

Лекция 4



Магнитная радиоспектроскопия (ЭПР)





ЭПР: какие вещества исследуют?

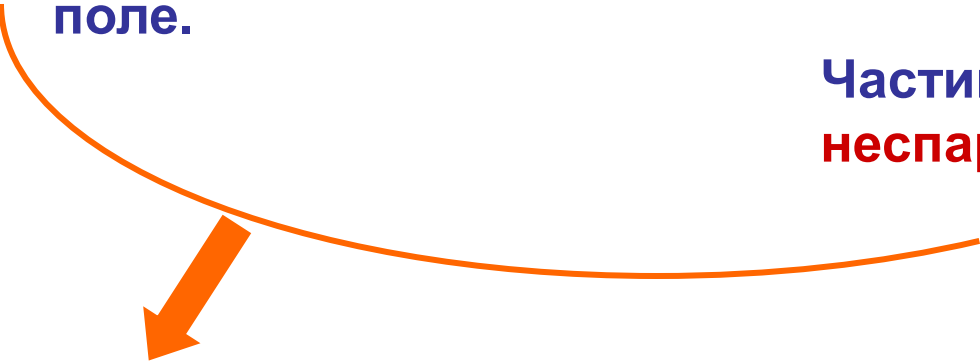
Парамагнетики:

$$\chi > 0 \quad (10^{-2} - 10^{-4})$$

$$\mu \neq 0 \quad M = 0$$

Частицы вещества в
отсутствие поля **обладают**
магнитными моментами.
Усиливают приложенное
поле.

Частицы, содержащие
неспаренные электроны



Молекулы O_2 , NO , NO_2
Ионы переходных металлов Fe^{3+}
Свободные радикалы $CH_3^{\cdot}$



Магнетон Бора, ядерный магнетон

$$M = \gamma L$$

$$L = \hbar n$$

$$\gamma_{\text{клас}} = \frac{e}{2mc}$$

$$M/m = 1836,12$$

$$M = \frac{e\hbar}{2mc} n$$

$$1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}$$

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2cm_e} = 0.9274 \cdot 10^{-20} \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}} = 9.3 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$$

$$\beta_N = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$$

$$\frac{\mu_e}{\mu_N} = \frac{g_e \beta_e}{g_N \beta_N} = 658.23$$



Магнитный момент: g-фактор

$$\mu_e = -g\beta_e S$$

$$E = -(\vec{\mu}_e, \vec{B}) = g\beta_e B m_s$$

$$|\beta\rangle \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad \mu_e = -g\beta_e(-\frac{1}{2}) \quad E = -\mu_e B < 0$$

$$|\alpha\rangle \quad m_s = +\frac{1}{2} \quad \mu_e = -g\beta_e(\frac{1}{2}) \quad E = -\mu_e B > 0$$

$g = 1$ L орбитальный момент

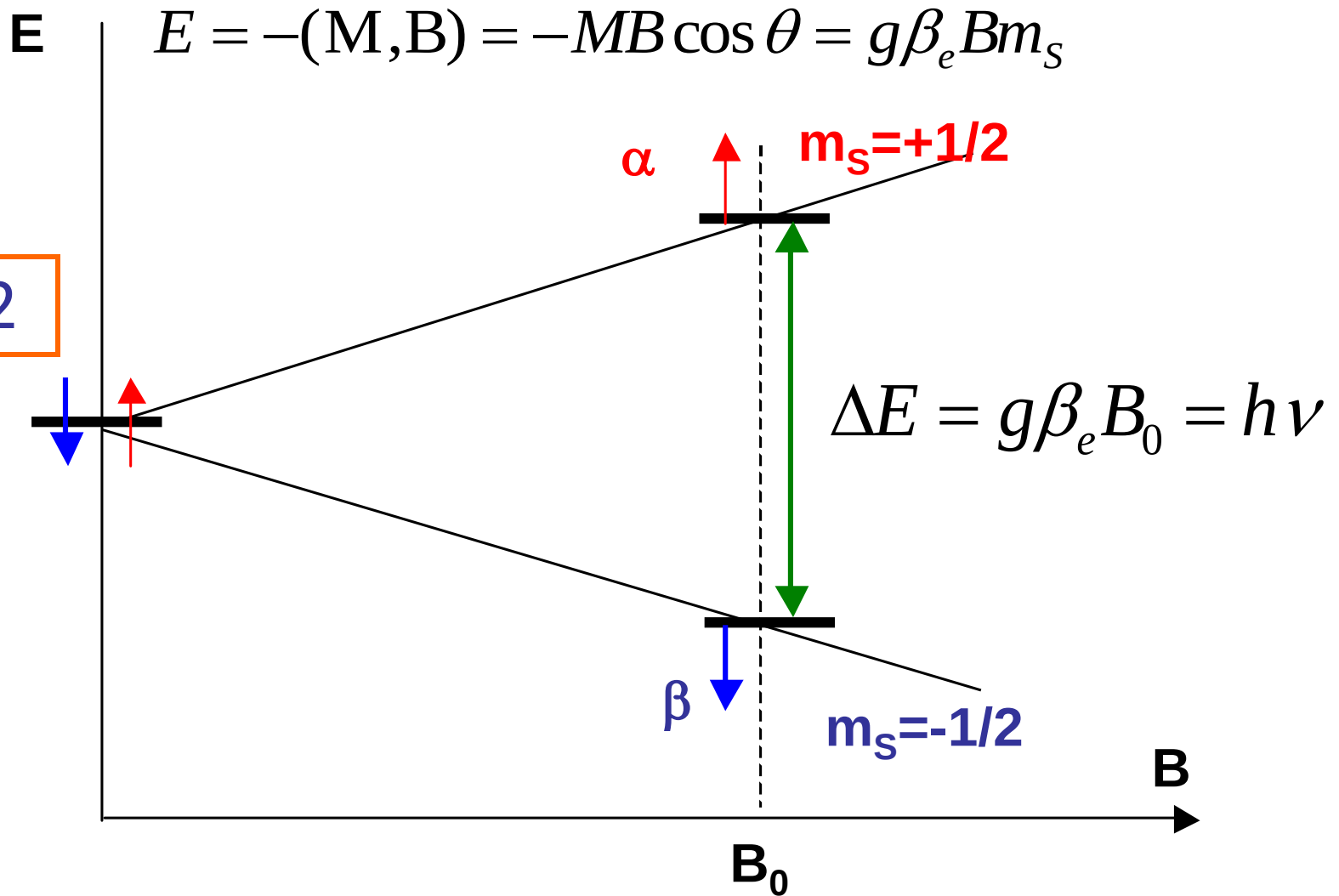
$g \approx 2$ ($= 2,0023$) S спин электрона

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

$$g = 1 - 4$$



Магнитный момент в магнитном поле





Магнитный момент в магнитном поле

Ларморова прецессия

$$\nu = \frac{g\beta_e B_0}{h} = \gamma B_0$$

$$\gamma_e = 28025 \text{ МГц/Тл} \quad \frac{\mu_e}{\mu_N} = \frac{g_e\beta_e}{g_N\beta_N} = 658.23$$

$$\gamma_H = 42,6 \text{ МГц/Тл}$$

Релаксация

$$T_2 = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ сек}$$

Форма линии

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad g(\omega) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}\right]$$

Ширина линии

$$\delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} \sim 3 \text{ МГц}$$

$$\delta\nu_H \rightarrow 1 \text{ Гц}$$

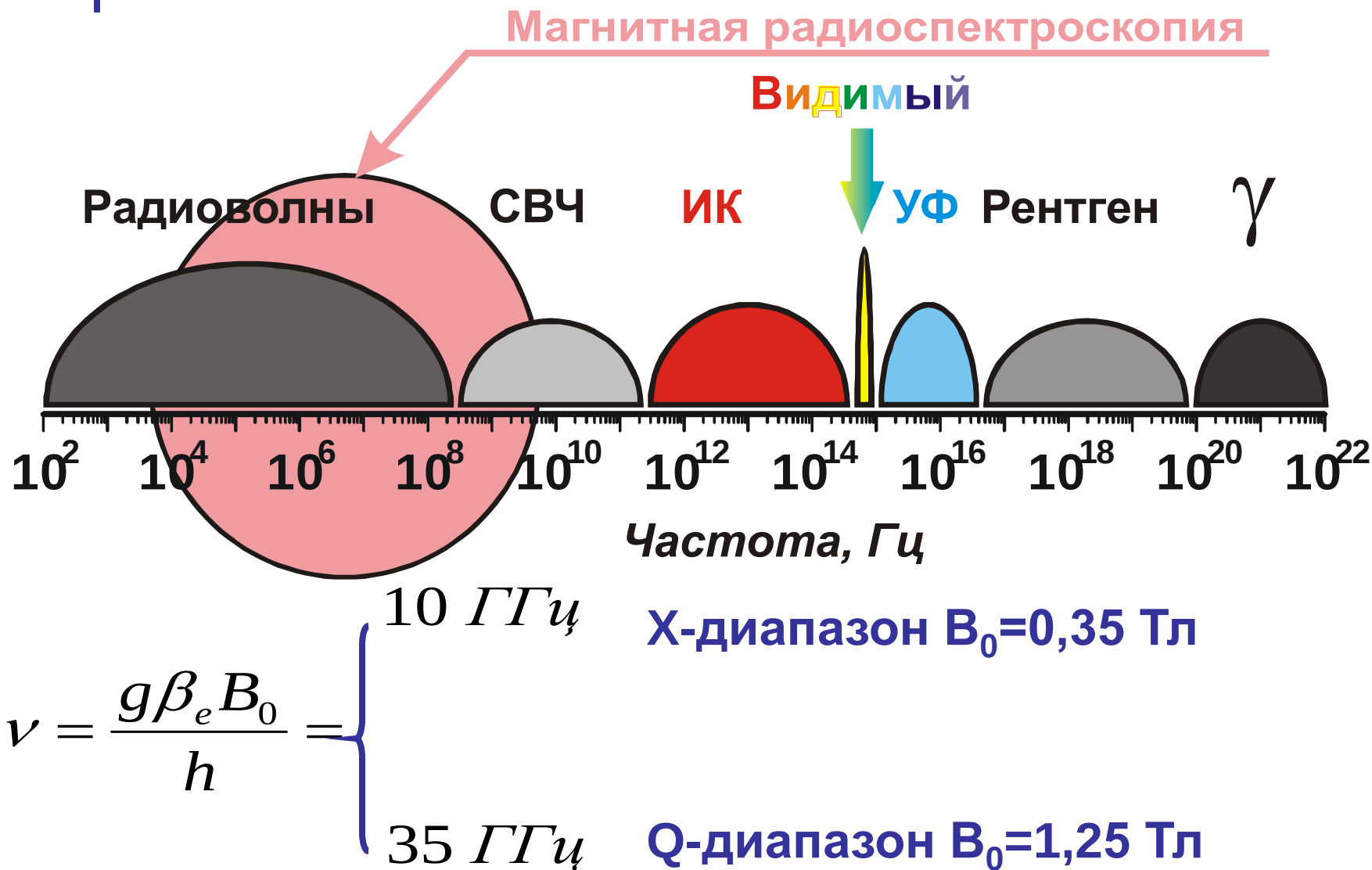
**Интенсивность
поглощения**

$$\frac{dE}{dt} = \frac{N}{2} \frac{(g\beta_e B_0)^2}{kT(1 + PT_1)} P$$

Чувствительность $\sim 10^{11}$ штук

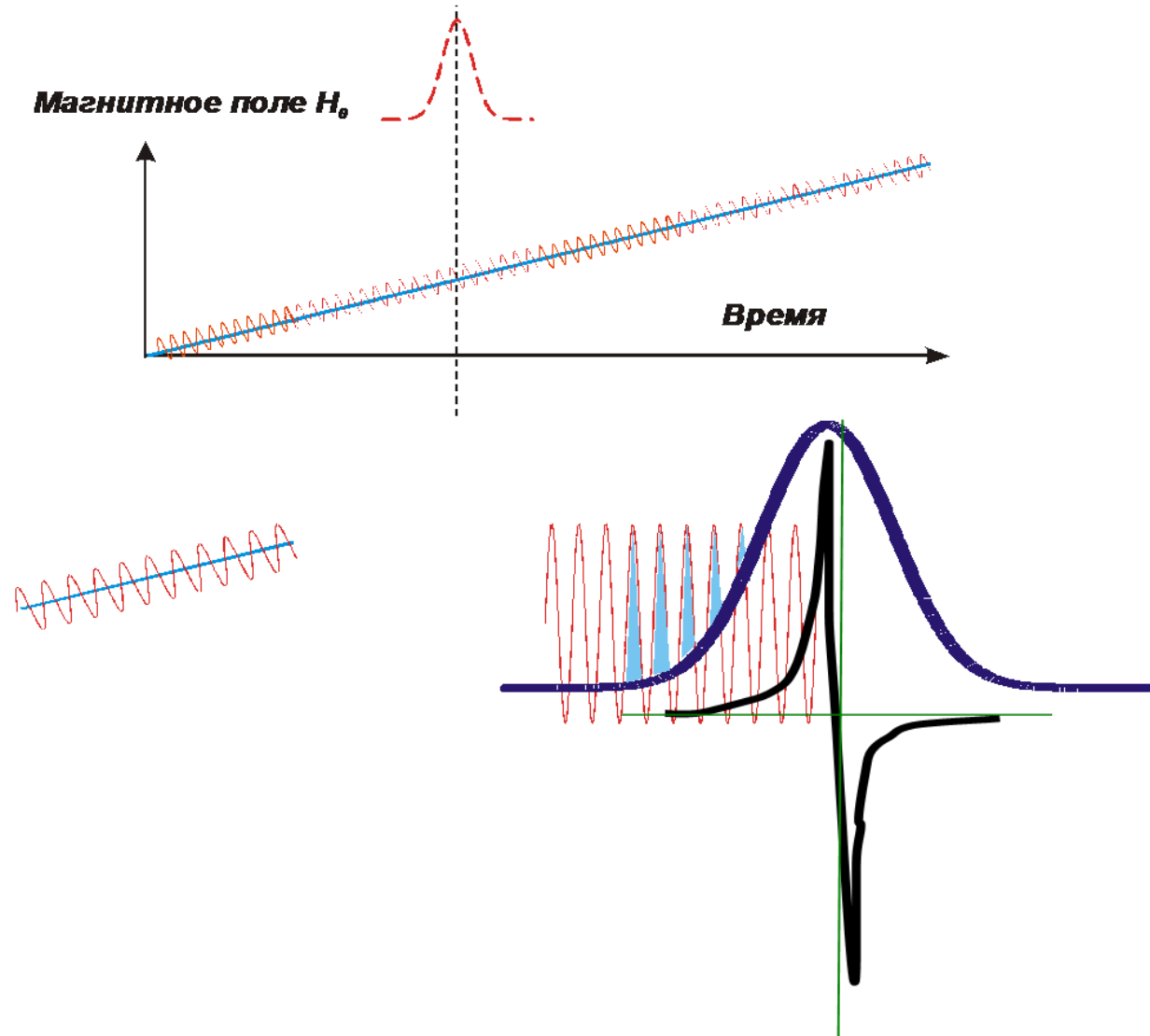


Шкала частот электромагнитных волн





Модулированное детектирование





Атом водорода

$$H_0 = g_e \beta_e B S_z - g_N \beta_N B I_z$$

$$H_1 = a(\bar{I}\bar{S}) = a(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z)$$

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(0)|^2$$

$$|\psi(0)|_H^2 = 2.15 \cdot 10^{24} \text{ электр} / \text{см}^3$$

$$a_H = 1420.4 \text{ МГц} = 50 \text{ мТл}$$

$$H = g_e \beta_e B S_z - g_N \beta_N B I_z + a \bar{I} \bar{S}$$

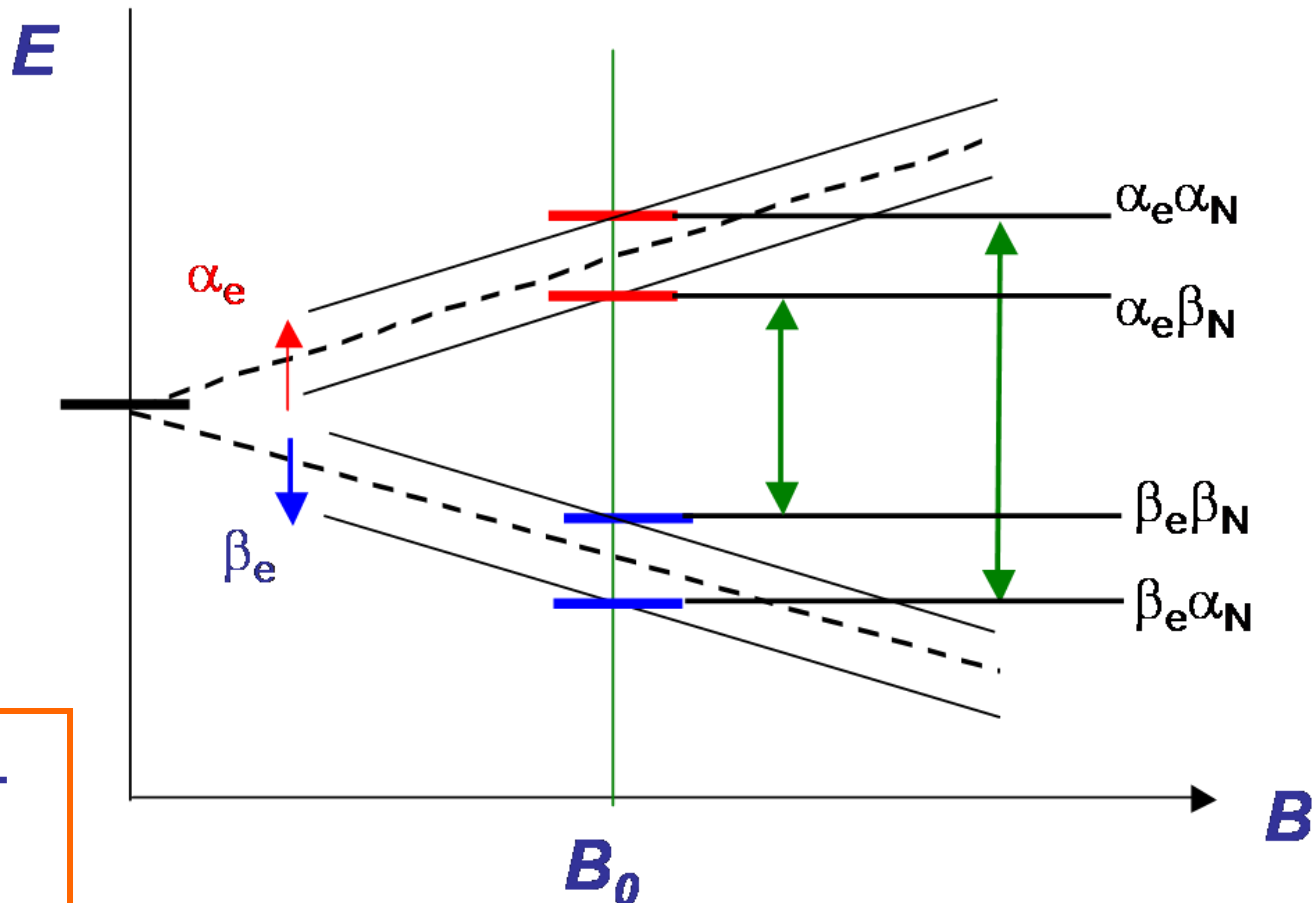
$$\varphi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \quad \varphi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \quad \varphi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \quad \varphi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle$$



Сверхтонкое расщепление: взаимодействие с протоном

$$E = g_e \beta_e B m_S - (g_N \beta_N B m_I) + a m_S m_I$$

$$\varphi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \quad \varphi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \quad \varphi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \quad \varphi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle$$



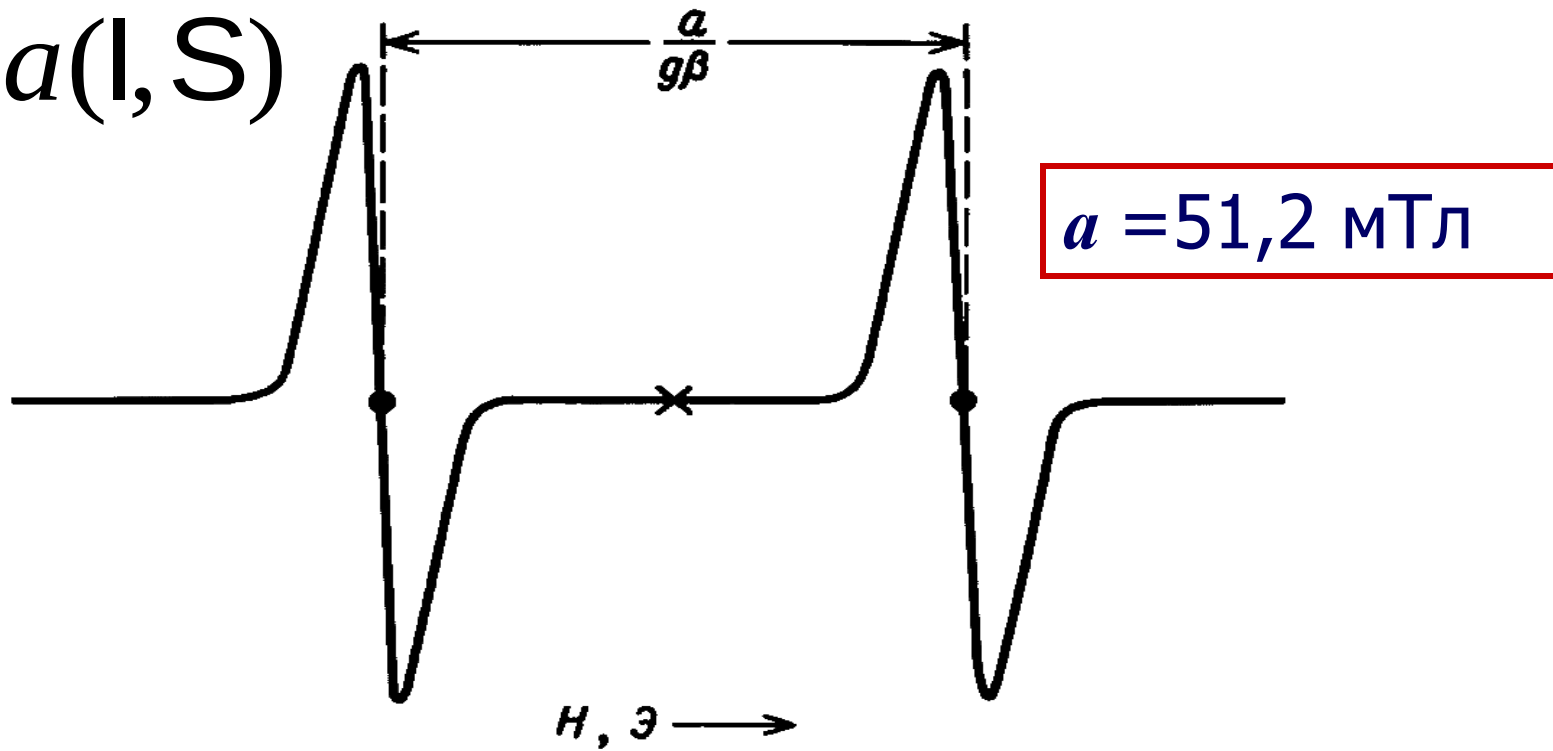
$$\Delta m_s = 1$$

$$\Delta m_I = 0$$



Атом водорода

$$\Delta E = a(I, S)$$

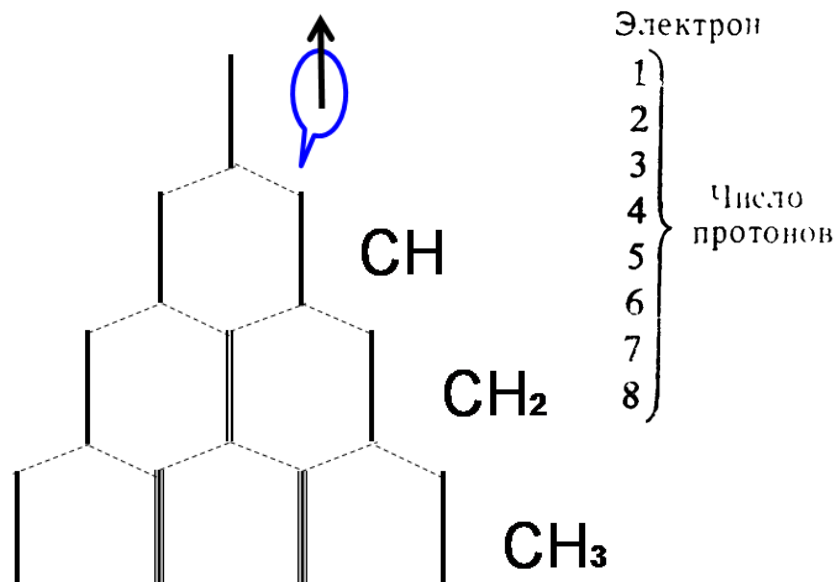


Спектр ЭПР атома водорода

$$[a] = \text{Дж} \quad \left[\frac{a}{h}\right] = \text{Гц} \quad \left[\frac{a}{g\beta}\right] = \text{Тл}$$



Сверхтонкое расщепление на эквивалентных протонах $\text{CH}_3^\bullet$



				1					
			1		1				
		1		2		1			
		1	3		3		1		
	1		4		6		4		1
	1	5		10		10		5	1
	1	6	15		20		15	6	1
1	1	7	21	35		35	21	7	1
	1	8	28	56	70	56	28	8	1

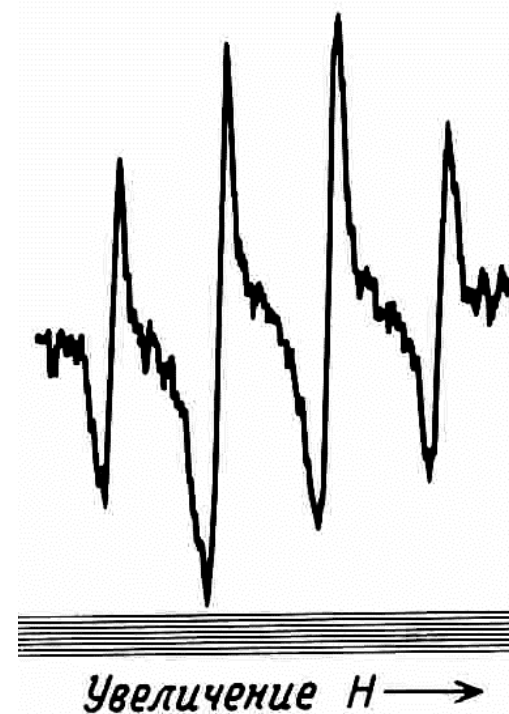
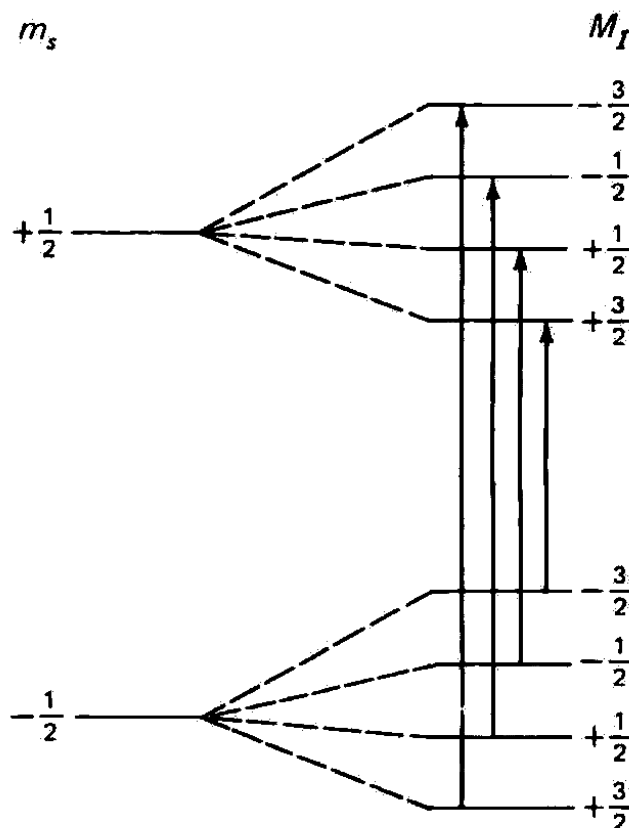


Сверхтонкое расщепление на эквивалентных протонах $\text{CH}_3^\bullet$

$$51,2 \text{ мТл} = R_H$$

$$a = 2.3 \text{ мТл}$$

	$\uparrow\uparrow$	$+\frac{3}{2}$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$+\frac{1}{2}$
$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	$-\frac{1}{2}$
$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$-\frac{3}{2}$



$$N = 2I + 1$$

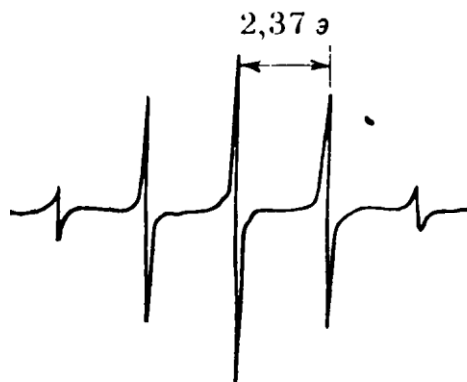
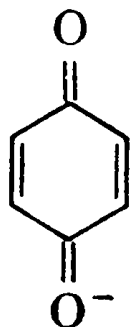
Уравнение Мак-Коннела

$$a_H = \rho R_H$$

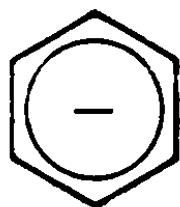


Расщепление на эквивалентных протонах

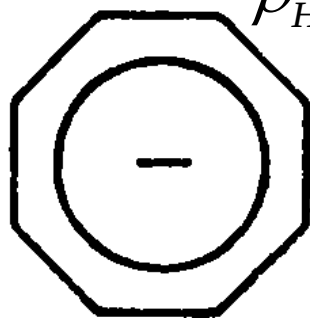
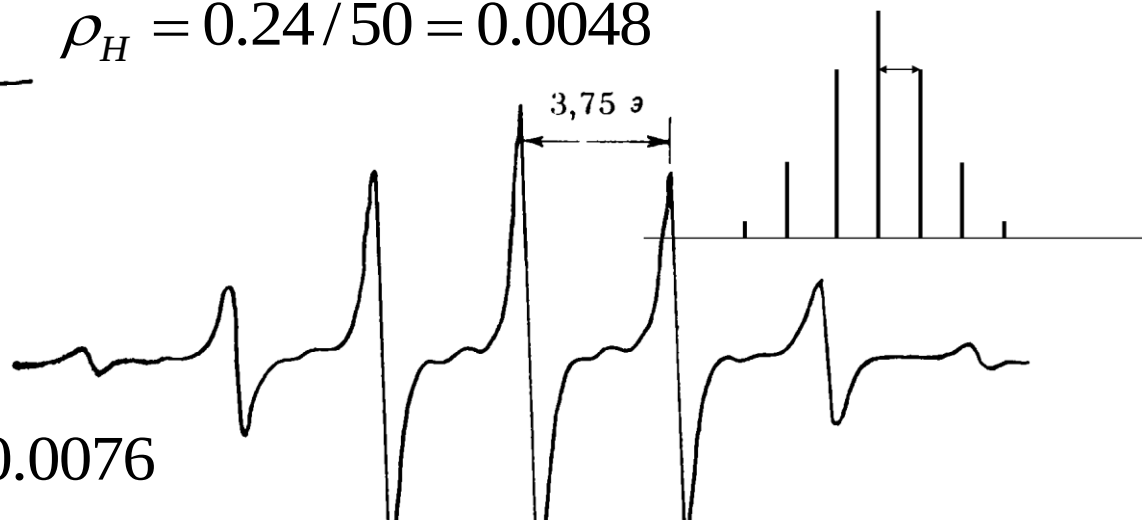
$$N = (2I + 1)$$



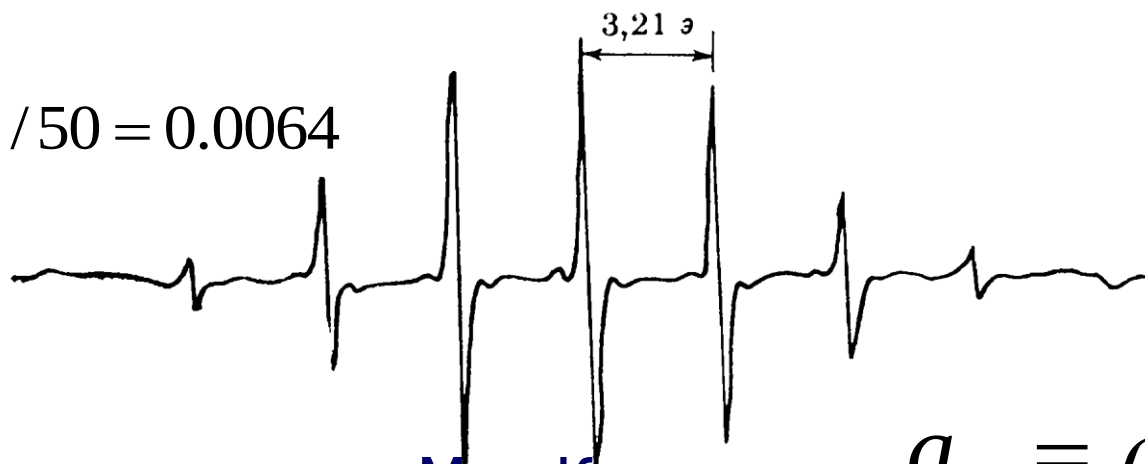
$$\rho_H = 0.24 / 50 = 0.0048$$



$$\rho_H = 0.38 / 50 = 0.0076$$



$$\rho_H = 0.32 / 50 = 0.0064$$



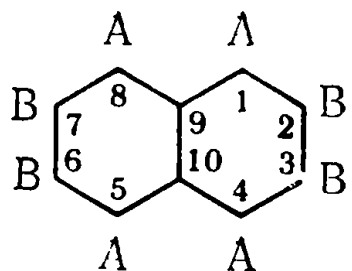
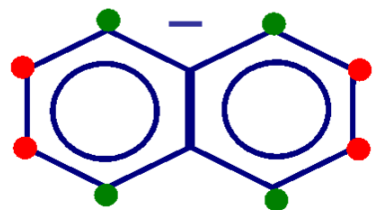
анион циклооктатетраена.

Мак-Коннел

$$a_H = \rho R_H$$

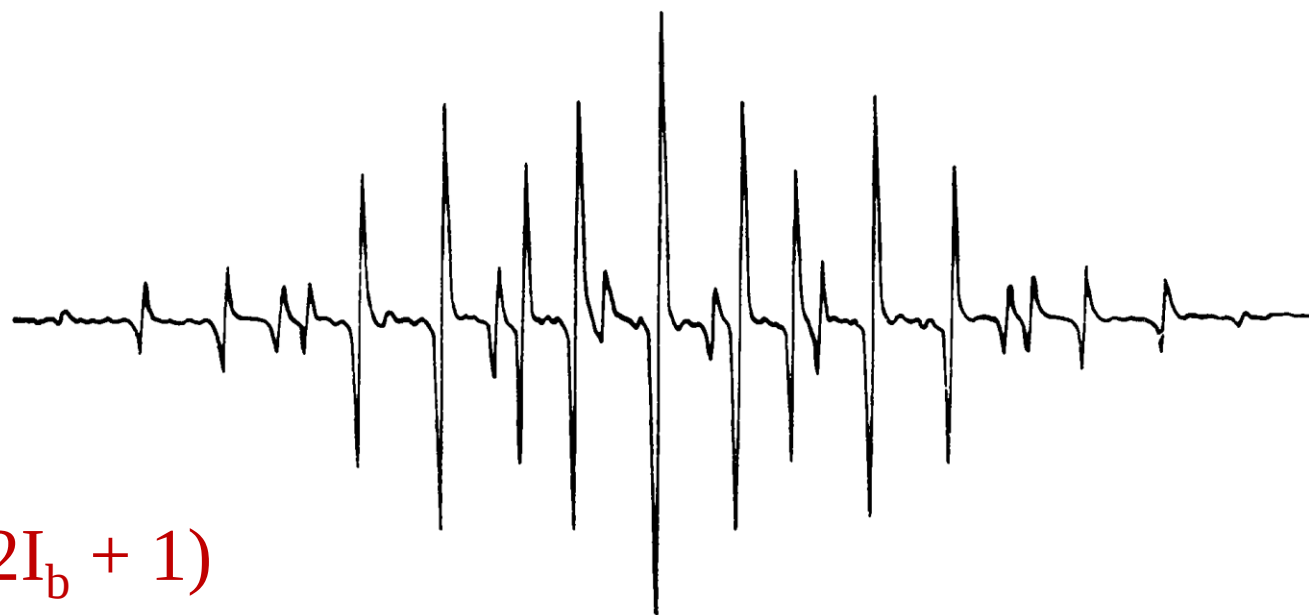
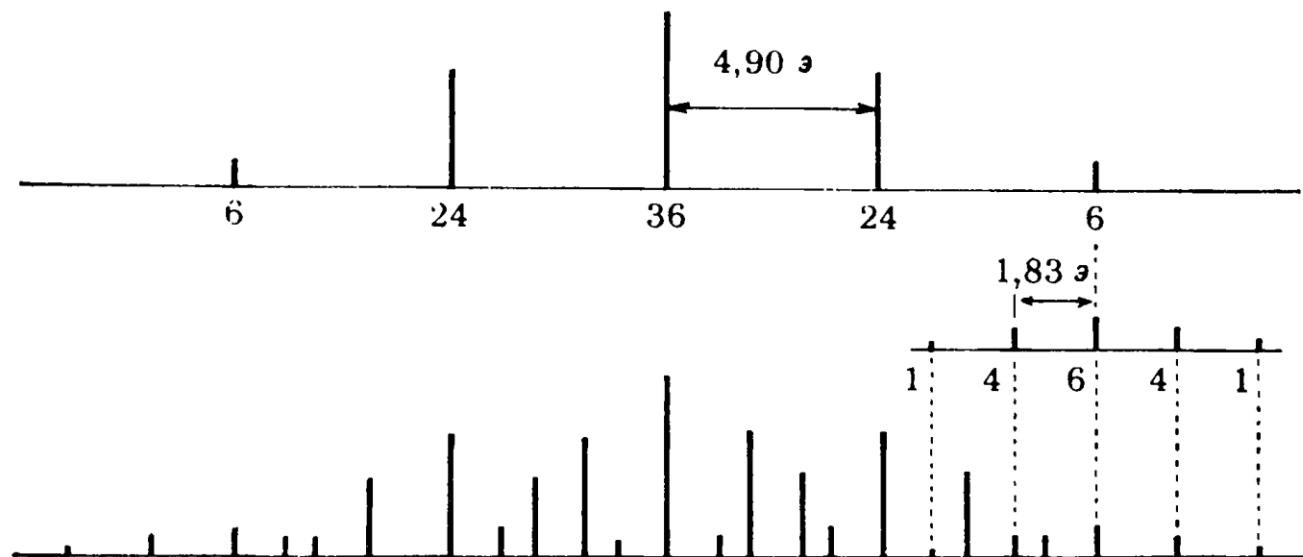


Расщепление на неэквивалентных протонах



$$a_A = 0.490 \text{ мТл}$$

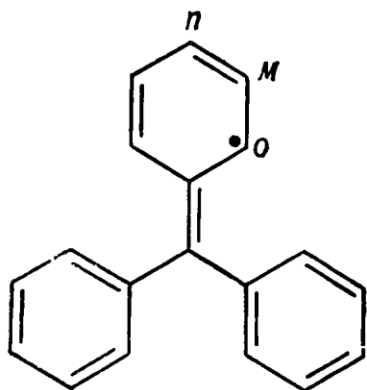
$$a_B = 0.183 \text{ мТл}$$



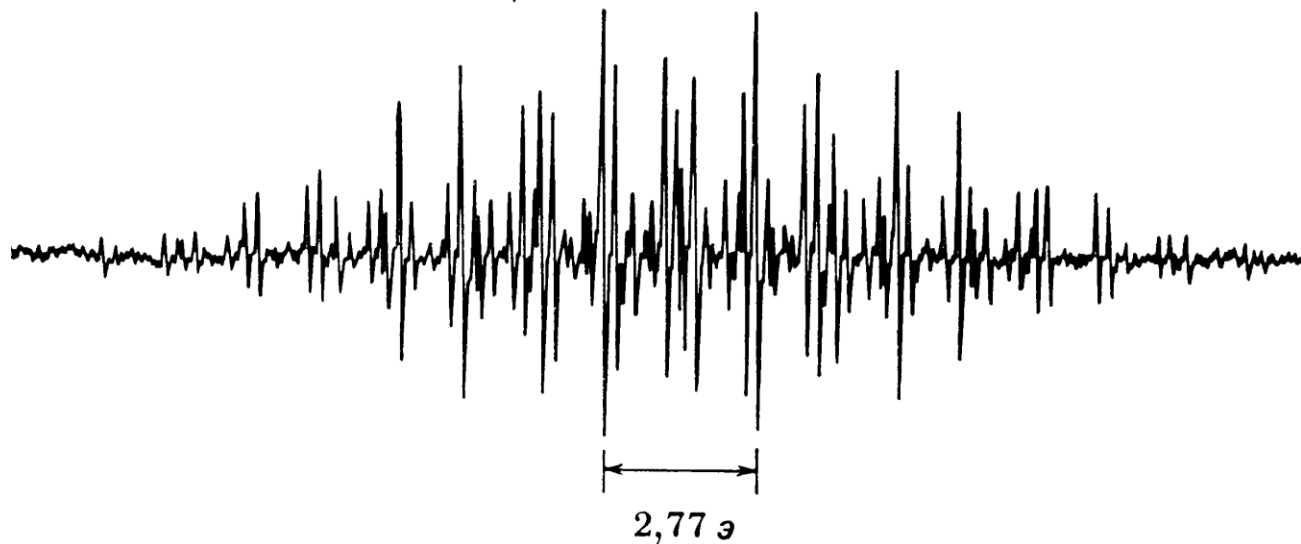
$$N = (2I_a + 1)(2I_b + 1)$$



Сверхтонкое расщепление: неэквивалентные ядра



Трифенилметил



$$a_o = 0.253 \text{ мТл}$$

$$a_m = 0.111 \text{ мТл}$$

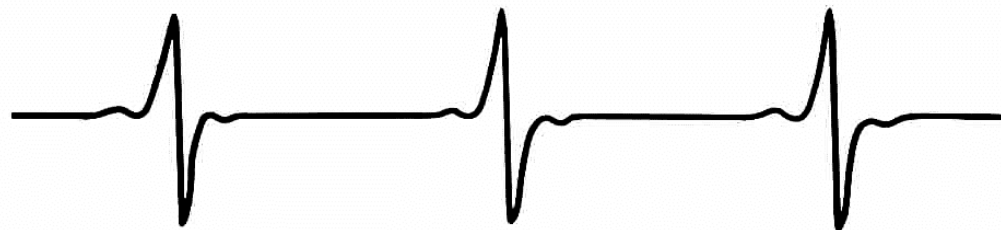
$$a_n = 0.277 \text{ мТл}$$

$$N = (2I_a + 1) (2I_b + 1)(2I_c + 1)(\dots$$



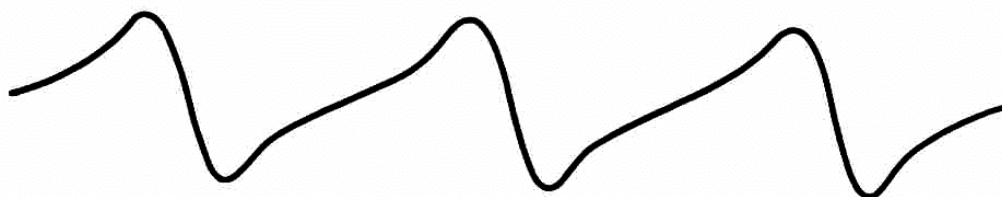
Ширина линии: динамика

$\Delta E \tau \approx \hbar$



10^{-4} М

A



10^{-2} М

Б

15 Г



10^{-1} М

В





ЭПР – Стабильные радикалы

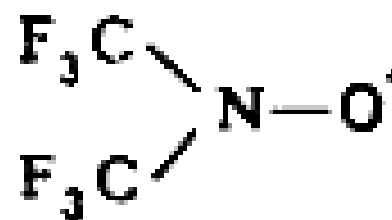
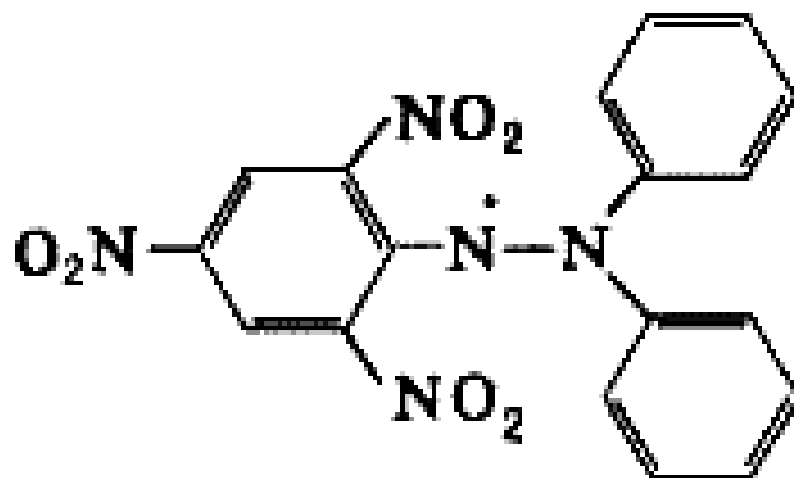
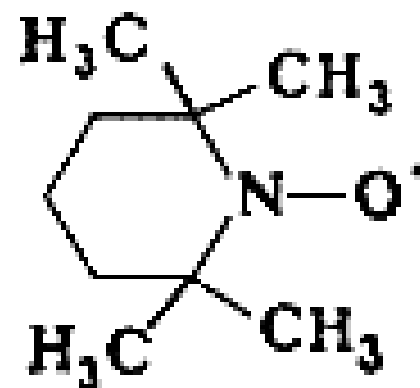
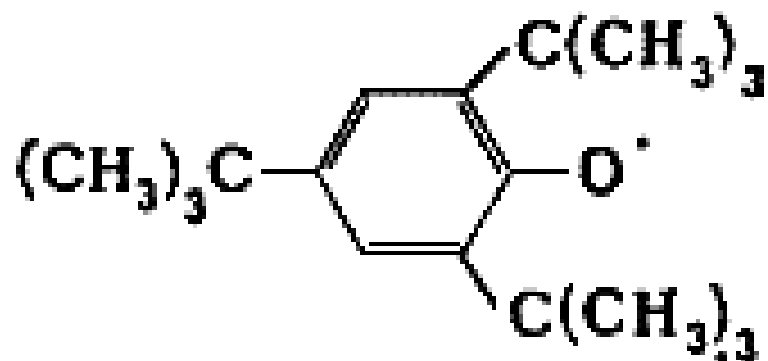
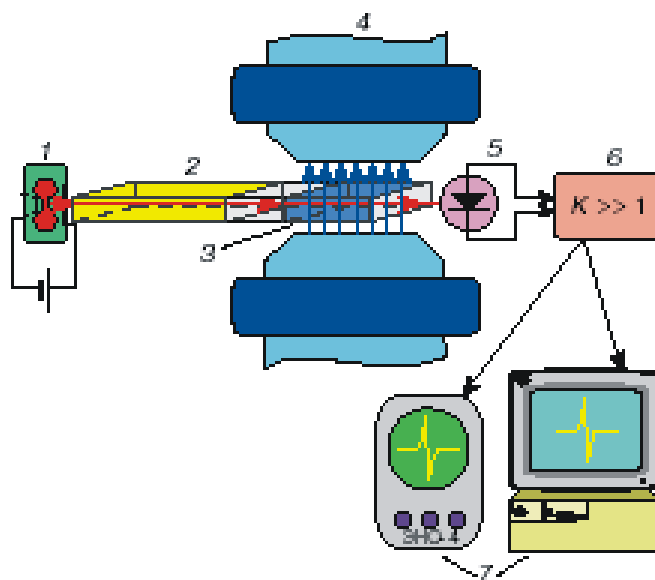




Схема ЭПР - спектрометра



Bruker, ELEXSYS E540 GCR

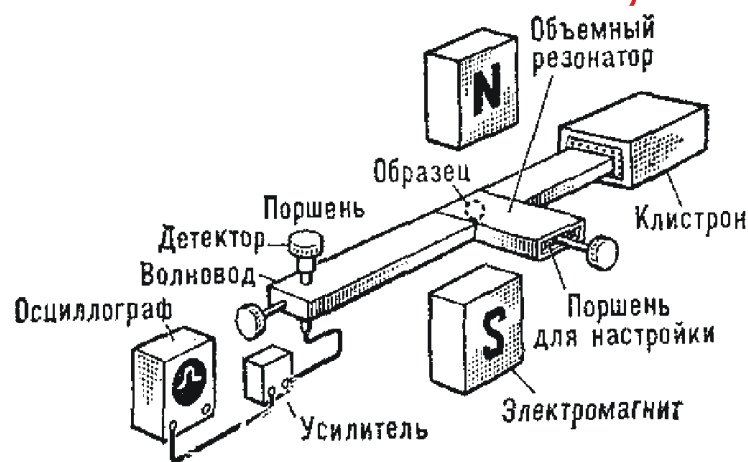


Схема спектрометра ЭПР.



ЭПР – приложения

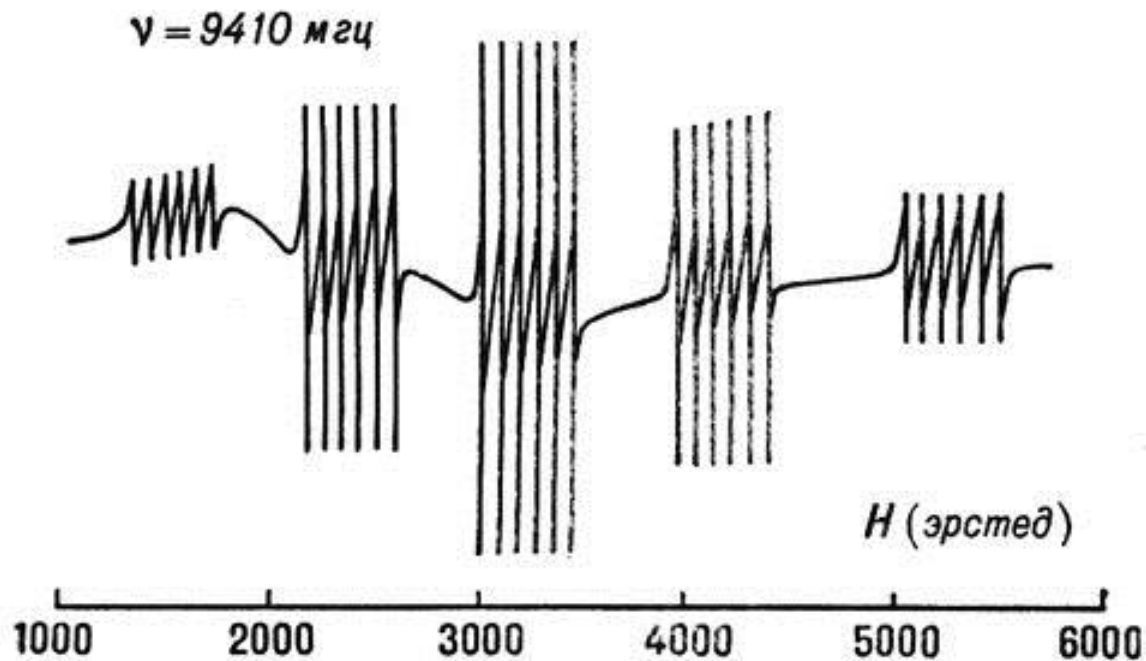
Любое агрегатное состояние

**Радиационная химия,
фотохимия,
катализ,
окисление и горение,
органические радикалы,
Полимеры**

.....



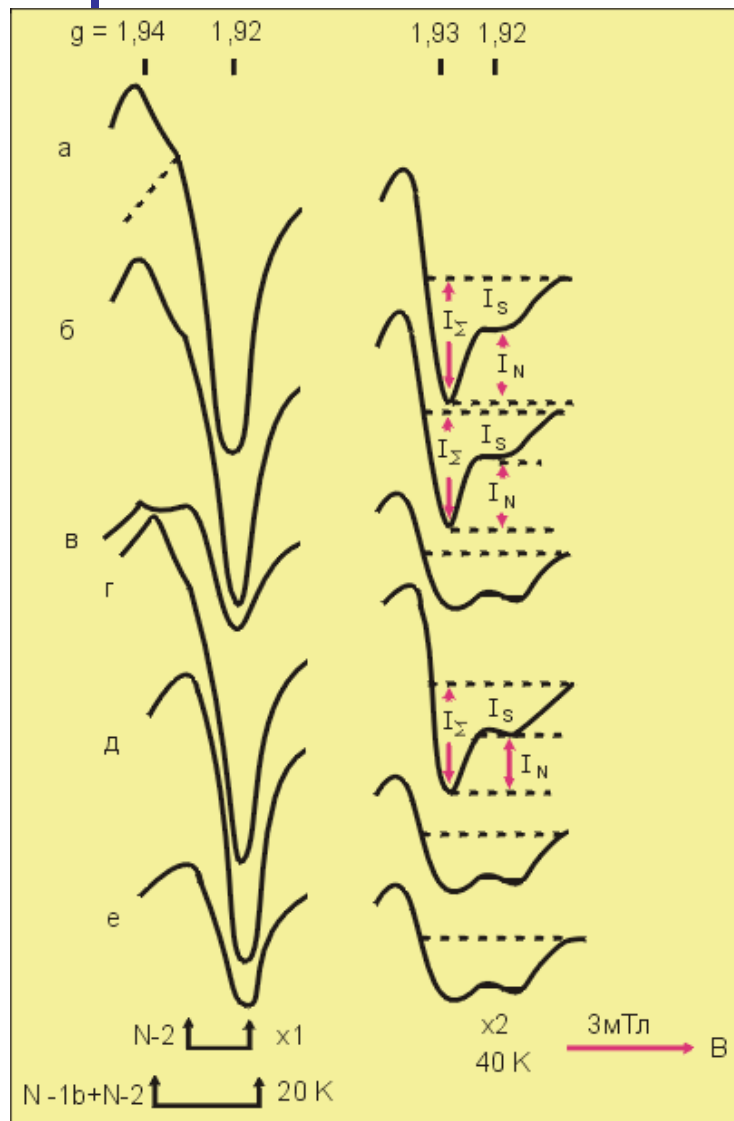
Приложения ЭПР - катализ



Спектр ЭПР иона марганца в
кристалле метасиликата



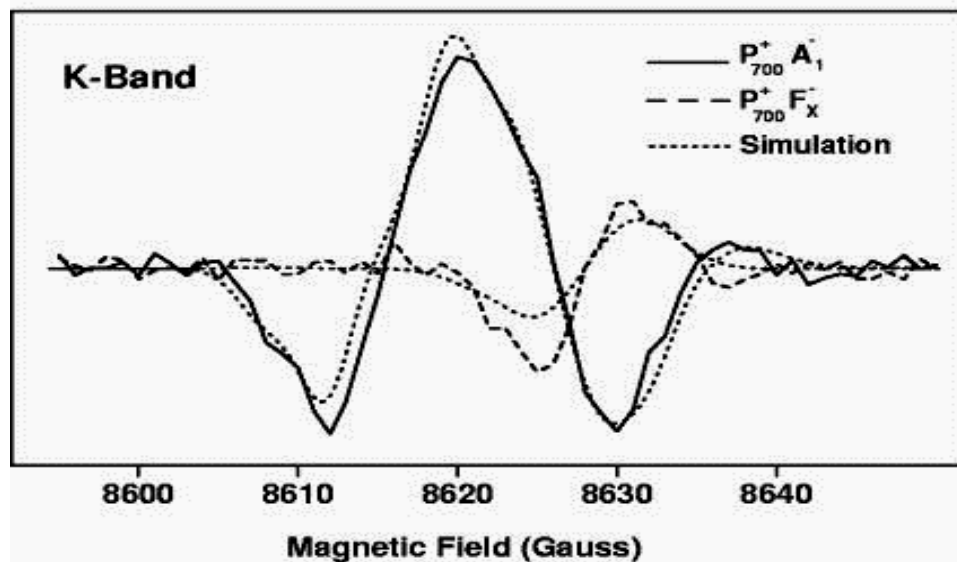
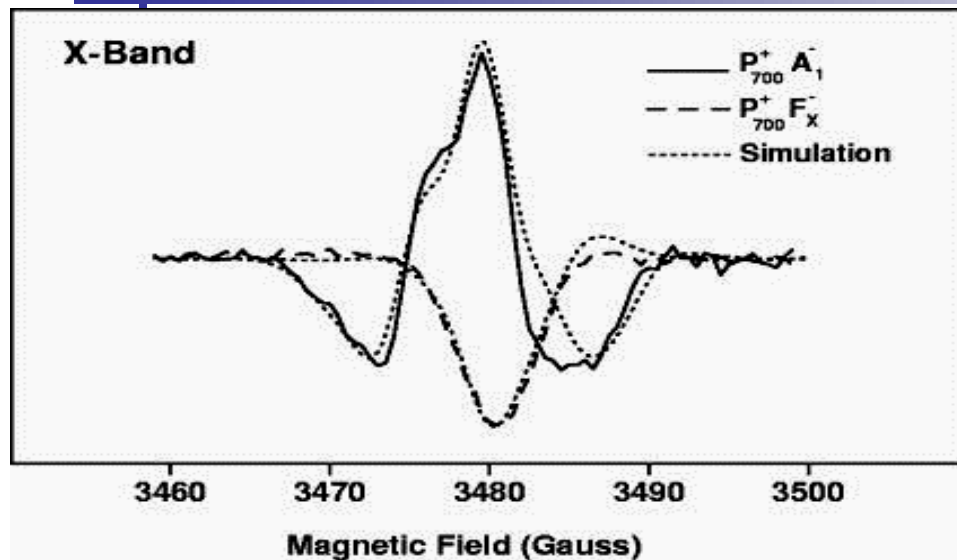
Приложения ЭПР - биология



ЭПР - спектры (в
области $g = 1,90-1,95$)
митохондрий *E. magnusii*
из клеток



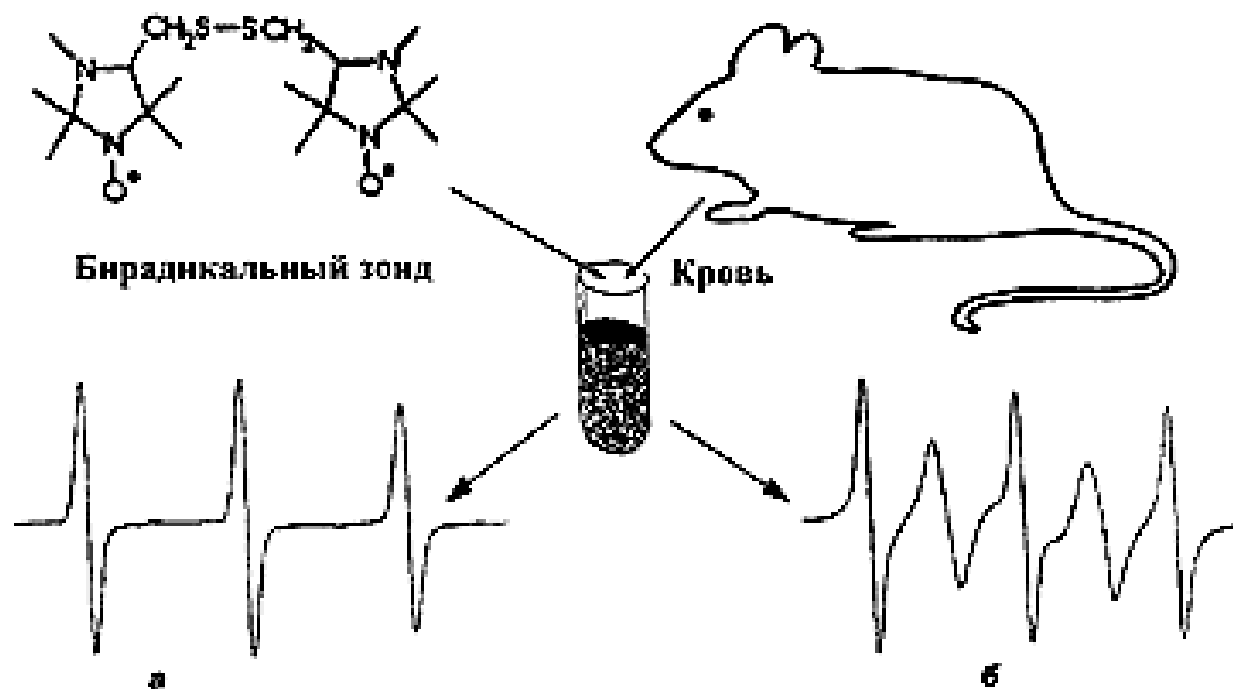
Приложения ЭПР - фотосинтез



спектры ЭПР
разделенных зарядов в
реакционном центре
фотосистемы 1



Приложения ЭПР - медицина



Метод определения тиолов в крови. а - **спектр ЭПР** радикала, образующегося из бирадикального зонда в крови здоровых крыс (в результате взаимодействия с тиолами);



Литература ЯМР и ЭПР

Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.:ИЛ, 1963.

Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии – М., 1970.

Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 1,2. М.: Мир, 1968.

Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.

Маклочан К.А. Магнитный резонанс. М.: Химия, 1976.

Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981 (1967).

Драго Р. Физические методы в химии, - М.: Мир, 1981.Т.1,2.

Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М., Мир 1985.

Blumich В. Essential NMR. Springer, 2005

Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. – М.: Мир, 1990.