

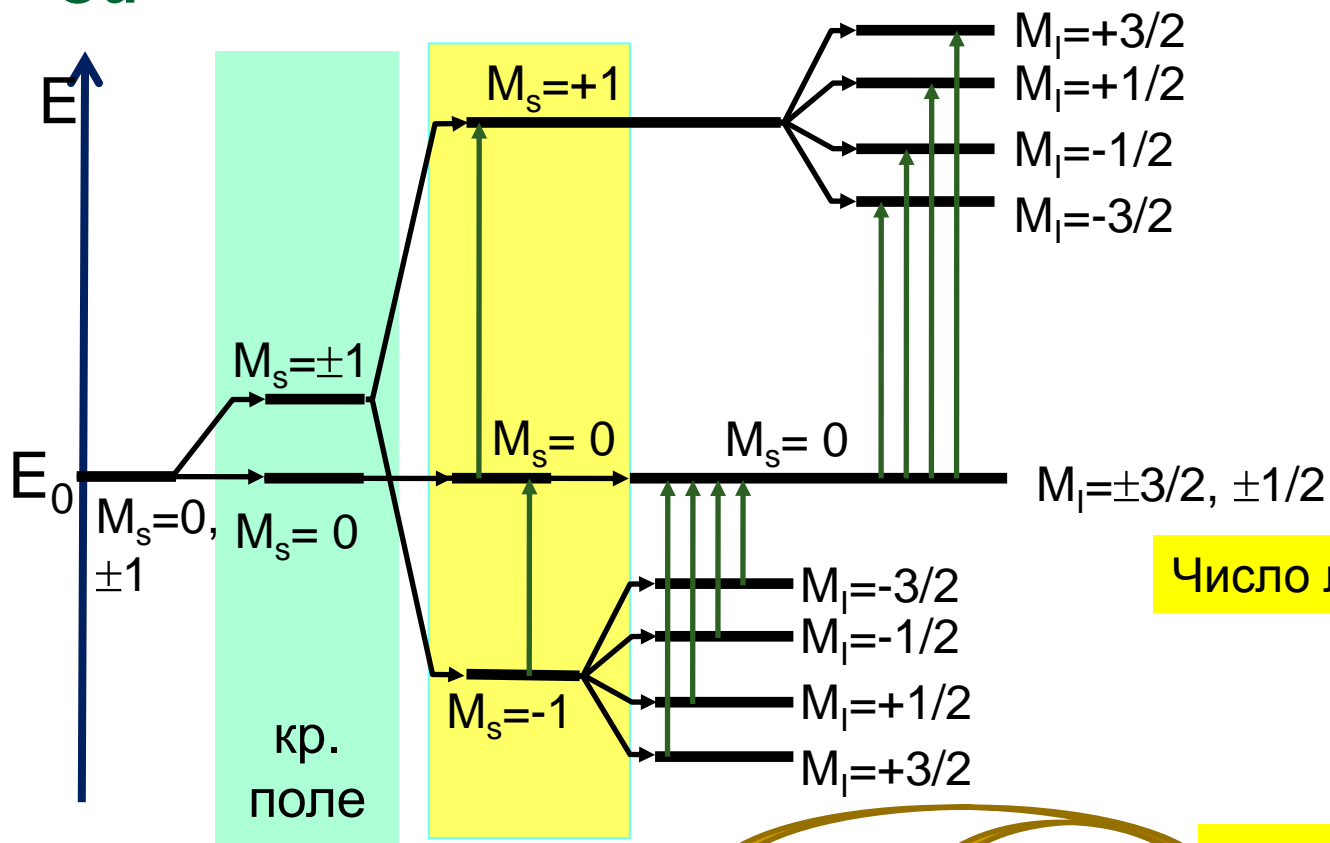
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 10. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (Часть 3. Сверхтонкая структура спектра ЭПР.)

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

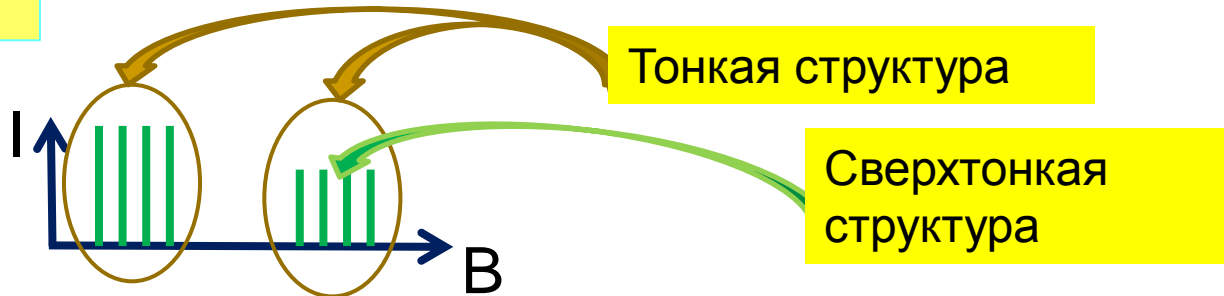
Тонкая и сверхтонкая структура в спектре ЭПР ионов Cu^{3+}



Структура переходов ионов Cu^{3+}
 $I(^{63}\text{Cu})=3/2$
 $I(^{65}\text{Cu})=3/2$
 Ядерные моменты близки
 Правила отбора $\Delta M_s=\pm 1; \Delta M_l=0$

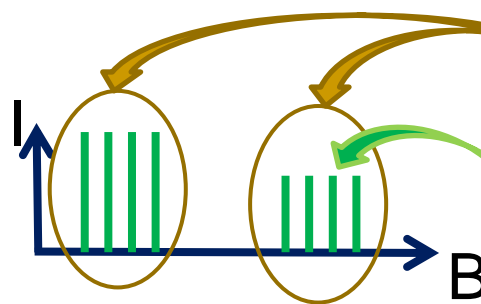
Число линий в СТС $= (2nI+1)$

Спектр ЭПР



Тонкая и сверхтонкая структура в спектрах ЯМР и ЭПР

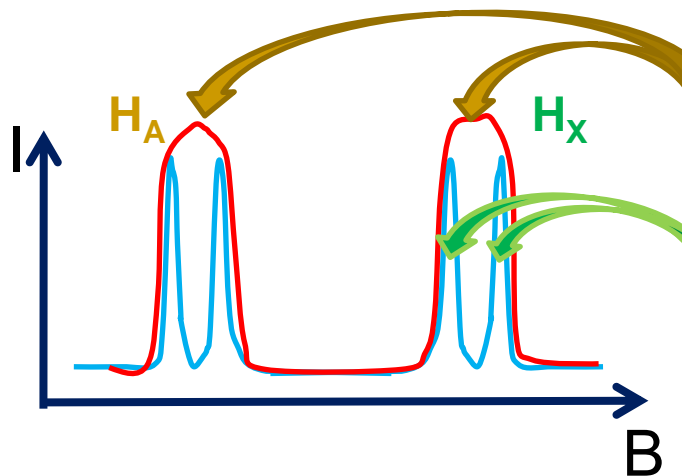
Спектр ЭПР
ионов Cu^{3+}



Тонкая структура
(расщепление в
нулевом поле)

Сверхтонкая структура
(спин-спиновая связь
электрона и ядра)

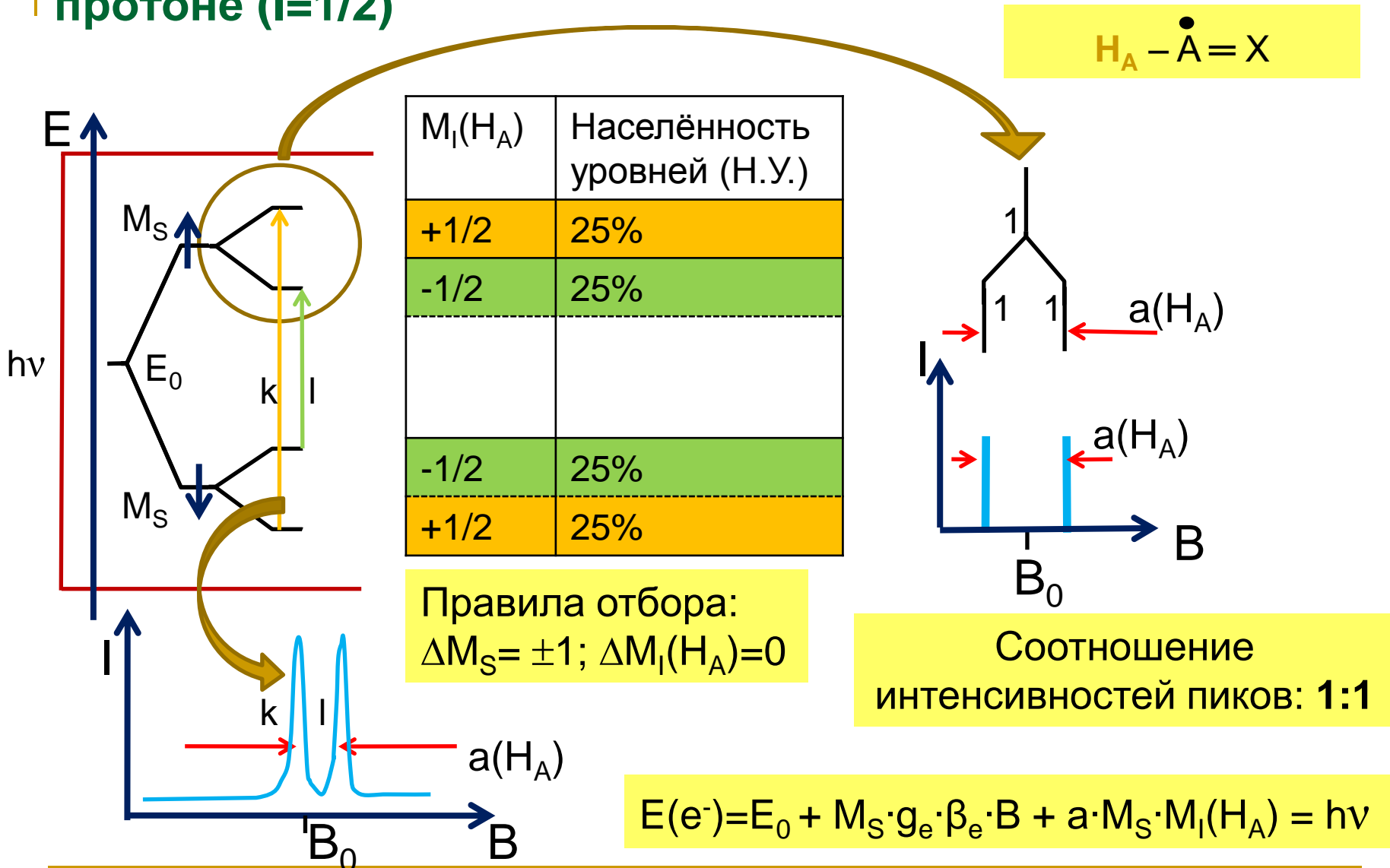
Спектр ПМР молекулы
 $\text{H}_A - \text{A} - \text{X} - \text{H}_X$



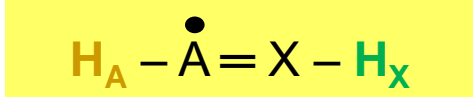
Тонкая структура
(химический сдвиг)

Сверхтонкая структура
(спин-спиновая связь
протонов)

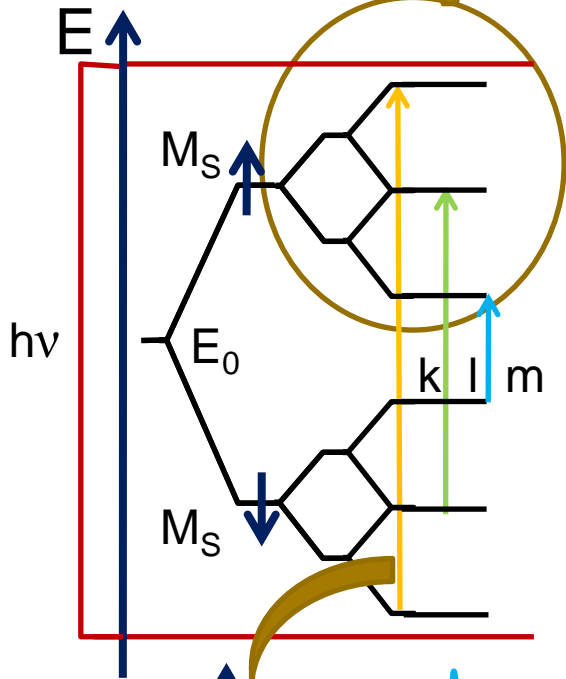
СТС в спектрах ЭПР(1). Расщепление на одном протоне ($I=1/2$)



СТС в спектрах ЭПР(2). Расщепление на 2-х эквивалентных протонах.

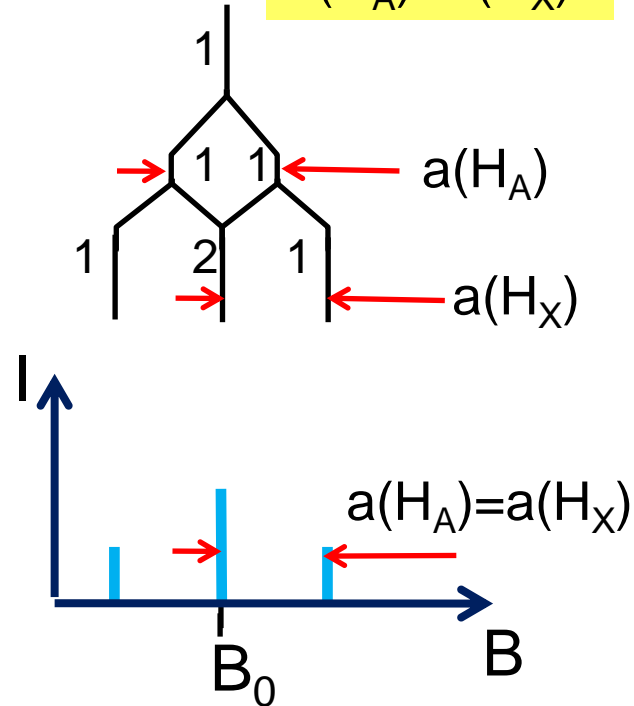


$a(H_A) = a(H_X)$

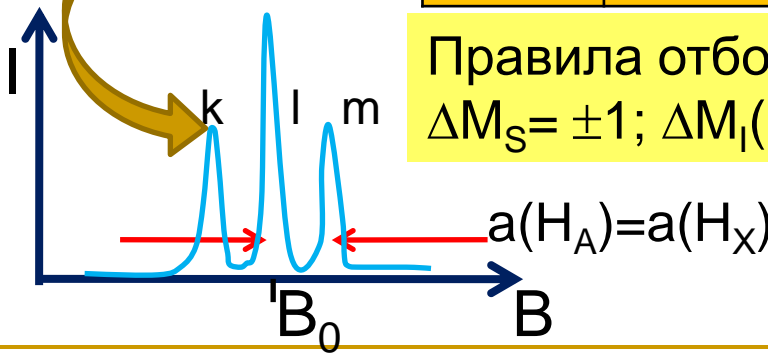


$M_I(H_A)$	$M_I(H_X)$	Н.У.
+1/2	+1/2	12,5%
+1/2 (-1/2)	-1/2 (+1/2)	25%
-1/2	-1/2	12,5%
-1/2	-1/2	12,5%
+1/2 (-1/2)	-1/2 (+1/2)	25%
+1/2	+1/2	12,5%

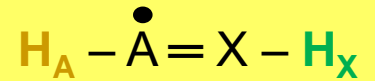
Правила отбора:
 $\Delta M_S = \pm 1$; $\Delta M_I(H_{A,X}) = 0$



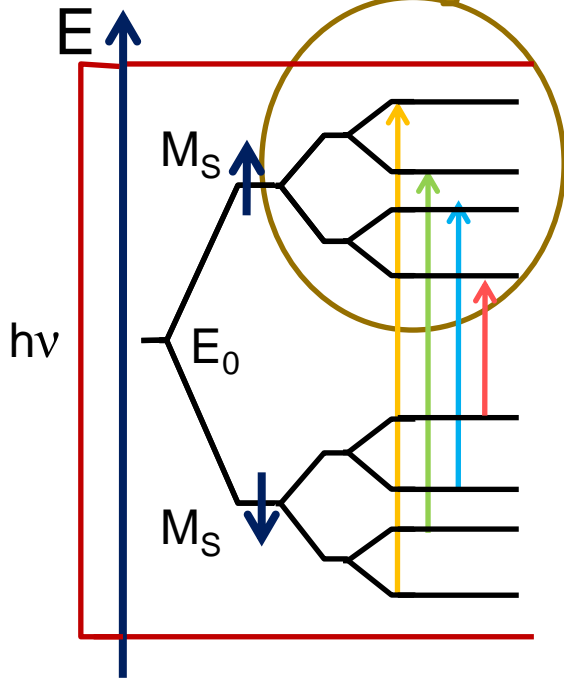
Соотношение
 ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПИКОВ:
1:2:1



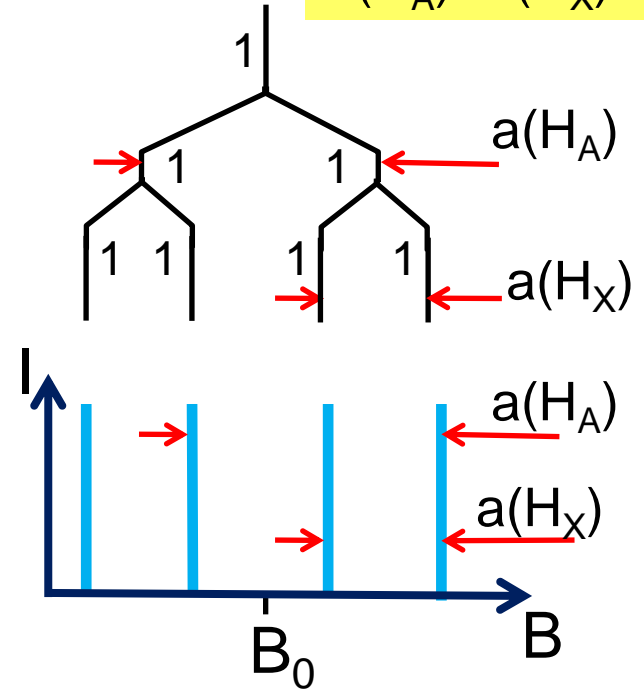
СТС в спектрах ЭПР(3). Расщепление на 2-х неэквивалентных протонах.



$$a(H_A) > a(H_X)$$



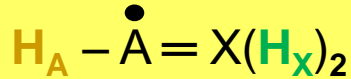
$M_I(H_A)$	$M_I(H_X)$	Н.У.
+1/2	+1/2	12,5%
+1/2	-1/2	12,5%
-1/2	+1/2	12,5%
-1/2	-1/2	12,5%
-1/2	-1/2	12,5%
-1/2	+1/2	12,5%
+1/2	-1/2	12,5%
+1/2	+1/2	12,5%



Правила отбора:
 $\Delta M_S = \pm 1$; $\Delta M_I(H_{A,X}) = 0$

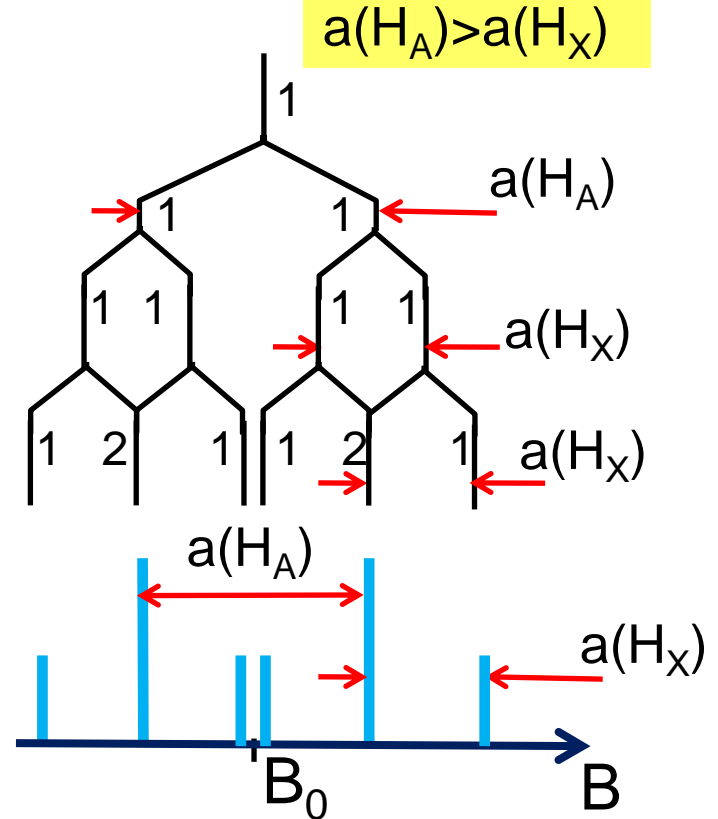
Соотношение
 интенсивностей пиков:
1:1:1:1

СТС в спектрах ЭПР(4). Расщепление на 2-х эквивалентных и одном неэквивалентном им протоне.



Соотношение интенсивностей пиков:
1:2:1:1:2:1
 (дублет триплетов)

Правила отбора:
 $\Delta M_S = \pm 1$; $\Delta M_I(H_{A,X}) = 0$



Число линий = $\prod (2n_i I_i + 1) = (2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1)(2 \cdot 1 \cdot 1/2 + 1) = 6$
 n_i - число атомов в группе i (на которой происходит расщепление)
 I_i - ядерный спин атомов i

Константа сверхтонкой структуры

$$a_i = Q \cdot (C_i)^2$$

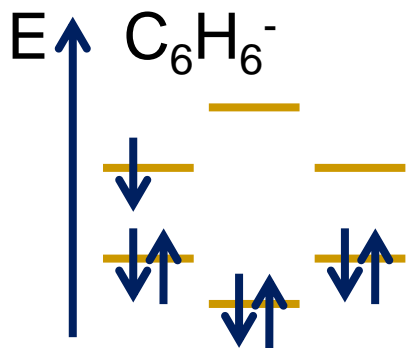
a – константа СТС

Q – константа Мак-Коннела (McConnell H.M., 1956)

$(C_i)^2$ – плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на атоме i

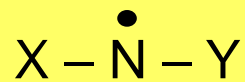
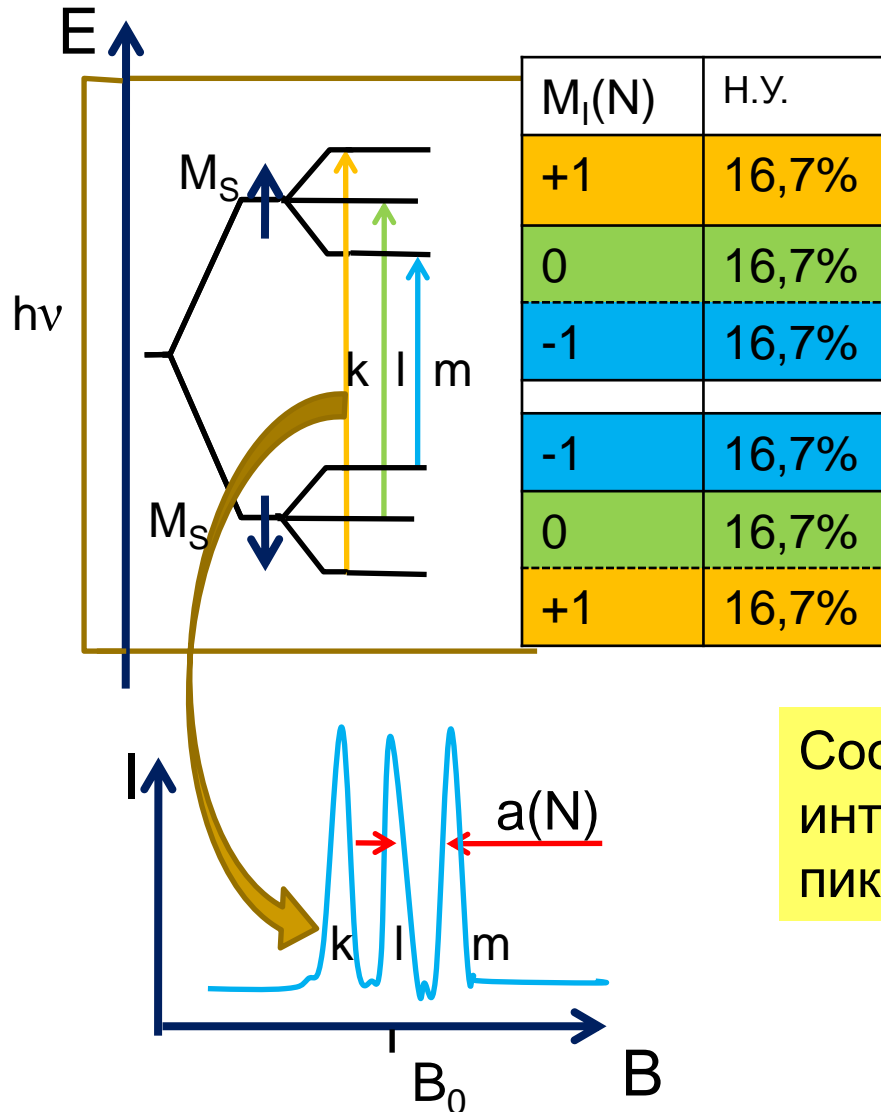
Параметры СТС для ион-радикалов бензола

Радикал	a , Гс	Q , Гс
$C_6H_6^-$	3,75	22,5
$C_6H_6^+$	4,28	25,7



$$\psi_j = \sum C_i \varphi$$

СТС на ядрах с $I > 1/2$. Расщепление на ядрах с $I=1$

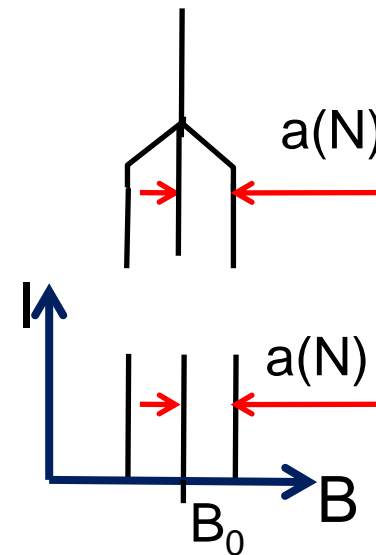


Правила отбора:

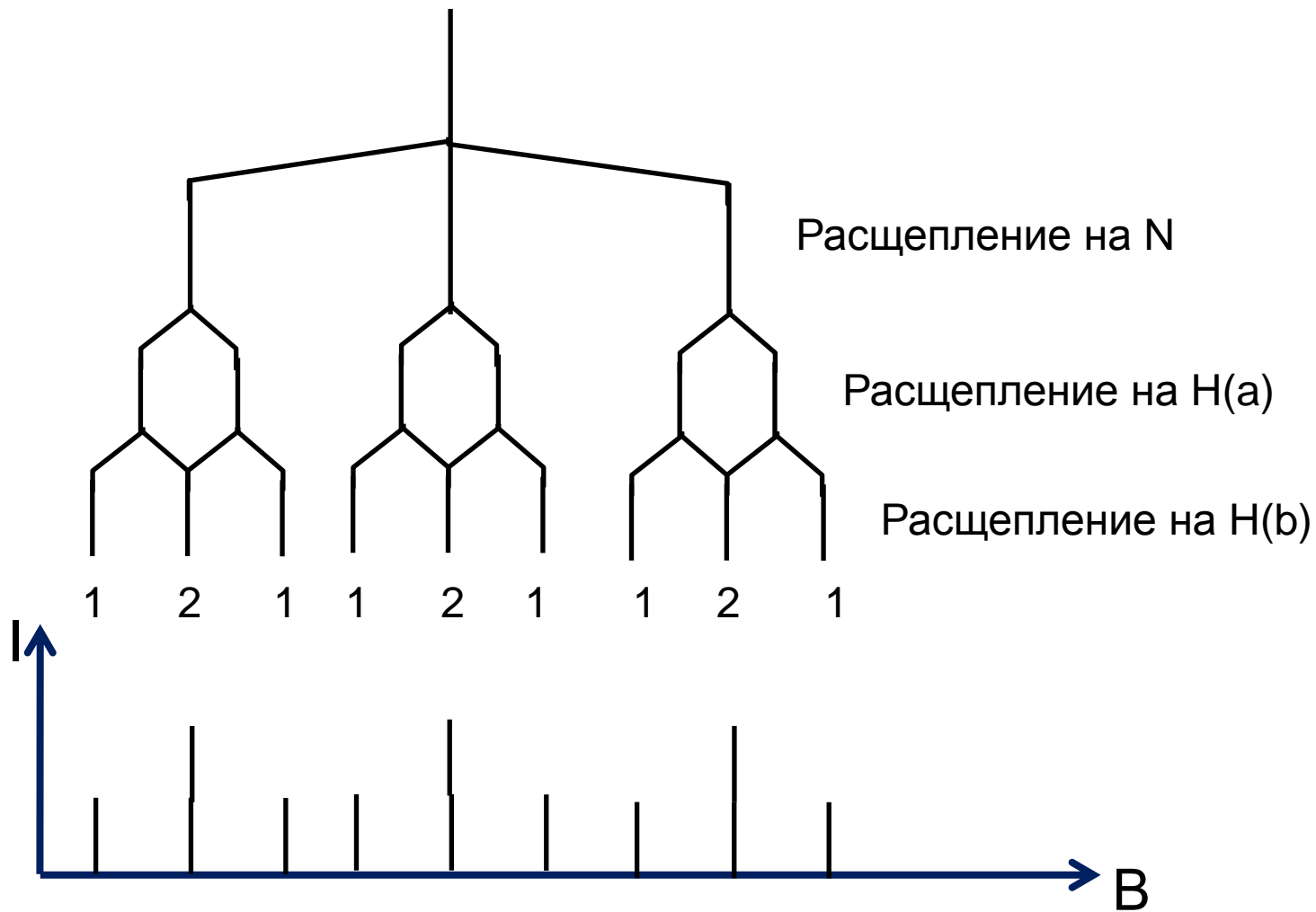
$$\Delta M_S = \pm 1;$$

$$\Delta M_I(N) = 0$$

Соотношение
интенсивностей
пиков: 1:1:1



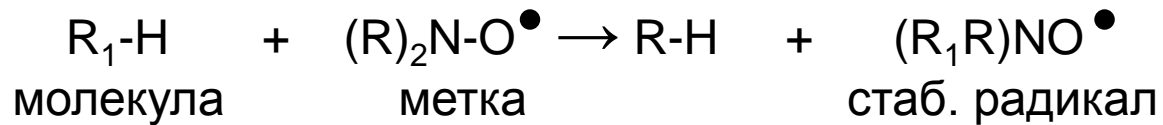
Спектр ЭПР радикала $\text{H} - \text{N}^\bullet - \text{H}$



Некоторые приемы спектроскопии ЭПР

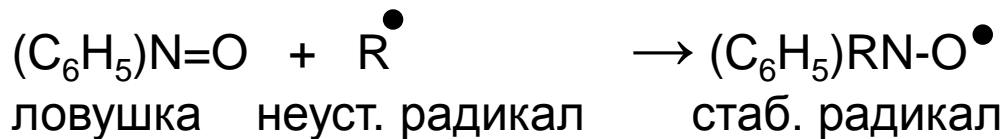
1. Метод спиновой метки

Присоединение к диамагнитной молекуле стабильного радикала («метки»)



2. Метод спиновой ловушки

В исследуемую систему вводится непарамагнитная молекула («ловушка»), реагирующая с короткоживущим радикалом с образованием стабильного радикала



3. Двойной электрон-ядерный резонанс