
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

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

Лекция 8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (Часть 1.)

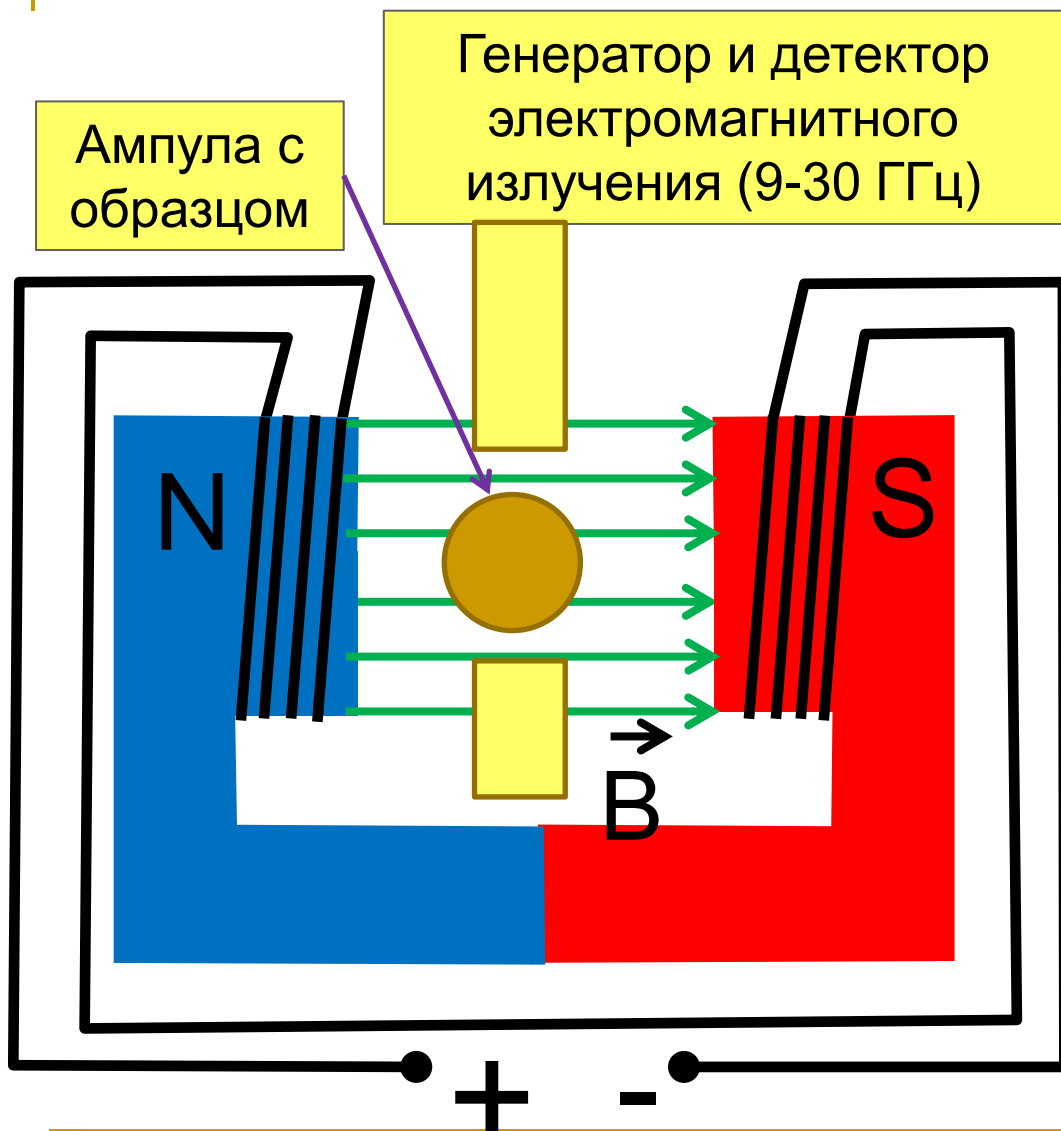
Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература

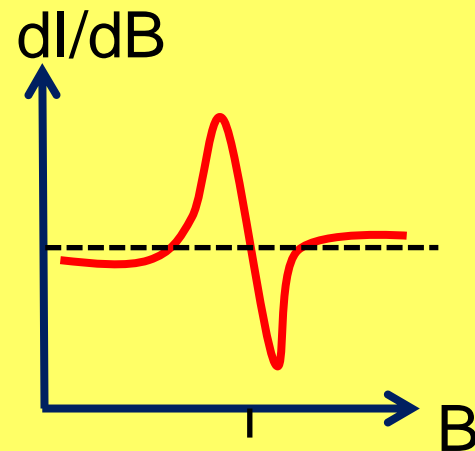
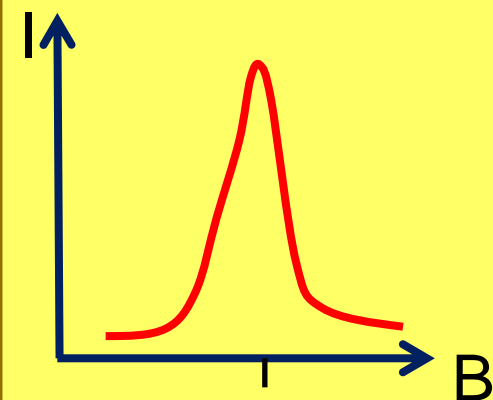
1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир. 1983. 550 с.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях. Ч.1. М.: Мир. 1983. 384 с.
3. Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. Магнитные резонансы в твёрдых телах. Н.Новгород: ННГУ. 2007. 127 с.
4. Альтшулер С. А., Козырев Б. М.. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

Эксперимент



Спектр ЭПР



B - индукция магнитного поля
I - интенсивность (поглощение)

Современный ЭПР-спектрометр



Диапазон	ν , ГГц	λ , мм
X	10	30
Q	35	8.5
...		
W	95	3.1
...		

Общие понятия ЭПР

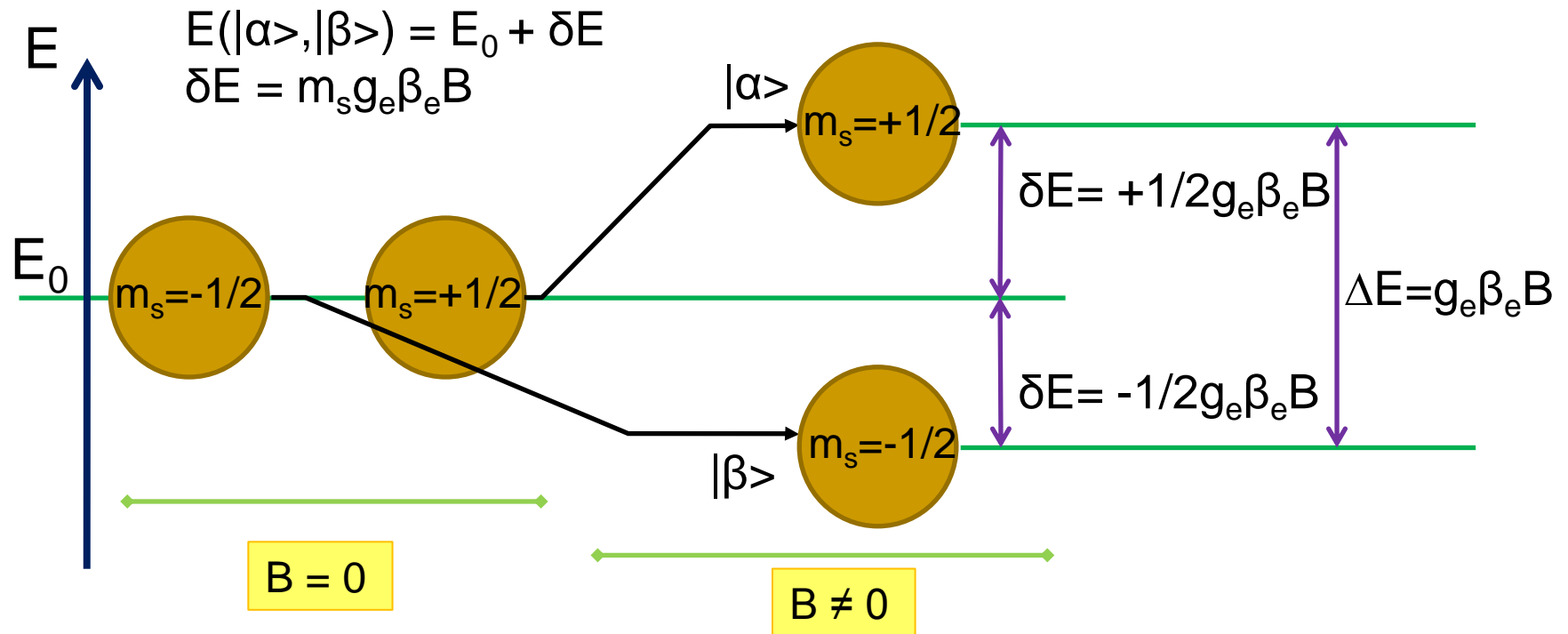
Объекты исследования метода ЭПР – вещества, содержащие неспаренные электроны: свободные радикалы, ионы переходных металлов, проводники и полупроводники

Электронный парамагнитный резонанс – явление поглощения микроволнового электромагнитного излучения частицами веществ, содержащих неспаренные электроны, во внешнем магнитном поле при выполнении условий резонанса

Спектроскопия ЭПР – метод исследования, основанный на изучении явления ЭПР в веществах с парамагнитными центрами

Инструмент исследования – мощный электромагнит (до 4 Тесла) и генератор электромагнитного излучения с приёмником (до 100 ГГц)

Эффект Зеемана на неспаренных электронах ($m_s = \pm 1/2$)



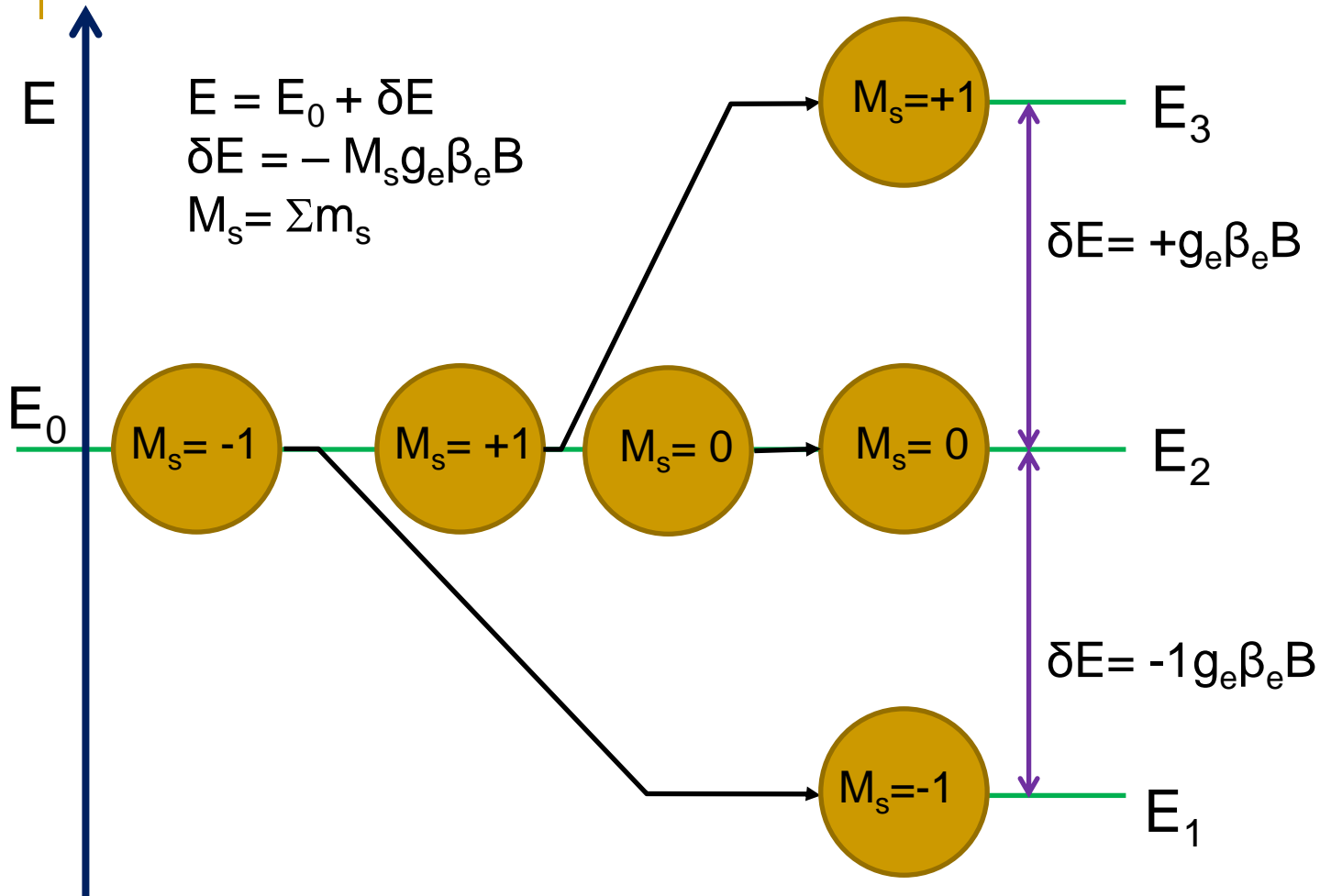
m_s – магнитное спиновое квантовое число электрона (+1/2, -1/2)

g_e – g-фактор (2,0023 для изолированного электрона)

β_e – магнетон Бора ($9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл)

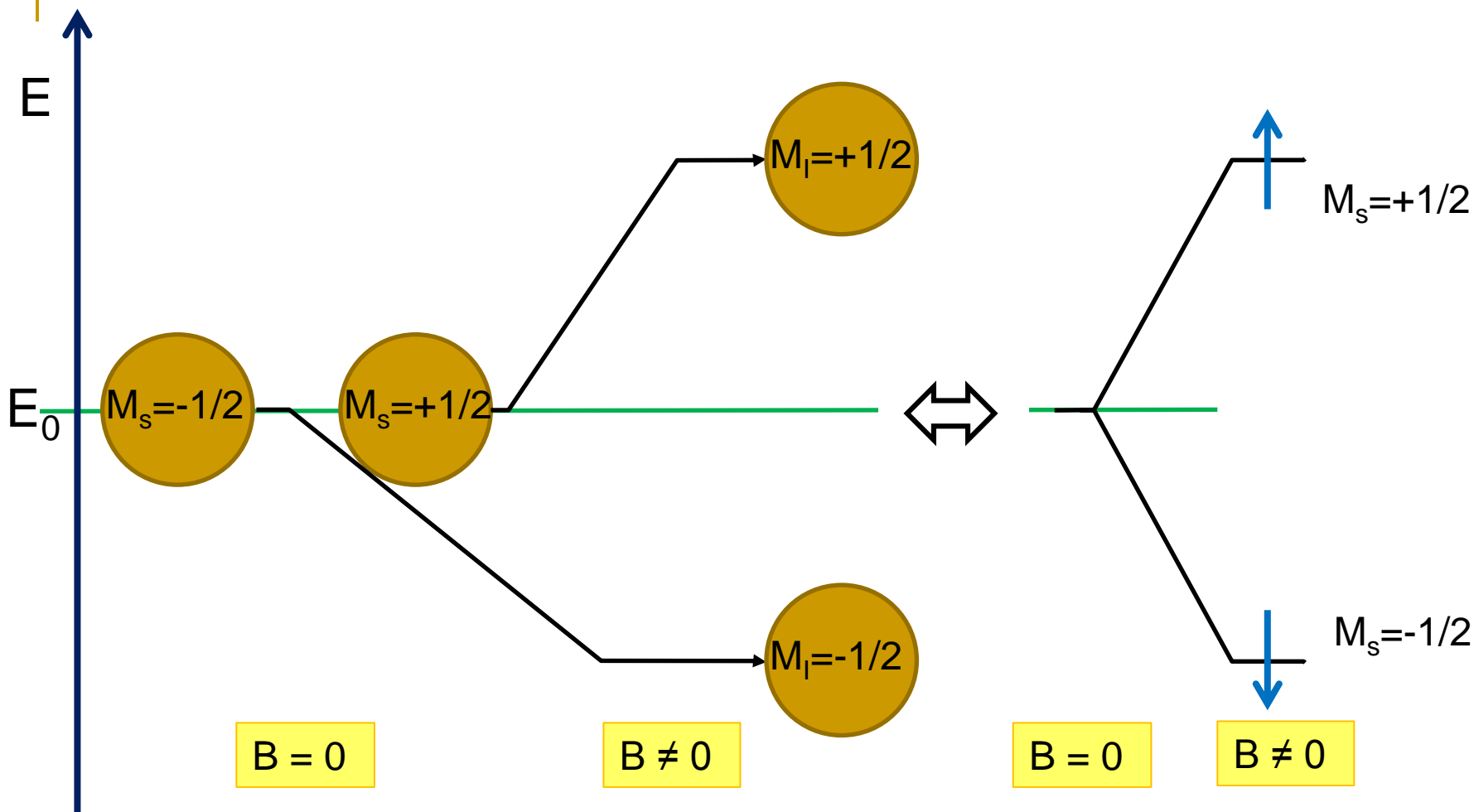
Для сравнения: ядерный магнетон $\beta_n = 5,05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл

Эффект Зеемана у частиц с $S=1$ ($M_s = 0, \pm 1$)

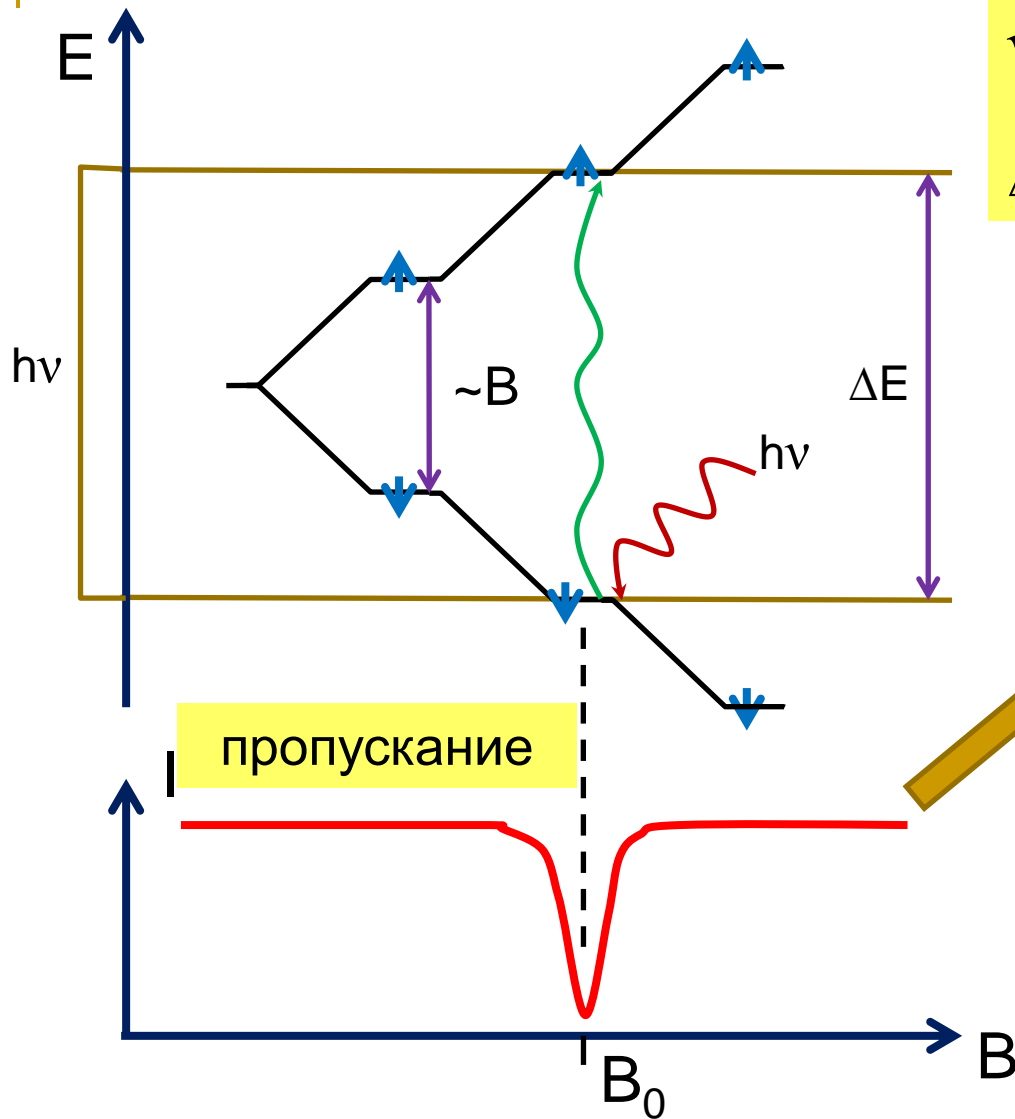


$N_i \sim \exp(-E_i/kT)$ – населённость уровня i

Изображение расщепления энергетических уровней

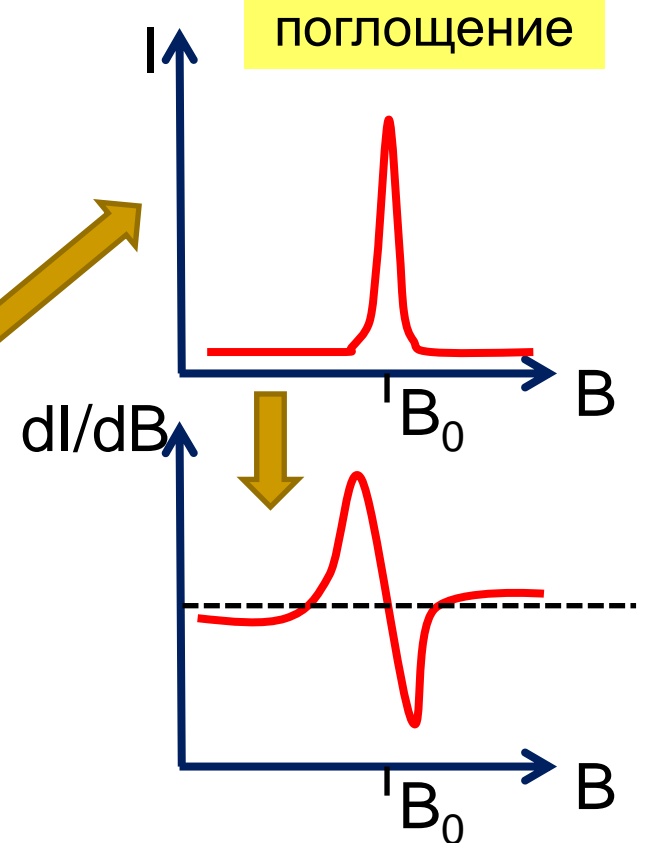


Явление ЭПР. Спектр ЭПР.



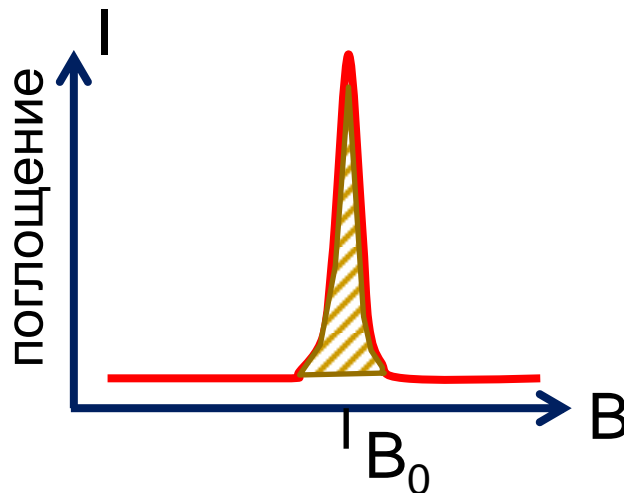
$\Delta E = g_e \beta_e B_0 = h\nu$ – условие ЭПР
 $\nu = \text{const}$ (9 ÷ 100 ГГц)

$\Delta M_s = \pm 1$ – правило отбора



Параметры спектра ЭПР(1). Интенсивность линии.

Интенсивность – площадь под максимумом поглощения



Интенсивность прямопропорциональна количеству поглощающих частиц (электронов – «спинов»).

По интенсивности можно определять количество резонирующих частиц.

Параметры спектра ЭПР(2). Ширина линии.

Ширина на полувысоте (полуширина) используется при изучении динамических характеристик систем

Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация

$$1/\Delta t = 1/2t_1 + 1/t_2$$

1. Технические причины

Неоднородность магнитного поля

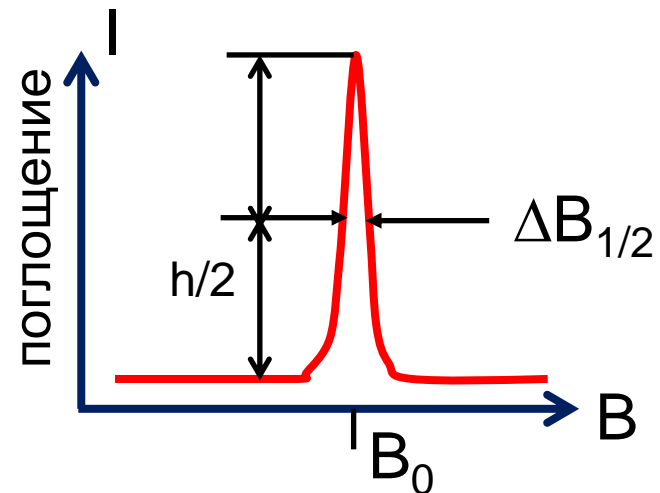
2. Физические причины $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$

Крайние случаи:

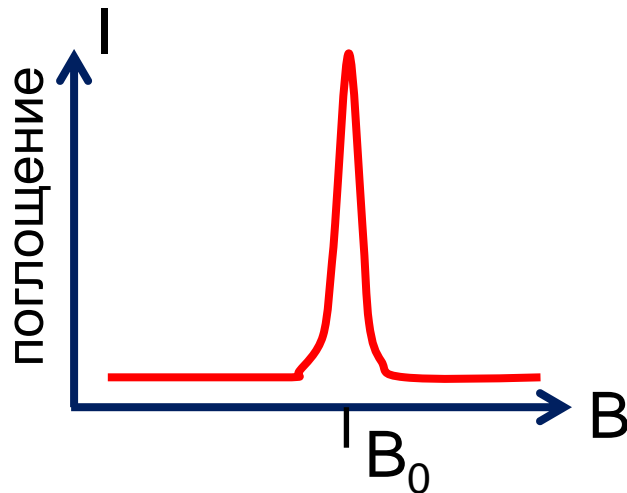
Если $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta E \rightarrow \infty$ - линии в спектре интенсивные (хорошо), но очень широкие (плохо).

Если $\Delta t \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$ - линии в спектре малоинтенсивные (плохо), но узкие (хорошо).

Наиболее характерное время релаксации Δt : 10^{-6} с (для снижения Δt образцы охлаждают)



Параметры спектра ЭПР(3). g-фактор.



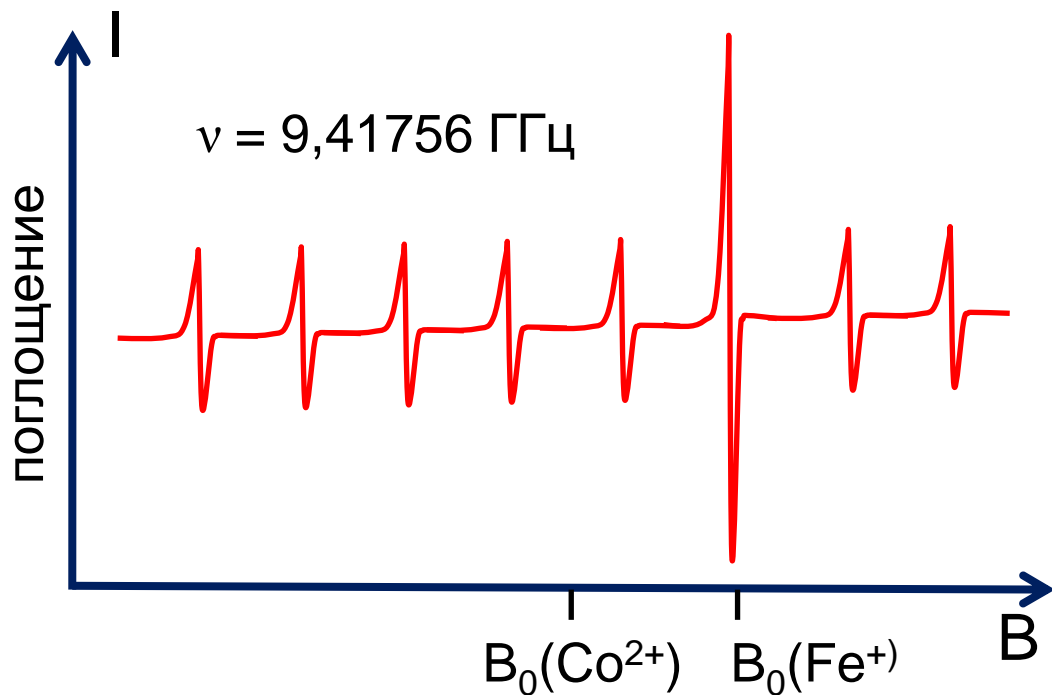
$\Delta E = g_e \beta_e B_0 = h\nu$ – условие ЭПР
 $\nu = \text{const}$ (9 ÷ 100 ГГц)

$$g_e = h\nu / \beta_e B_0$$

g-фактор показывает степень влияния магнитного поля на энергетическое состояние неспаренных электронов

Может использоваться для идентификации радикалов и суждений о сходстве и различии строения парамагнитных систем.

Пример использования g-фактора



Образец MgO, содержащий ионы Co и Fe, подвергнутый γ -облучению

$$I(^{59}\text{Co})=7/2$$

$$I(^{56}\text{Fe})=0$$

$$I(^{57}\text{Fe})=1/2$$

содержание – 2,19%

ядерный момент – очень мал

Ионы с электронной конфигурацией $3d^7$:

$$g_e(^{59}\text{Co}^{2+})=4,2785$$

$$g_e(^{56}\text{Fe}^{+})=4,1304$$

После отжига образца интенсивный синглет исчезает

Спектр ЭПР ионов Cu^{2+} (синглет) и Mn^{2+} (секстет)

