

Изучение веществ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)*Фионов А.В.***I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ****Основы теории электронного парамагнитного резонанса.**

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными веществами в постоянном магнитном поле. ЭПР открыт профессором казанского университета Е.К. Завойским в 1944 г. Основное условие применения метода ЭПР – наличие в исследуемой системе неспаренных электронов, обладающих соответствующими магнитными моментами (свободные радикалы, ионы-радикалы, парамагнитные ионы, молекулы в триплетном состоянии). В отсутствие внешнего магнитного поля все магнитные моменты частиц имеют хаотическое направление и одинаковую энергию, то есть их уровни энергии вырождены. В постоянном магнитном поле пространственная ориентация магнитных моментов не может быть произвольной. Они ориентированы таким образом, чтобы их проекции на направление приложенного магнитного поля принимали лишь некоторые определенные значения. Для электрона (спин $S=1/2$) возможны, согласно правилам квантования, только две ориентации магнитного момента относительно магнитного поля (по направлению и против поля). Каждой такой ориентации соответствует свое значение энергии взаимодействия магнитного момента с магнитным полем. В результате первоначальный уровень энергии расщепится на два подуровня (рис. 20.1а). Расстояние между этими подуровнями оказывается равным $\Delta E = g\beta H$, где H – напряженность магнитного поля, β – физическая константа, называемая магнетоном Бора ($\beta = 9.274 \times 10^{-24}$ Дж/Тл), а g – коэффициент, зависящий от строения парамагнитной частицы, который называют фактором Ланде или просто g -фактором. Для свободного электрона $g = 2.00232$.

Приложение переменного магнитного поля частоты ν , направленного перпендикулярно к постоянному магнитному полю, если выполняется условие резонанса

$$h\nu = g\beta H$$

приводит к индуцированию переходов как с нижнего уровня на верхний (с поглощением кванта), так и с верхнего уровня на нижний (с испусканием кванта). Поскольку число неспаренных электронов на нижнем уровне больше, чем на верхнем (в соответствии с законом Больцмана), и вероятность взаимодействия переменного магнитного поля с электронами на обоих уровнях одинакова, то в сумме наблюдается резонансное поглощение энергии переменного поля. Спектр ЭПР обычно записывают не в виде кривой поглощения (рис. 20.1 б), а в виде ее первой производной (рис. 20.1 в).

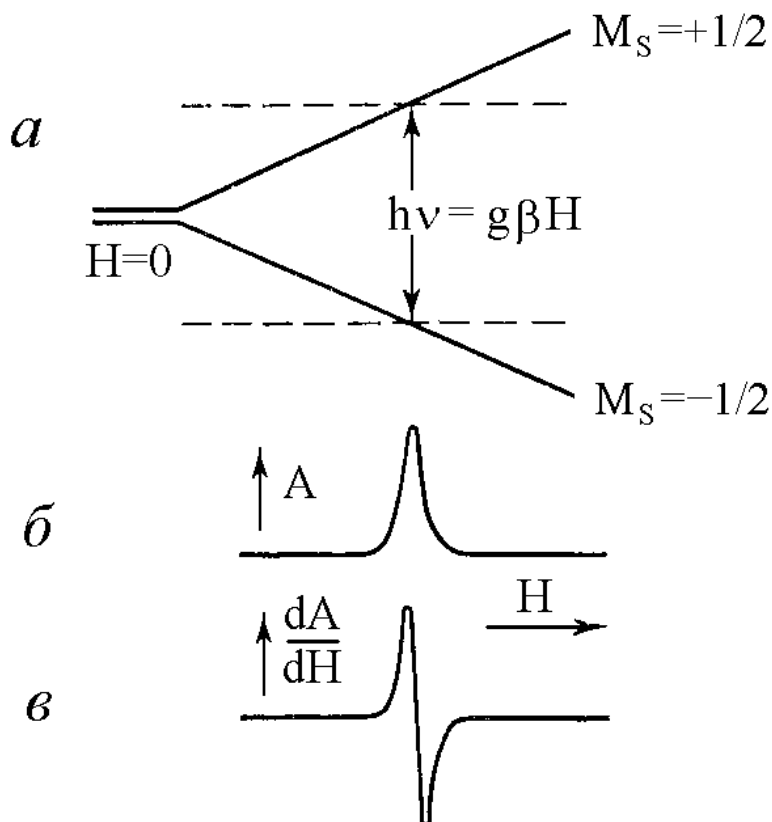


Рис. 20.1. а – расщепление спиновых уровней электрона в приложенном магнитном поле напряженности H ; б – сигнал ЭПР, полученный при постоянной частоте ν и изменяемой напряженности поля H ; в – производная от линии поглощения интенсивности A по напряженности H как функция H .

Чтобы резонансное поглощение наблюдалось непрерывно, необходимо поддерживать больцмановское распределение неспаренных электронов по энергетическим уровням. Этому способствуют релаксационные процессы (безизлучательные переходы). Передача избыточной энергии колебаниям решетки носит название спин-решеточной релаксации. Кроме того, избыток энергии может быть перераспределен между самими электронами. Этот

процесс называется спин-спиновой релаксацией. При относительно больших временах релаксации больцмановское равновесие не успевает устанавливаться, заселенность уровней выравнивается и поглощаемая образцом мощность уменьшается. Этот эффект называют насыщением.

g -фактор свидетельствует о характере магнетизма частицы – является ли он чисто спиновым или имеется примесь орбитального магнетизма. Для большинства органических свободных радикалов спин-орбитальное взаимодействие невелико, и их g -фактор близок к g -фактору свободного электрона (2.00232). Отклонения от этого значения не превышают нескольких единиц в третьем знаке. Для ионов переходных металлов спин-орбитальное взаимодействие меняется в широких пределах, и g -фактор также может быть как меньше, так и больше g -фактора свободного электрона.

g -фактор в общем случае является тензорной величиной, и зависит от ориентации парамагнитных частиц относительно внешнего магнитного поля. Для случая осевой симметрии принято различать g_{\perp} и g_{\parallel} , соответствующие перпендикулярной и параллельной ориентациям.

Сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР появляется при взаимодействии магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер атомов, входящих в состав парамагнитных частиц. Это явление называется сверхтонким взаимодействием (СТВ). В результате такого взаимодействия каждый уровень неспаренного электрона расщепляется на $2I+1$ уровней, где I – спин ядра, с которым происходит взаимодействие (рис. 20.2).

При этом в спектре ЭПР вместо одной линии наблюдается $2I+1$ линий СТС. Так, в случае атома водорода (^1H , $I=1/2$) появляются 2 компоненты СТС (рис. 20.2а), в случае азота (^{14}N , $I=1$) – три компоненты (рис. 20.2б), а, например, для ванадия (^{51}V , $I=7/2$) – восемь компонент (рис. 20.3). Если происходит сверхтонкое взаимодействие с двумя ядрами, то каждая линия СТС от первого ядра расщепляется на $2I+1$ компонент от второго ядра, и так далее, если ядер больше. В общем случае константы СТС, как и g -фактор, являются тензорными величинами, то есть зависят от ориентации парамагнитной частицы. Для случая осевой симметрии различают A_{\perp} и A_{\parallel} , соответствующие перпендикулярной и параллельной ориентациям (если главные оси A -тензора совпадают с осями g -тензора).

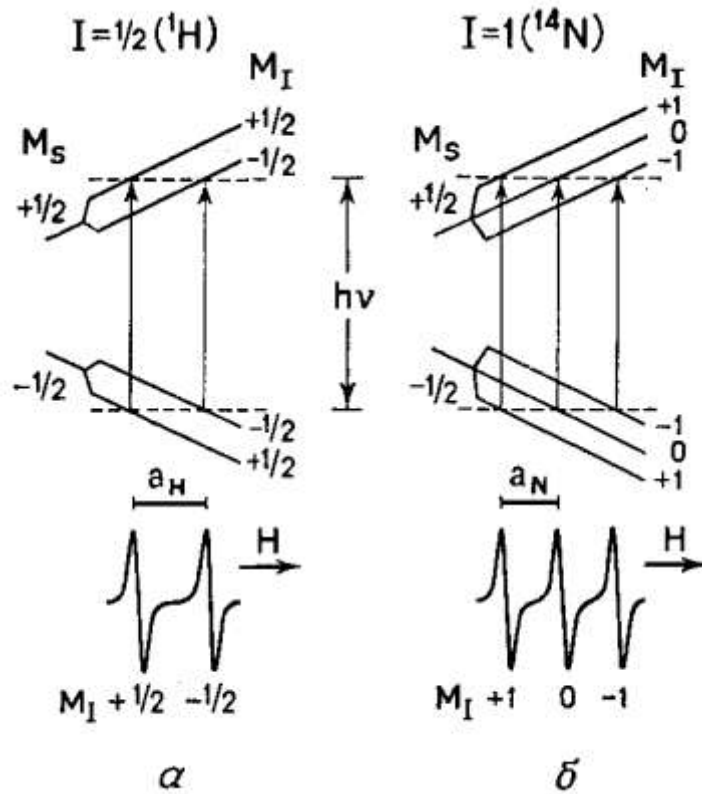


Рис. 20.2. Расщепление сигнала ЭПР в результате сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядром, имеющим спиновое квантовое число $I=1/2$ (а) или $I=1$ (б). Сверхтонкие компоненты ЭПР показаны внизу в виде производных от интенсивности поглощения по напряженности поля; a_H и a_N – константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с протоном и ядром ^{14}N , соответственно.

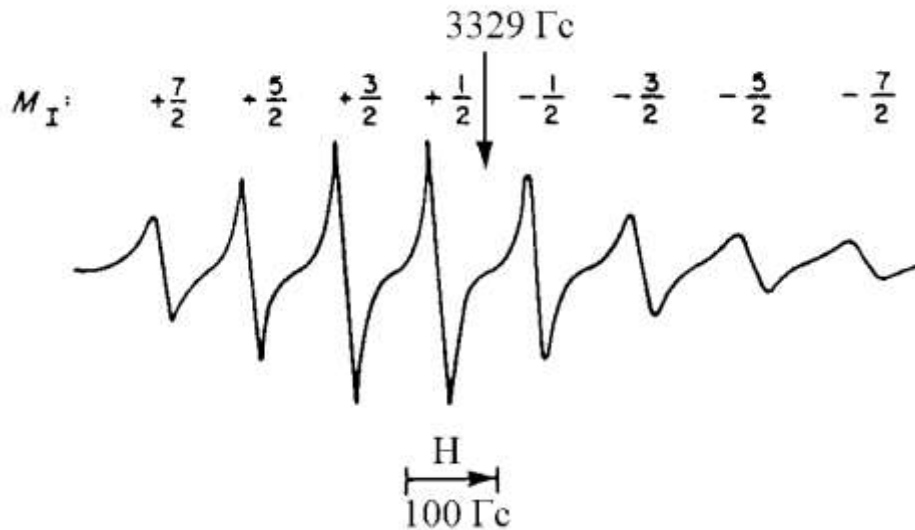


Рис. 20.3. Спектр ЭПР иона VO^{2+} в толуольном растворе при 236 К [R. Wilson, D. Kivelson // J. Chem. Phys., 1966, V.44, P.154].

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

- 1) На чем основано явление электронного парамагнитного резонанса?
- 2) В чем заключается условие резонанса?
- 3) Какую роль в ЭПР играет процесс спин-решеточной релаксации?
- 4) Что такое сверхтонкая структура? Приведите примеры.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Запись спектров ЭПР проводят при комнатной температуре в X-диапазоне на радиоспектрометре BRUKER EMX 6/1 (частота 9,5 ГГц).

Для выполнения работы студенты либо получают ампулы с образцами от преподавателя, либо сами готовят необходимые образцы. В последнем случае навеску исследуемого образца помещают в стеклянную ампулу (высота столбика ~ 8 мм). При необходимости воздух из ампулы откачивают вакуумным насосом и запаивают ампулу.

III.1. Порядок включения прибора

- 1.1. Открыть воду;
- 1.2. Включить блок бесперебойного питания;
- 1.3. Включить компьютер;
- 1.4. Включить стойку управления (консоль);
- 1.5. Включить магнит;
- 1.6. Через 2 мин после загрузки WINDOWS запустить программу Bruker EMX.

Примечание: приступать к работе на приборе следует через 30 минут после включения, чтобы прибор прогрелся.

III.2. Настройка ЭПР-спектрометра

2.1. Поместить ампулу с образцом в резонатор таким образом, чтобы образец находился в центре резонатора (перед помещением в резонатор ампулу необходимо протереть этиловым спиртом и высушить).

2.2. Нажатием кнопки MW (Microwave Bridge Control Button) на панели инструментов открыть окно настройки (Рис. 20.4).

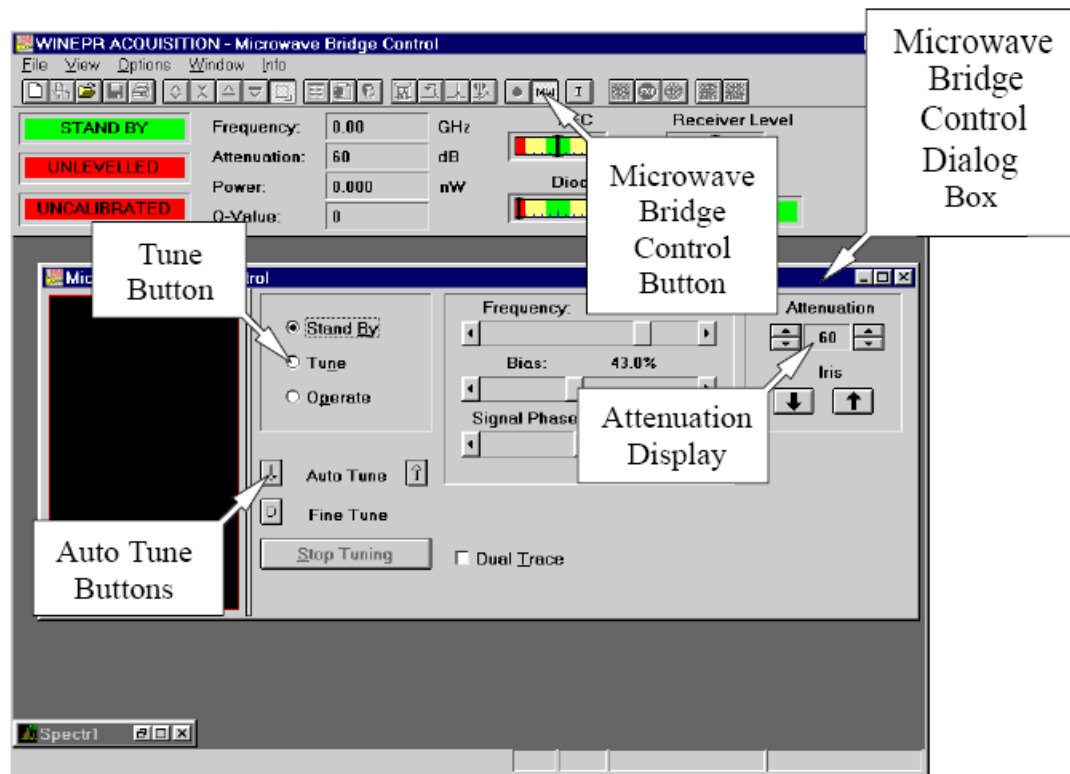


Рис. 20.4. Вид окна настройки.

2.3. Выбрать мышью режим Tune, затем плавно перемещать бегунок Frequency до появления на экране провала в виде параболы, переместить минимум провала ровно по центру (отмечен вертикальной линией). При помощи бегунка Signal Phase отрегулировать вид кривой таким образом, чтобы ее крылья были симметричны (Рис. 20.5).

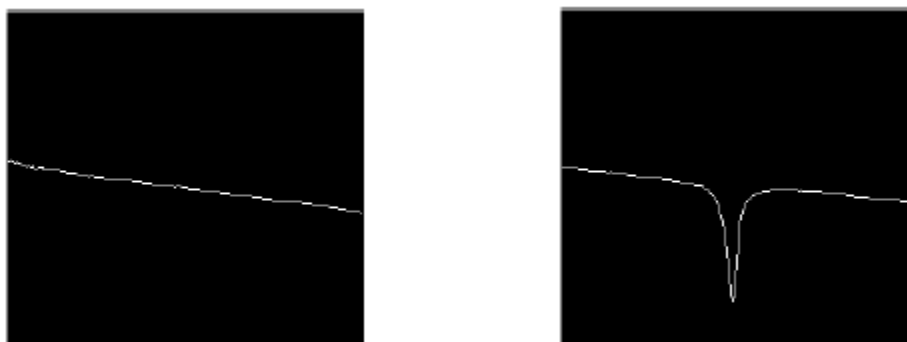


Рис. 20.5. Вид кривой: Оптимальный (справа).

2.4. Выбрать режим Operate. В поле Attenuation установить величину усиления 25 децибел. Подстроить частоту бегунком Frequency таким образом, чтобы указатель AFC находился в центре (на зеленом поле) (Рис. 20.6).

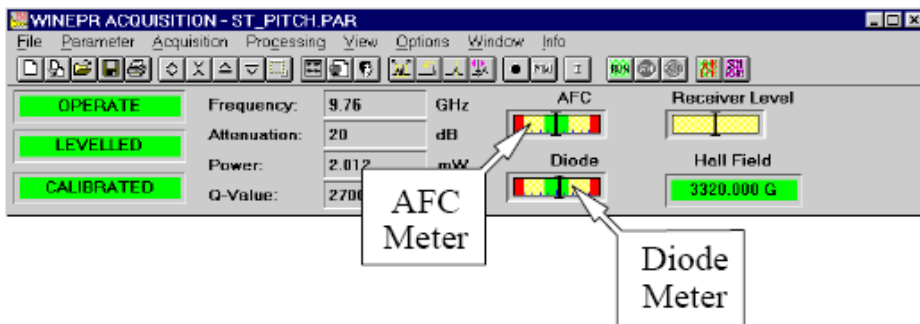


Рис. 20.6. Оптимальное положение указателей AFC и Diode.

2.5. При помощи бегунка Bias указатель Diode также переместить в центр зеленой полосы (Рис. 20.6). При этом значение Signal Phase должно быть таким, чтобы указатель Diode находился в локальном максимуме.

2.6. Постепенно ослаблять усиление путем увеличения значения Attenuation до величины 36 дБ (с шагом +1 дБ), при этом постоянно производить подстройку частоты (указатель AFC) регулированием Frequency и тока диода (указатель Diode) регулированием бегунка Bias.

2.7. Постепенно уменьшать значение Attenuation до величины 0 дБ (с шагом -1 дБ), при этом подстраивать частоту, как описано выше, а ток диода при помощи стрелок Iris (стрелка вверх смещает указатель вправо, а стрелка вниз смещает указатель влево), при этом, чем меньше значение Attenuation, тем чувствительнее становится данная регулировка.

2.8. На следующем этапе необходимо вернуться к значению Attenuation 25 дБ. Если настройка осуществлена корректно, указатели Frequency и Diode не будут отклоняться от центра. Если этого не наблюдается, то процесс настройки следует повторить.

2.9. Для подстройки прибора (в режиме OPERATE) можно использовать команду Fine Tune. Однако это можно делать, если настройка прибора близка к оптимальной.

2.10. Закрывать окно настройки.

III.3. Задание параметров спектра и его запись.

3.1. Создать новый спектр (крайняя левая кнопка) (Рис. 20.7) и открыть окно параметров кнопкой Experiment Parameter либо выбрав в меню раздел Parameter/Spectra.

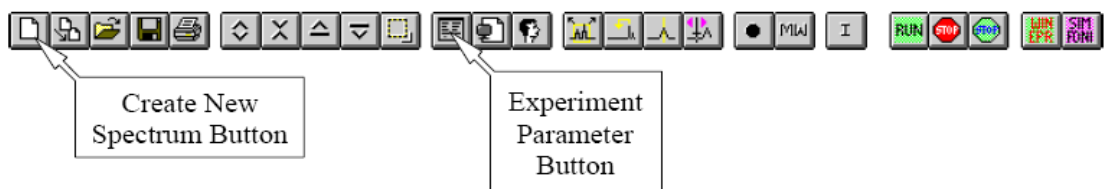


Рис. 20.7. Вид строки управления, клавиши создания нового спектра и открытия окна параметров.

В открывшемся окне (Рис. 20.8) задать параметры (центральное значение магнитного поля, диапазон развертки поля, усиление, амплитуду модуляции, постоянную времени, время записи одной точки и число точек спектра), после чего закрыть это окно.

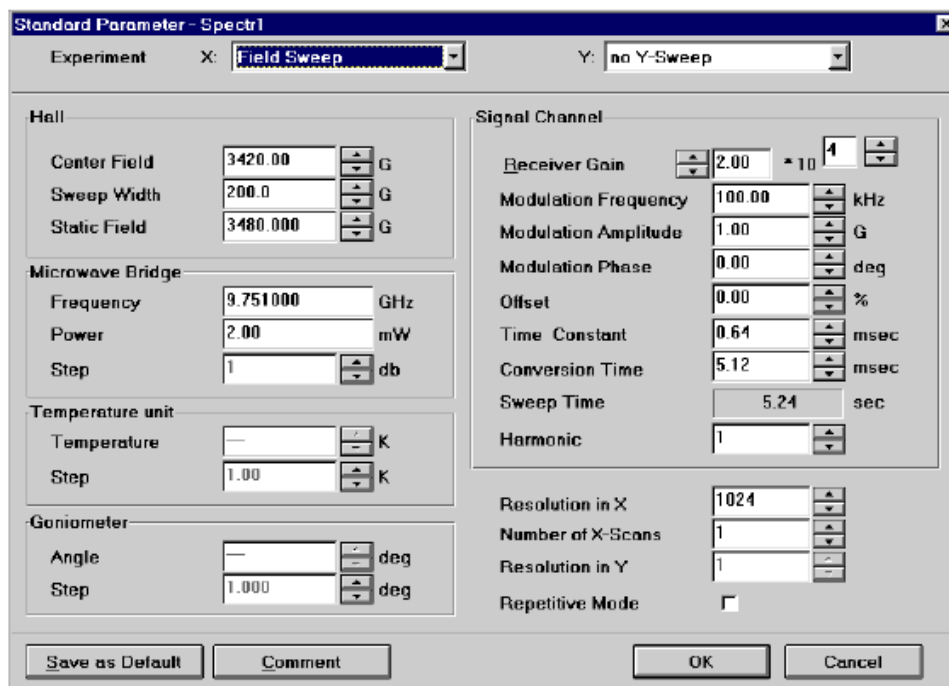


Рис. 20.8. Вид окна программы для задания параметров спектра

3.2. Нажать зеленую кнопку RUN на панели управления (Рис.20.9).



Рис. 20.9. Вид строки управления, клавиша запуска записи спектра в открытом окне.

3.3. При необходимости исправить параметры спектра и записать его повторно.

3.4. Перед тем как извлечь ампулу из резонатора и перейти к следующему образцу, в окне настройки необходимо перейти к режиму Stand By. Процесс настройки необходимо повторять для каждого образца.

3.5. После окончания работы обязательно закрыть резонатор.

III.4. Порядок выключения прибора.

4.1. Закрыть программу Bruker EMX;

4.2. Выключить магнит;

4.3. Выключить стойку управления (консоль);

4.4. Выключить компьютер (через меню Start);

4.5. Выключить блок бесперебойного питания;

4.6. Закрыть воду

III.5. Меры предосторожности

Перед работой на приборе обязательно снять наручные часы, браслеты и другие металлические предметы. Перед помещением в резонатор ампулу с образцом протереть спиртом и просушить. Ампулу ставить в резонатор строго вертикально, чтобы избежать ее поломки.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Записать спектры ЭПР всех образцов, следуя инструкциям, описанным в экспериментальной части. Полученные спектры ЭПР необходимо сохранить под определенным именем в папке /Students (имя файла обязательно должно содержать краткое название образца), а также распечатать и подклеить в рабочий журнал.

По указанию преподавателя могут выполняться следующие задачи:

1. Расчет g -фактора спектра.

2. Анализ сверхтонкой структуры: с какими ядрами есть СТВ, какие значения констант СТВ наблюдаются в спектре.

3. Определение концентрации парамагнитных частиц путем сравнения нормализованного двойного интеграла спектра ЭПР образца и эталона.

4. Определение насыщенности спектра (из записей при разных значениях микроволновой мощности).

5. Численное моделирование экспериментального спектра с помощью программы SimFonia.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать:

- 1) цель и краткое описание работы
- 2) распечатанные спектры ЭПР для всех исследованных образцов
- 3) результаты измерений с указанием использованных формул

VI. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков, Физические методы исследования в химии; М., Мир, 2006; 683 с.
2. Экспериментальные методы химической кинетики, под ред. Н.М.Эмануэля и М.Г.Кузьмина, М., Изд-во МГУ, 1985, 384 с.

Дополнительная

3. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., Мир, 1983. 550 с.