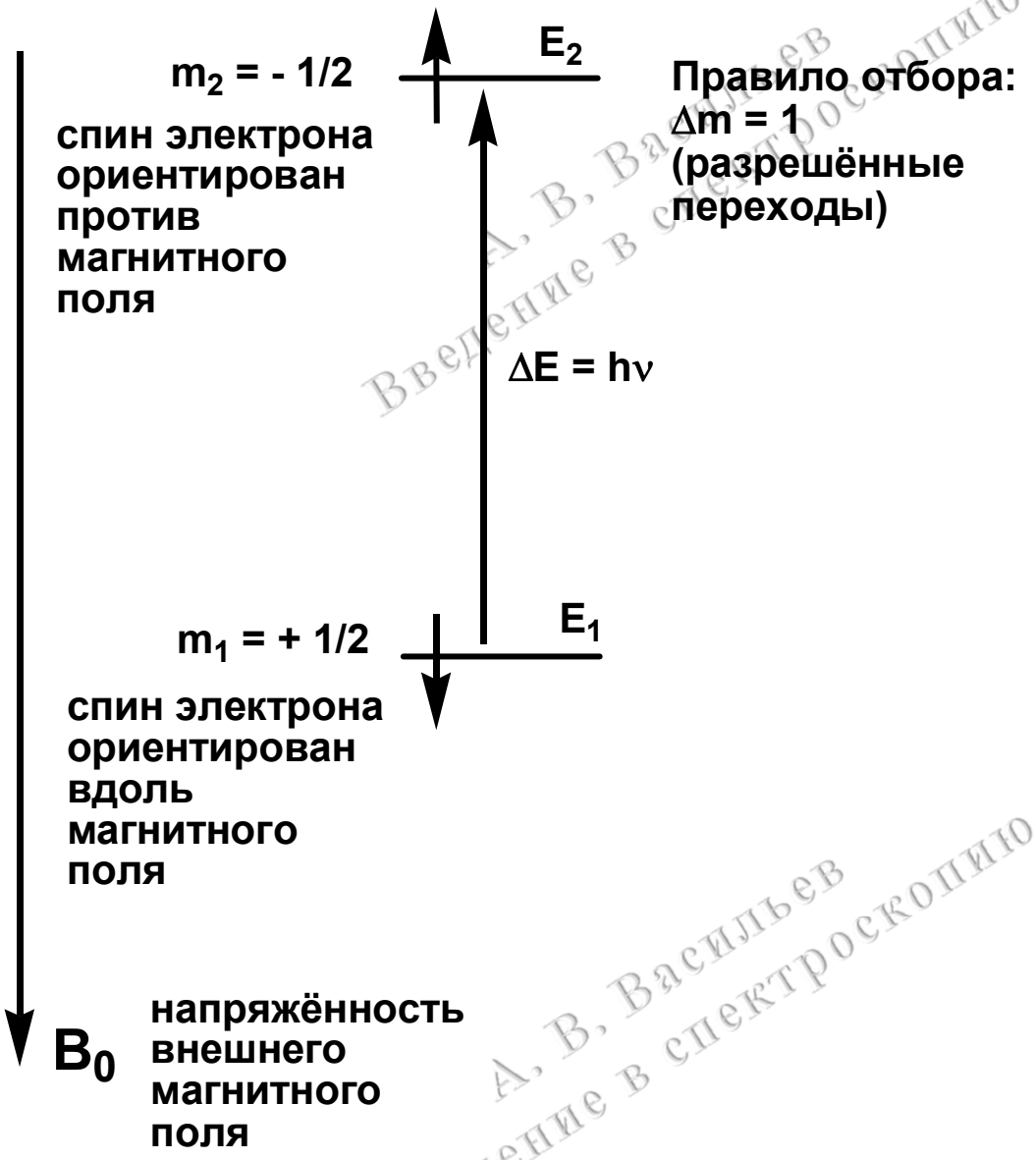
1944 г. – Е.К. Завойский (Казань).

Евгений Константинович Завойский (1907-1976), русский физик-экспериментатор, открыл явление ЭПР.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Электрон в магнитном поле

Электрон имеет спин $I = 1/2$ и, соответственно, два значения магнитного квантового числа: $m_1 = +1/2$, $m_2 = -1/2$.



А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Основное уравнение ЭПР

$$\Delta E = h\nu = \beta_E \times g_E \times B_0$$

$$\boxed{\nu = \frac{\beta_E \times g_E \times B_0}{h}}$$

B_0 – напряжённость магнитного поля;

ν – резонансная частота;

h – постоянная Планка;

β_E – Магнетон Бора – константа

9.2733×10^{-21} эрг/э

g_E – константа “фактор g” 2.0023

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Объекты, регистрируемые методом ЭПР

Спектроскопия ЭПР – метод, применимый для обнаружения только систем с ненулевым суммарным электронным спиновым моментом.

В ЭПР регистрируется сигнал неспаренного электрона.

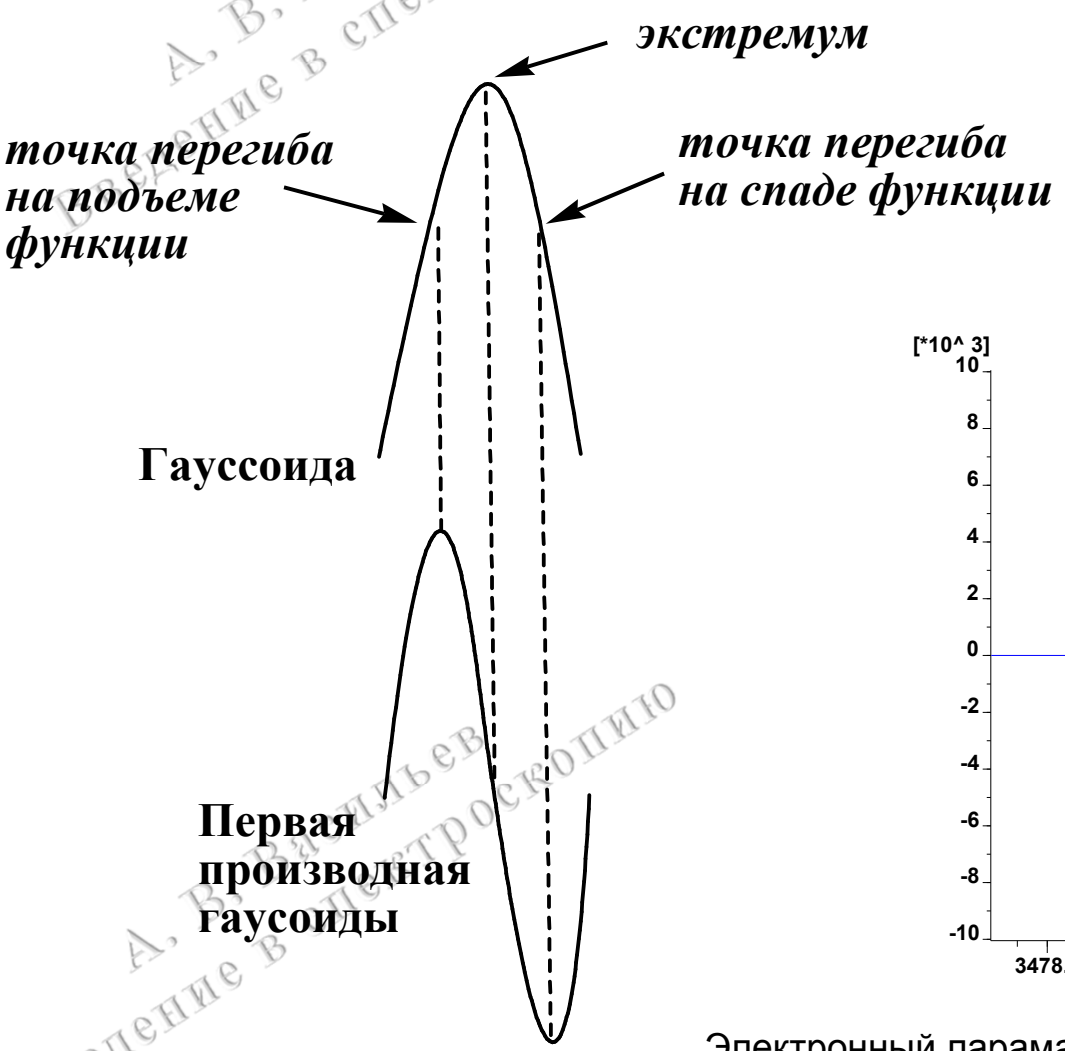
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

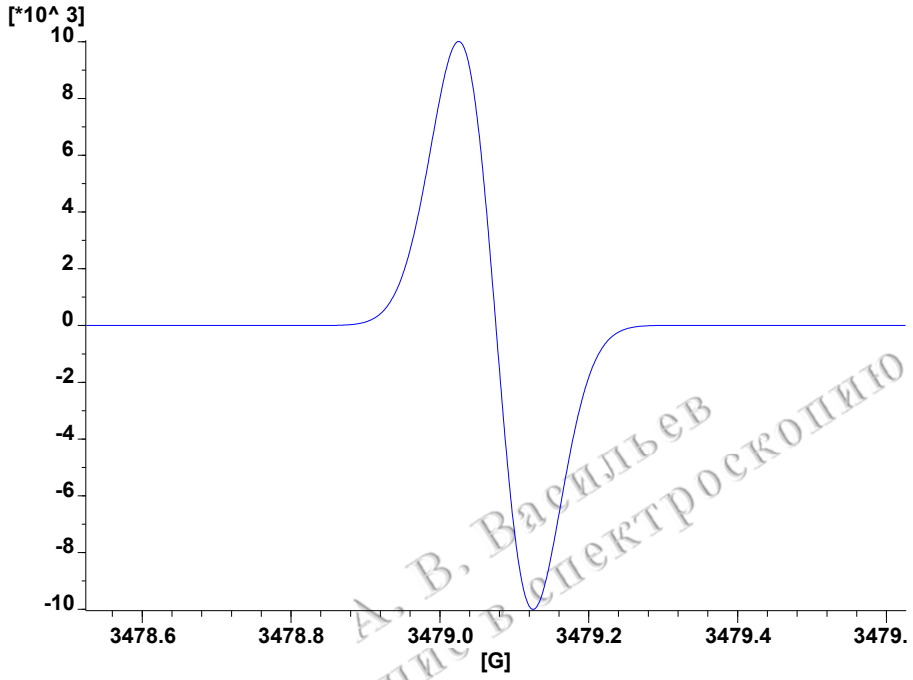
Частицы, наблюдаемые в ЭПР:

- **Свободные радикалы.**
- **Ион-радикалы (катион-радикалы, анион-радикалы).**
- **Частицы в триплетном состоянии.**
- **Парамагнитные ионы переходных и редкоземельных металлов.**

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Сигнал в ЭПР – первая производная сигнала поглощения





А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Понятие о сверхтонком взаимодействии

Спин-спиновое взаимодействие между неспаренным электроном и магнитными ядрами приводит к расщеплению сигнала электрона.
В спектрах ЭПР проявляется сверхтонкое взаимодействие (СТВ).

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

СТВ характеризуется константой *a*, измеряемой в Гауссах [Гс].

$$a = Q \times \rho$$

Q – постоянная;

ρ – спиновая плотность на атоме.

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Мультиплетность сигналов в спектрах ЭПР определяется соотношением:

$$M_e = (2N_1I_1 + 1) \times (2N_2I_2 + 1) \times \ldots..$$

Если ядра N – протоны с I = 1/2, то:

$$M_e = (N_1 + 1) \times (N_2 + 1) \times \ldots.$$

M_e – мультиплетность сигнала электрона;
N – число ядер связанных СТВ с электроном.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Относительная интенсивность сигналов внутри мультиплетов. Треугольник Паскаля.

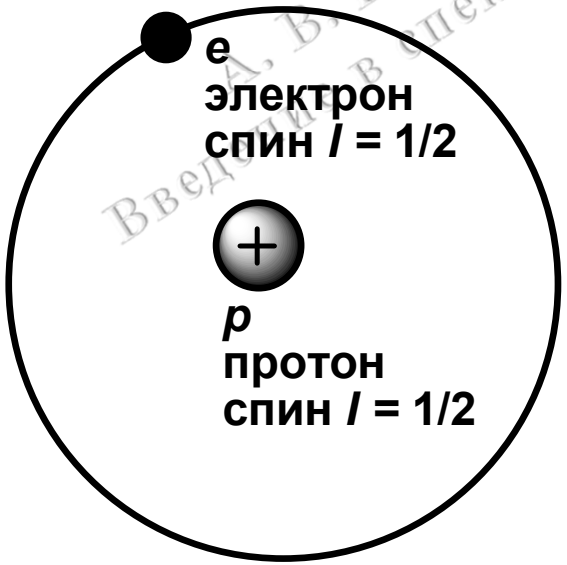
Число ядер N													Сигнал
0							1						синглет
1						1		1					дублет
2					1		2		1				триплет
3				1		3		3		1			квартет
4			1		4		6		4		1		квинтет
5		1		5		10		10		5		1	секстет
6	1		6		15		20		15		6		1	септет

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Примеры спектров ЭПР со СТВ электрона с одной группой магнитных ядер

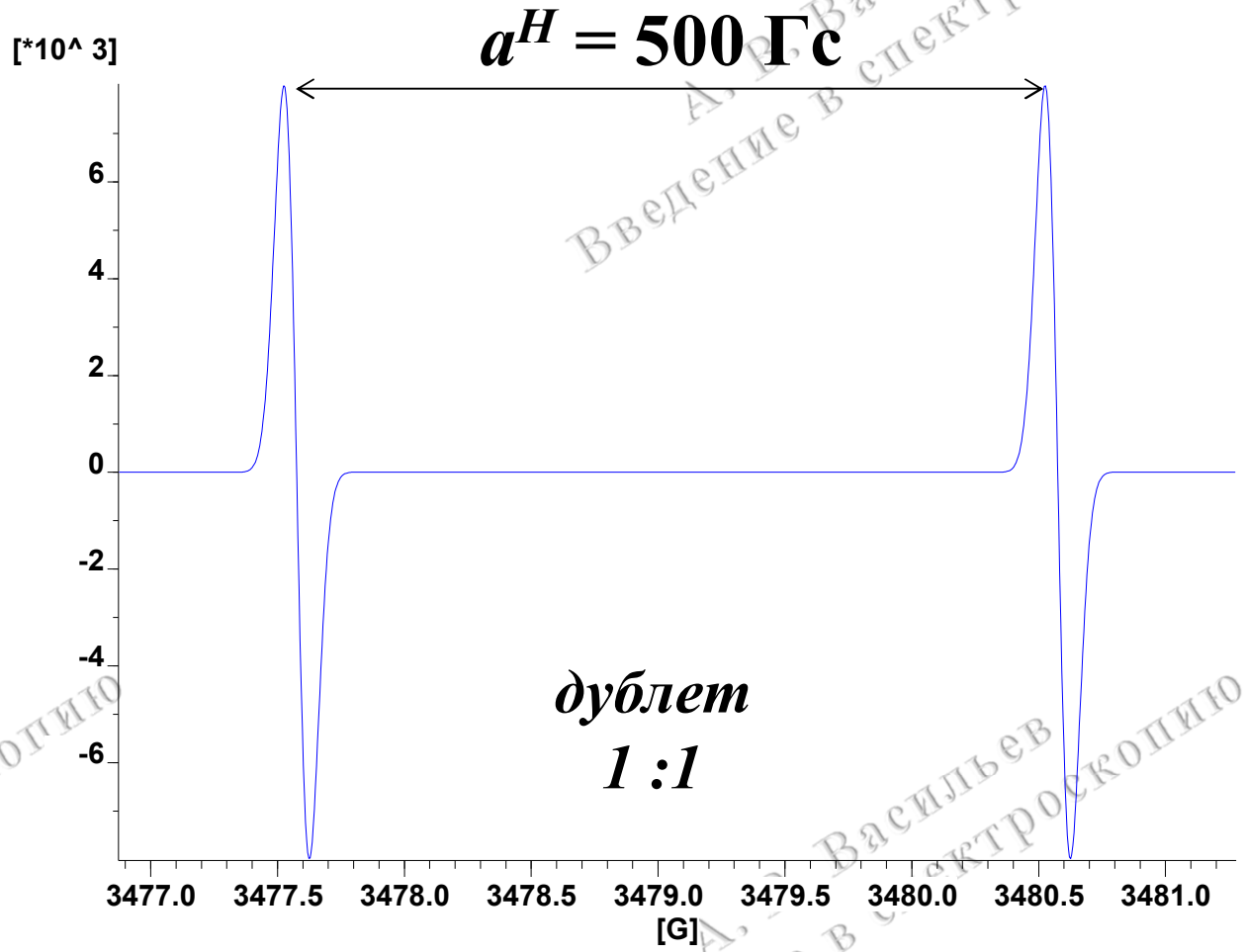
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

1. Атом водорода.



$$M_e = (N + 1) = 1 + 1 = 2$$

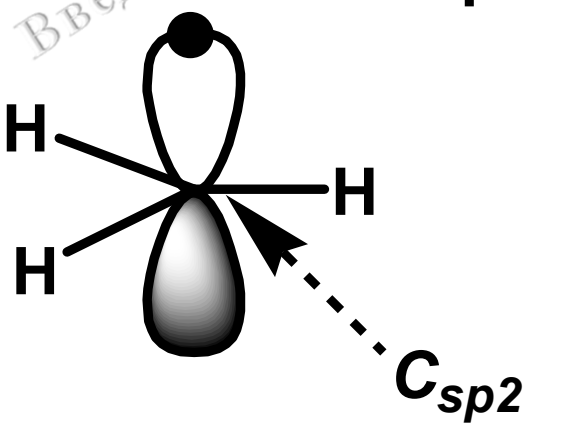
дублет

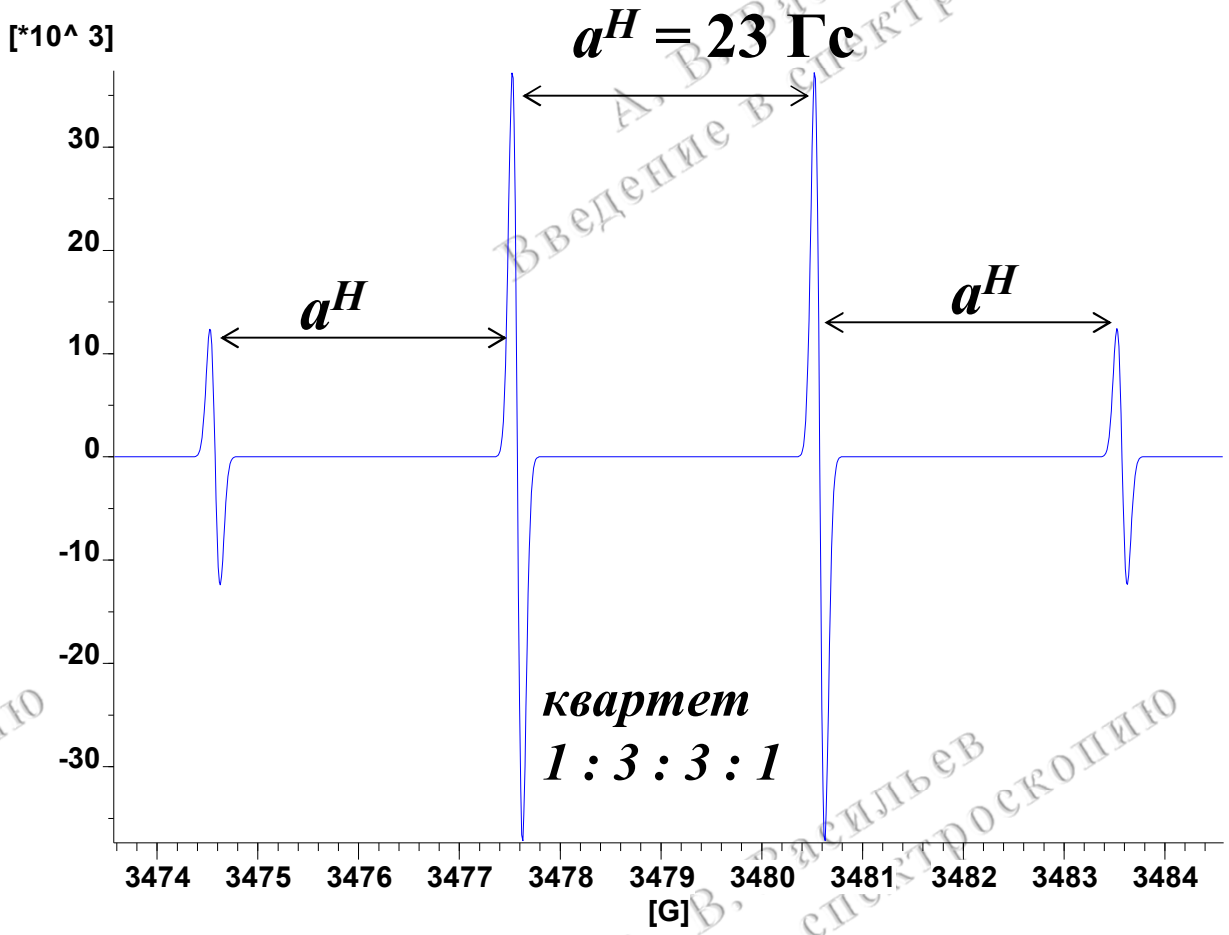


А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

2. Метильный радикал.

$H_3C^{\bullet}$

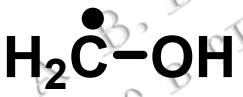


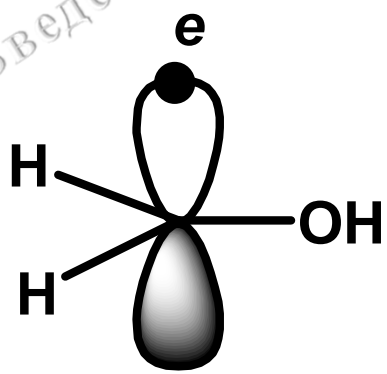


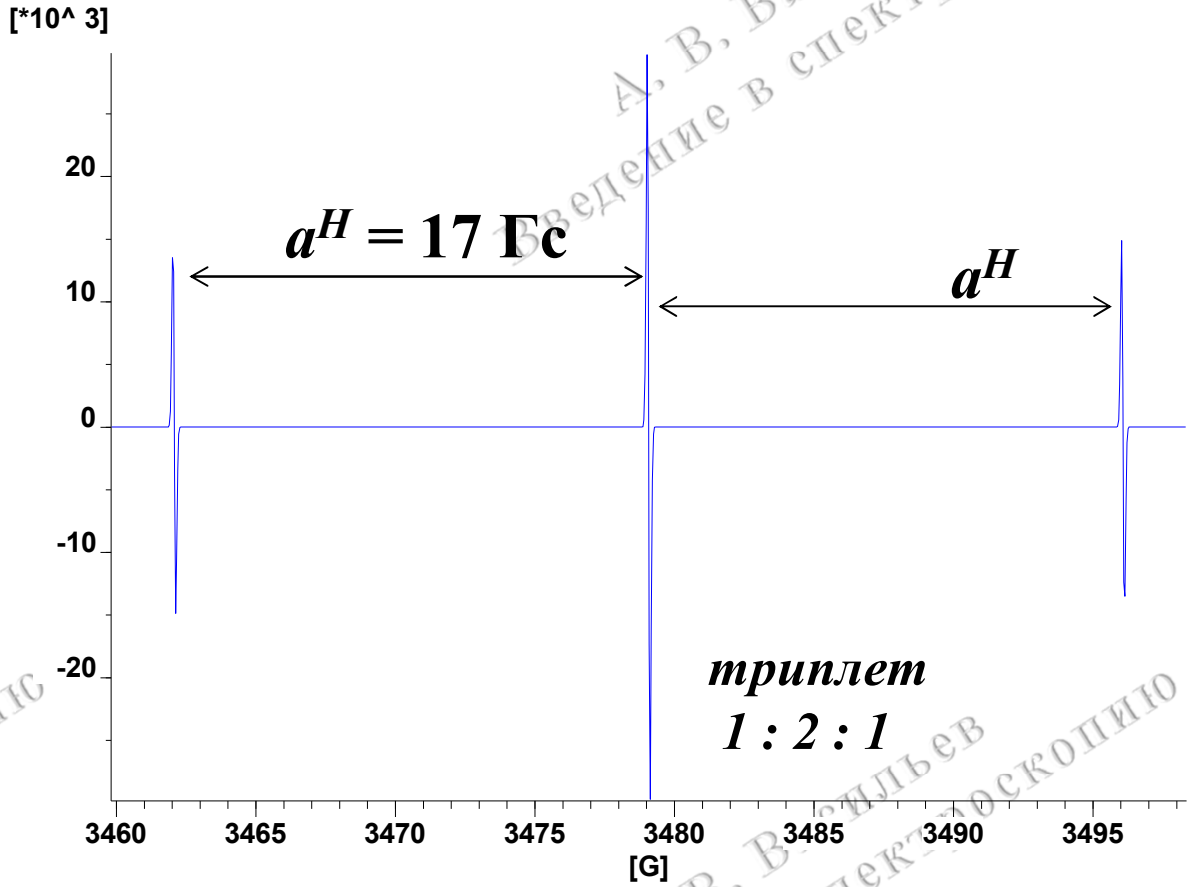
$M_e = (N + 1) =$
$= 3 + 1 = 4$
квартет

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

3. Гидроксиметильный радикал.







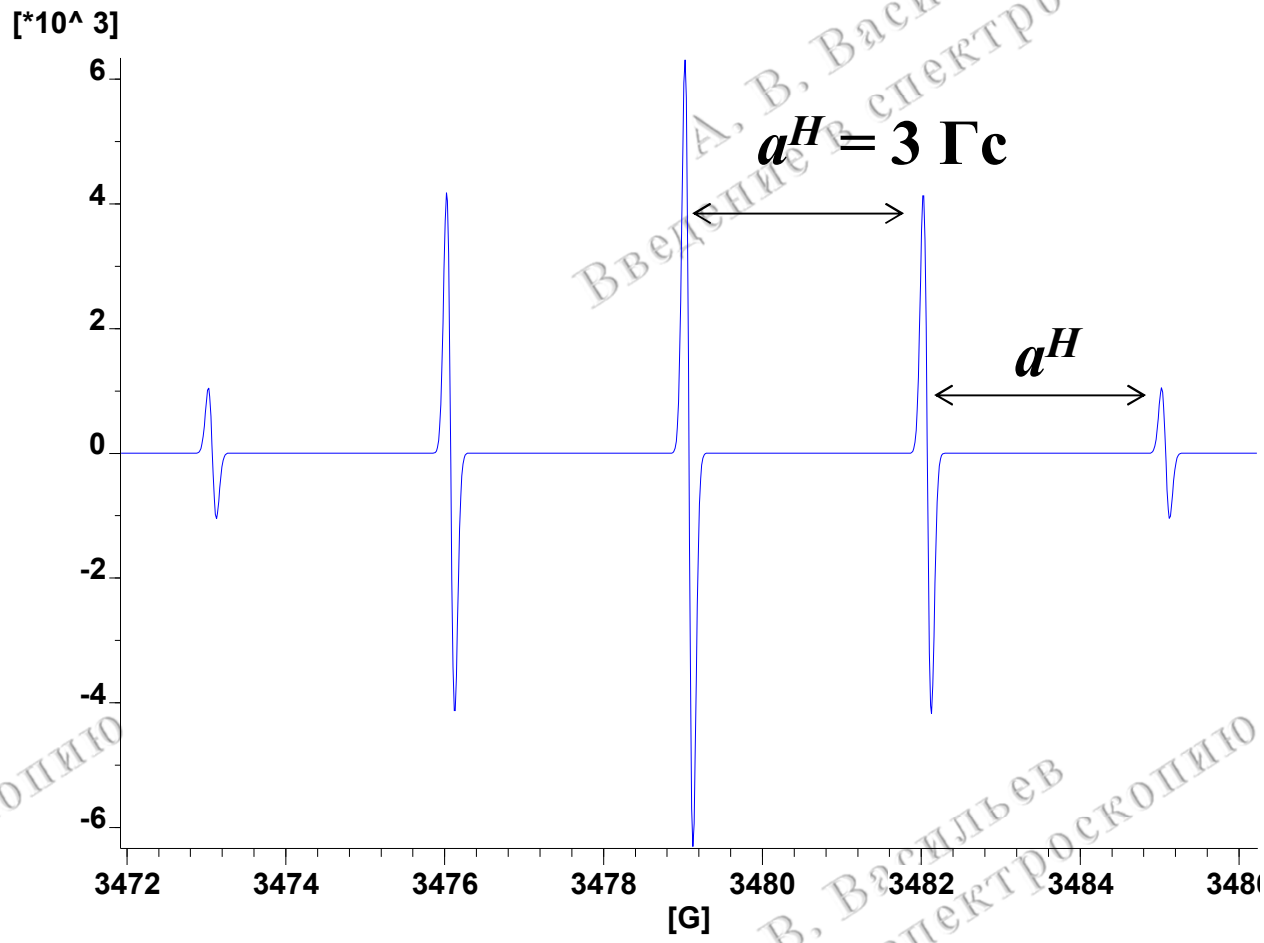
$M_e = (N + 1) =$

$= 2 + 1 = 3$

триплет

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

4. Анион-радикал *пара*-бензосемихинона.



$$M_e = (N + 1) = 4 + 1 = 5$$

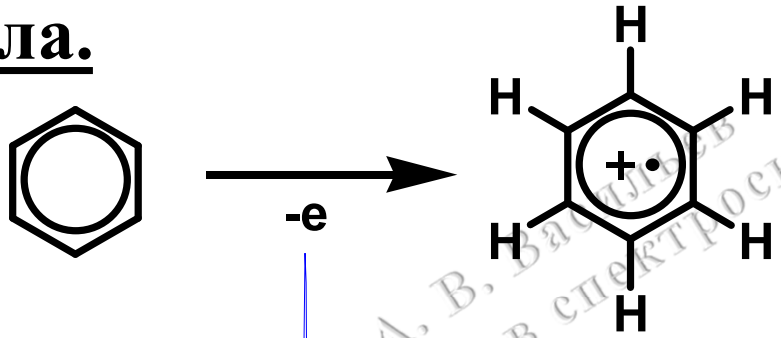
квинтет

квинтет

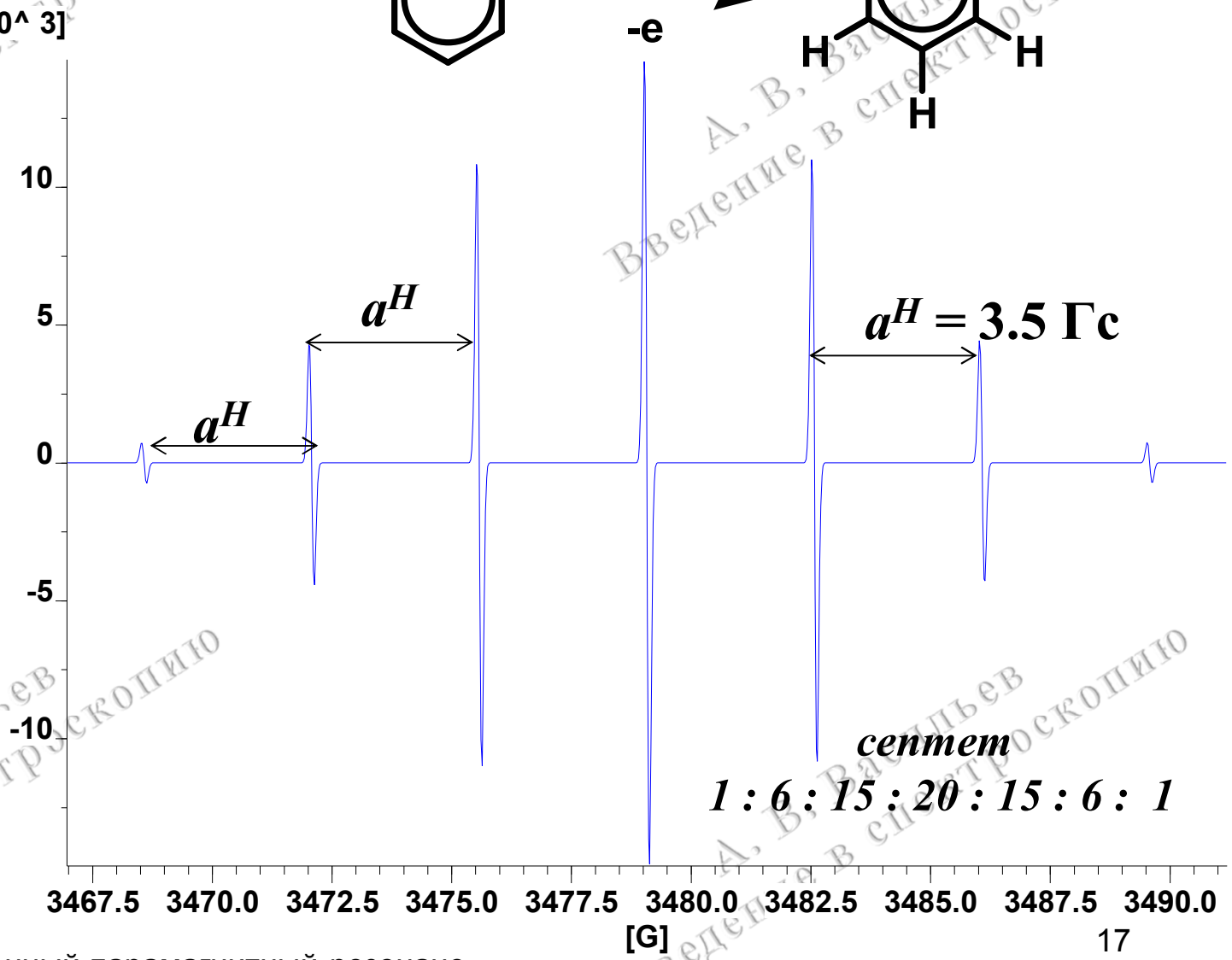
1 : 4 : 6 : 4 : 1

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

5. Катион-радикал бензола.



$M_e = (N + 1) =$
$= 6 + 1 = 7$
септет

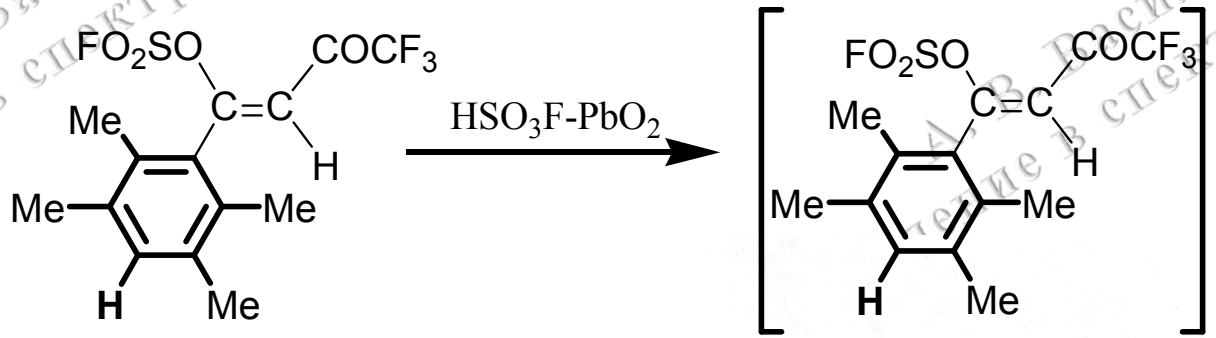


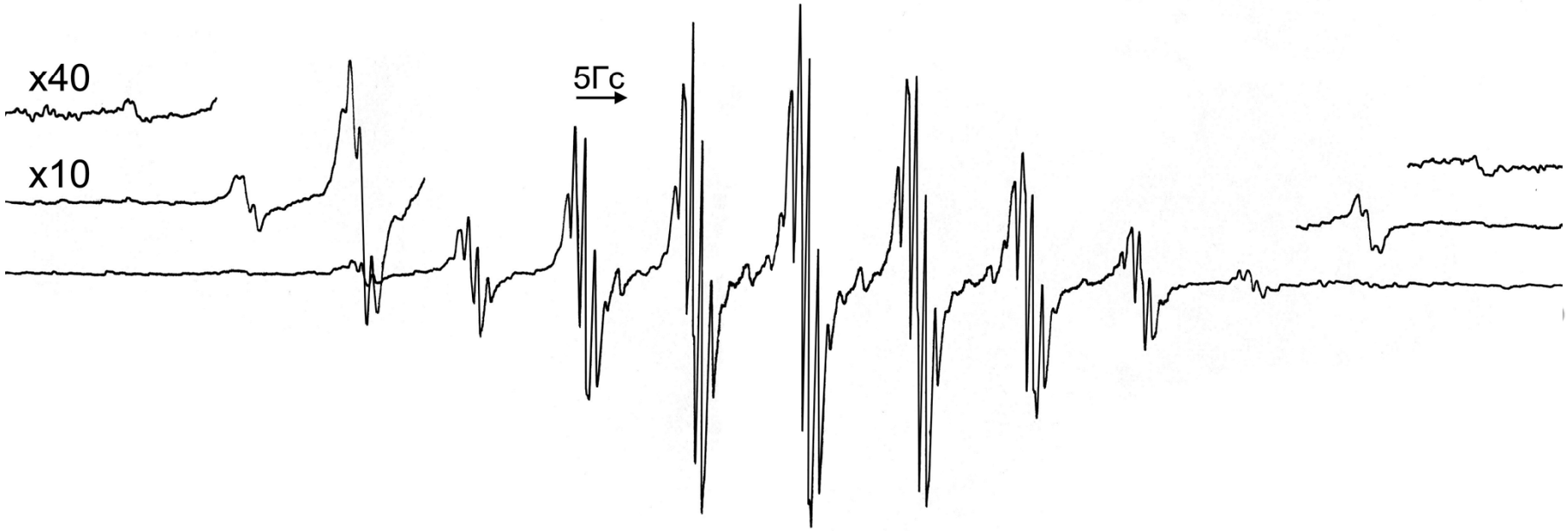
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Расщепление сигнала электрона от нескольких групп магнитных ядер

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

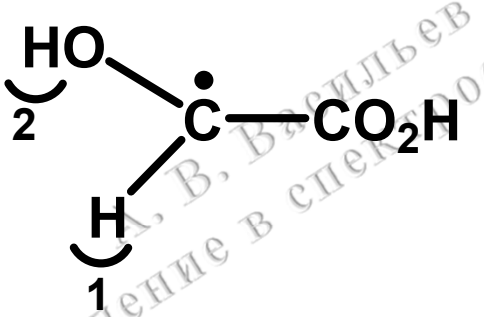
Спектр ЭПР катион-радикала.



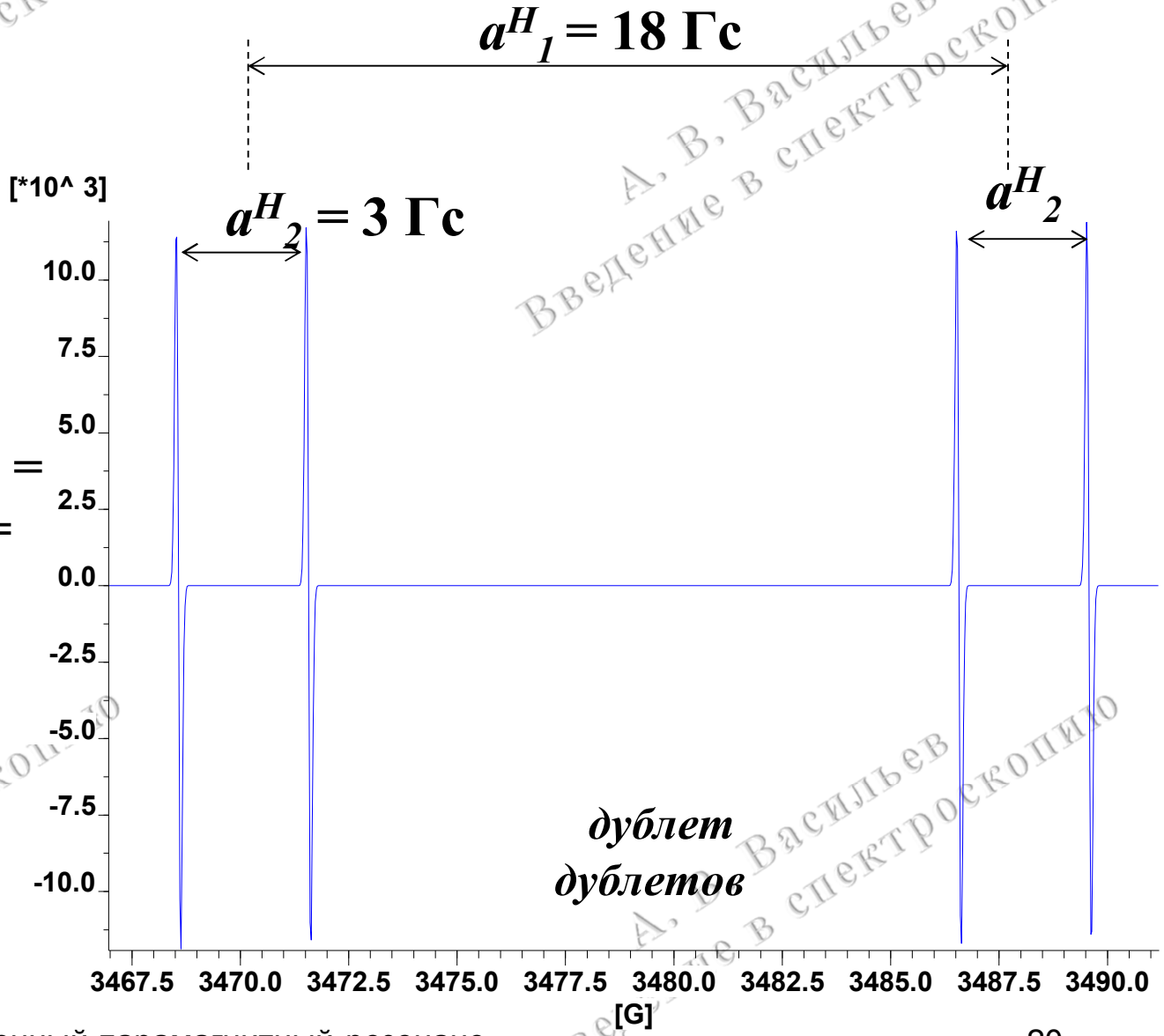


А. В. Васильев Введение в спектроскопию

1. Радикал

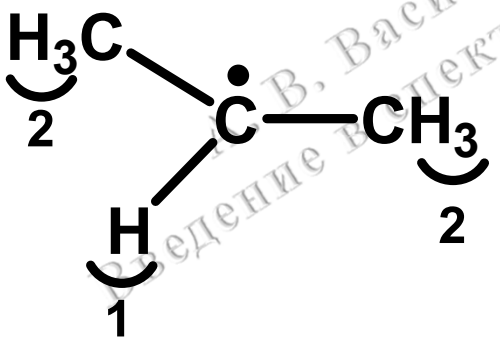


$M_e = (N_1 + 1) \times (N_2 + 1) =$
$= (1 + 1) \times (1 + 1) =$
$= 2 \times 2 = 4$ линии
дублет дублетов

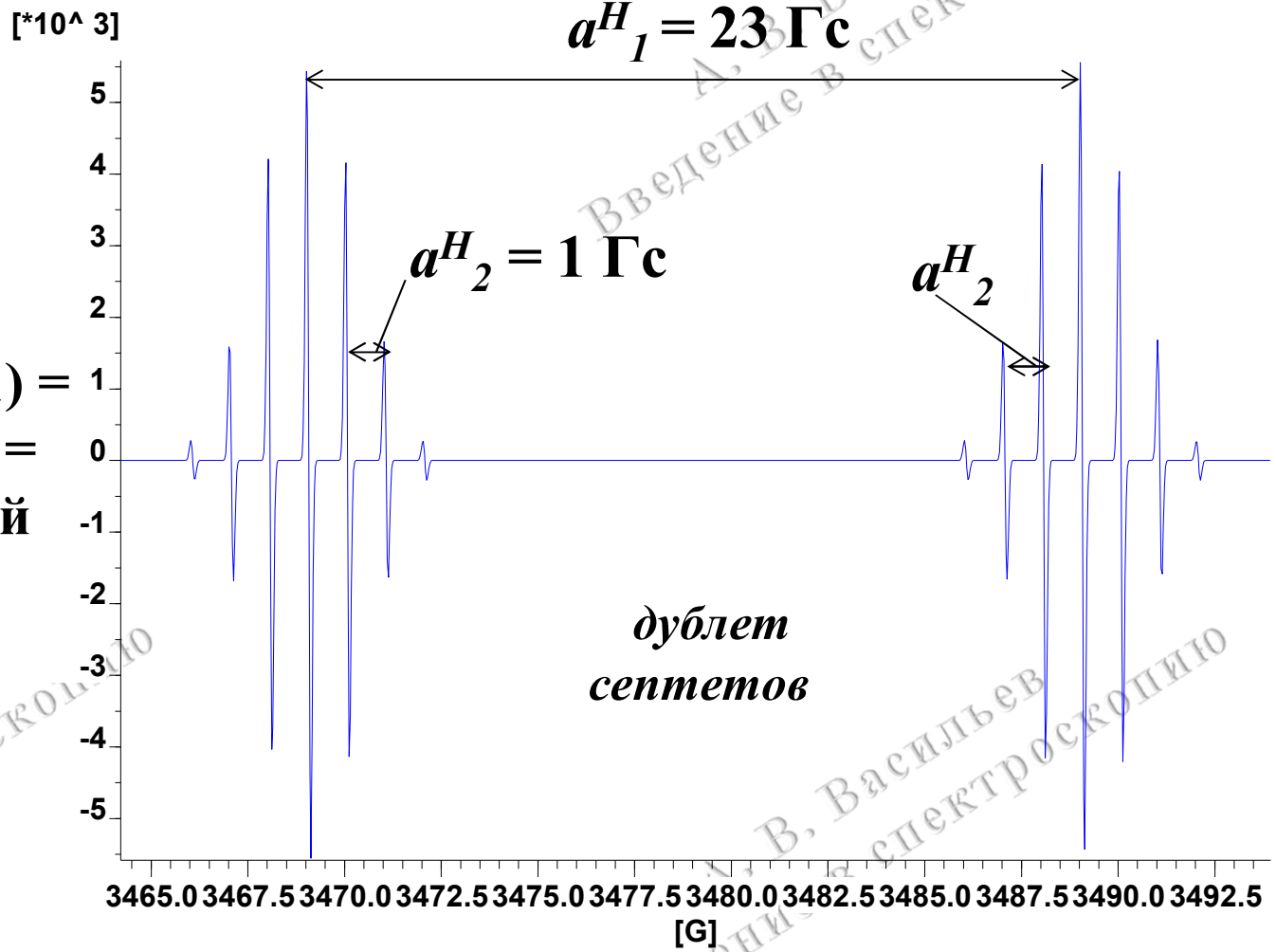


А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

2. Изопропильный радикал

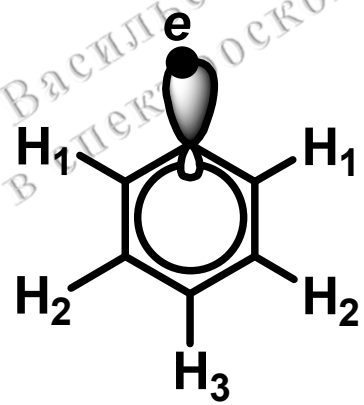


$M_e = (N_1 + 1) \times (N_2 + 1) =$
$= (1 + 1) \times (6 + 1) =$
$= 2 \times 7 = 14$ линий
дублет септетов



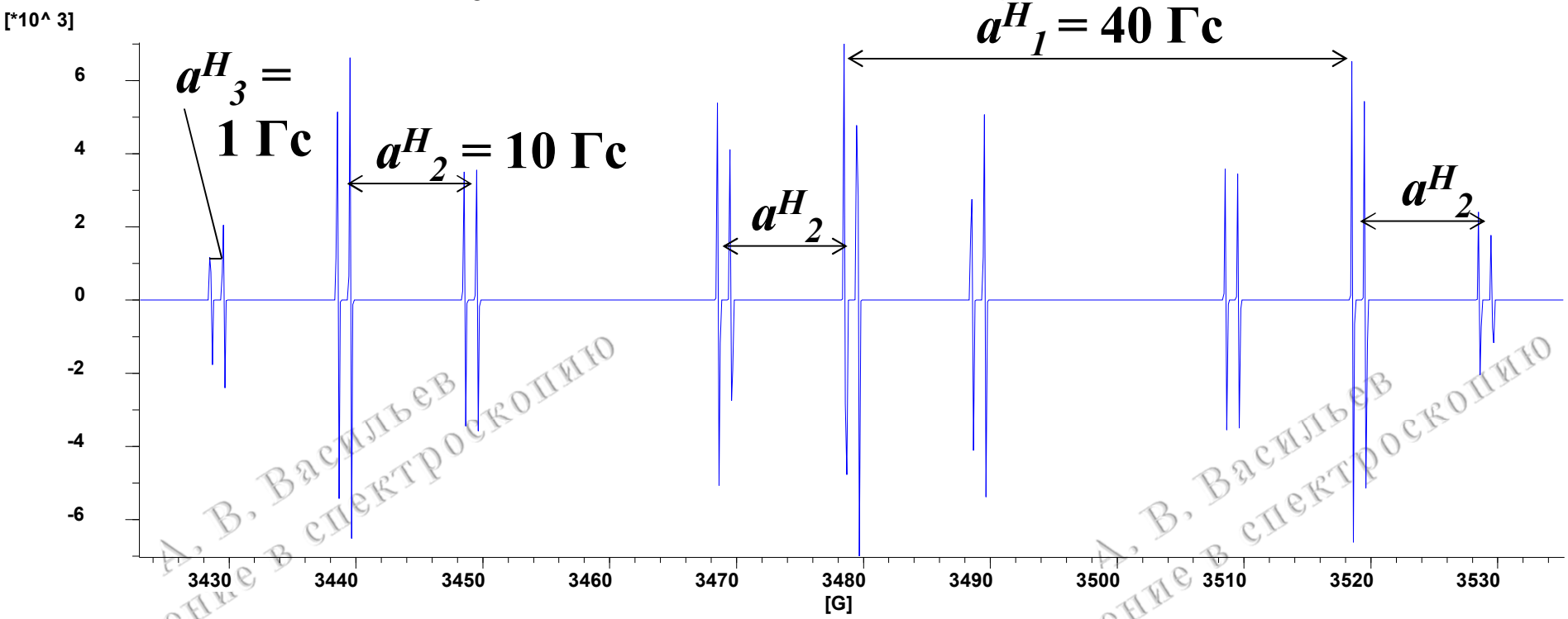
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

3. Фенильный радикал



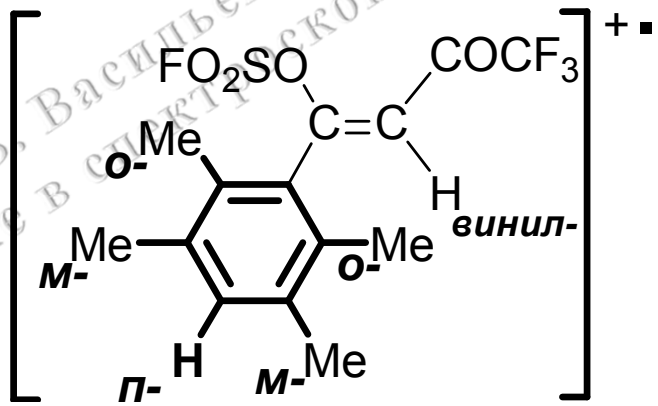
$$M_e = (N_1 + 1) \times (N_2 + 1) \times (N_3 + 1) =$$
$$= (2 + 1) \times (2 + 1) \times (1 + 1) =$$
$$= 3 \times 3 \times 2 = 18 \text{ линий}$$

триплет триплетов дублетов



А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Экспериментальный спектр ЭПР катион-радикала

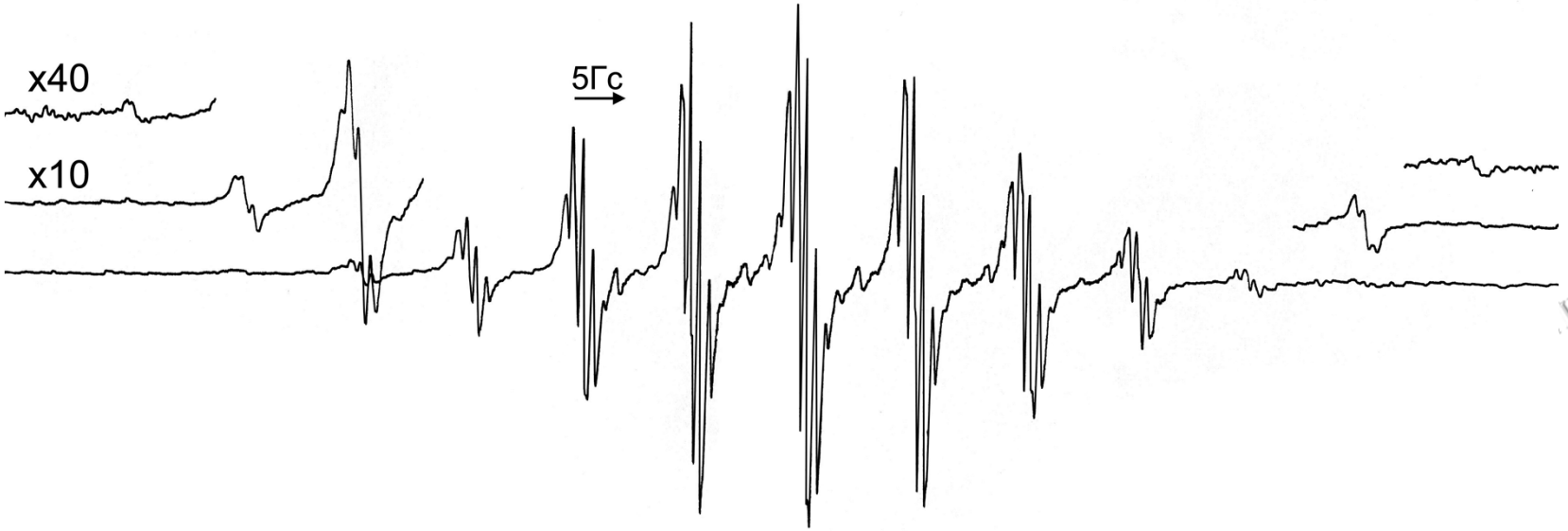


$a^{H}_{o\text{-Me}}$ **11.6 Гс (6H)**

$a^{H}_{м\text{-Me}}$ **10.6 Гс (6H)**

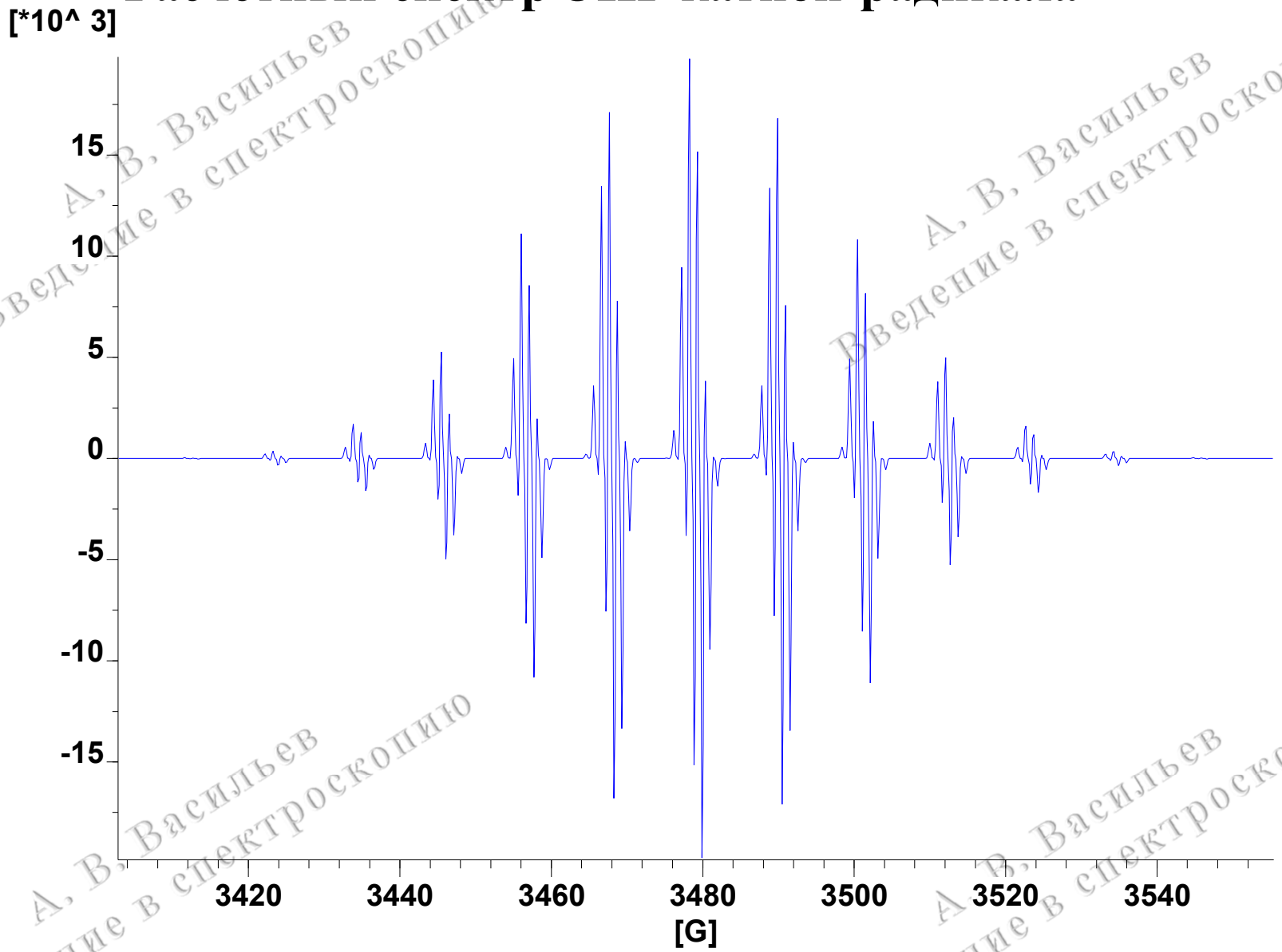
$a^{H}_{п\text{-аром.}}$ **1.0 Гс (1H)**

$a^{H}_{\text{винил.}}$ **0.4 Гс (1H)**



А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Расчётный спектр ЭПР катион-радикала



А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Рекомендуемая литература

1. Вертц Д, Болтон Д.Р. Теория и практические приложения метода ЭПР. М: Мир, 1975.

2. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М: Мир, 1973.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию