

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

- Работу выполнила:
Павленина Виктория
- Группа ХТП-17-1м

Применение спектроскопии ЭПР

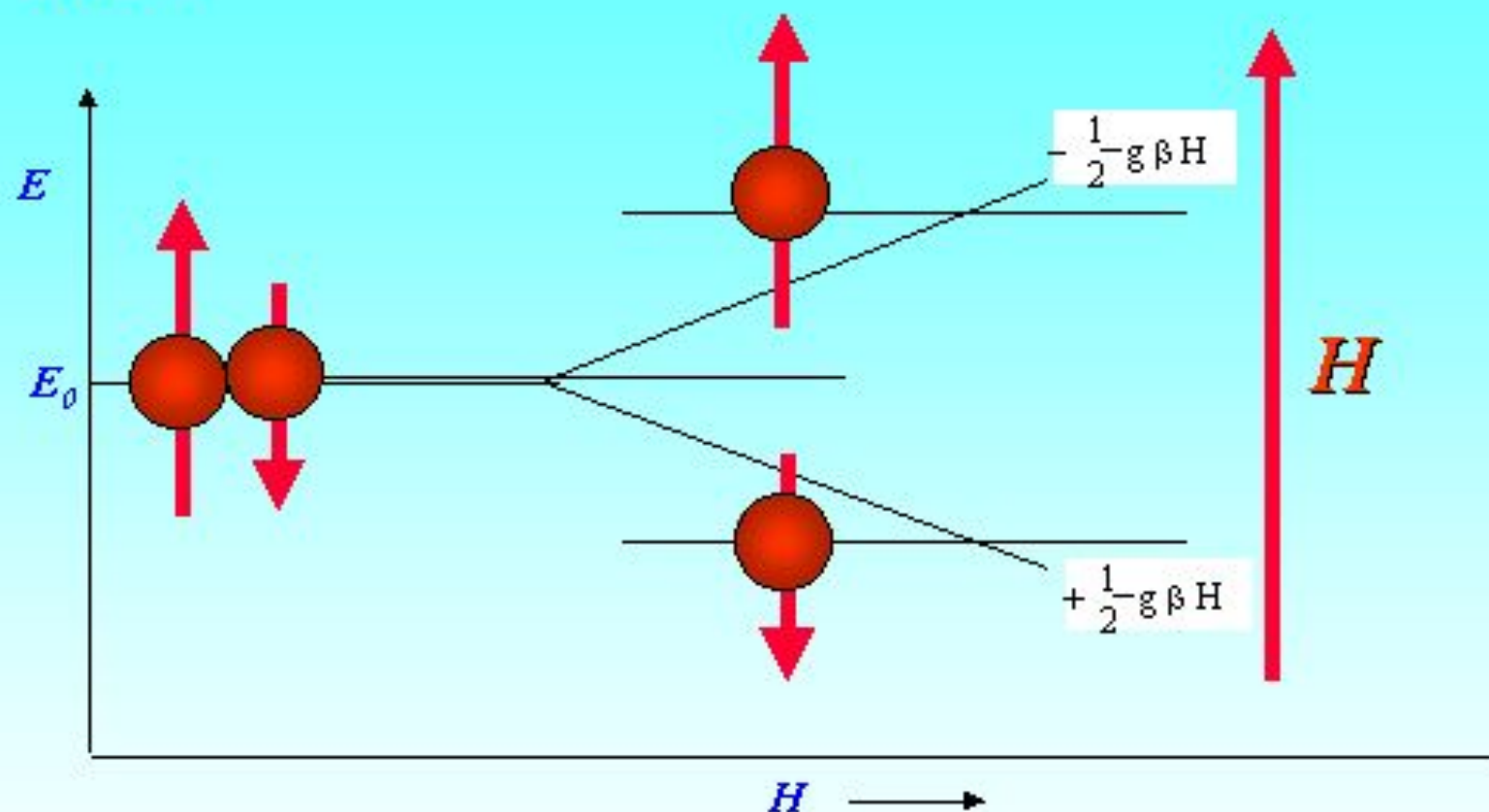
ЭПР применяется для исследования систем, содержащих неспаренные электроны. В химии – это смолисто-асфальтеновые вещества и комплексные соединения металлов переменной валентности с гетероатомными соединениями нефти (такие как Fe, Cu, Co, Ni, Mn, порфирины, смолы, асфальтены).



Завойский Евгений
Константинович
(1907-1976)

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — физическое явление, открытое **Завойским Евгением Константиновичем** в Казанском государственном университете. На основе этого явления был развит метод спектроскопии, который зарегистрирован как научное открытие № 85 с приоритетом от 12 июля 1944 года. При исследовании поглощения электромагнитной энергии парамагнитными солями металлов, он заметил, что монокристалл CuCl_2 , помещенный в постоянное магнитное поле 40 Гаусс (4 мТл) начинает поглощать микроволновое излучение с частотой около 133 Мгц.

Расщепление энергетических уровней в магнитном поле



В отсутствии внешнего магнитного поля все электроны ориентированы случайным образом и имеют практически одинаковую энергию (E_0).


При наложении магнитного поля магнитные моменты электронов ориентируются вдоль или поперек поля. Их энергии изменяются, а энергетический уровень расщепляется на два.

Энергия электрона в магнитном поле

Энергия взаимодействия магнита с магнитным полем равна

$$E = \mu \cdot H \quad \text{Где } H - \text{ магнитное поле}$$

Для электрона



The diagram shows a single energy level on the left that splits into two levels on the right. A horizontal dotted line represents the original energy level. The upper level is at a distance of $+1/2 g\beta H$ from the dotted line, and the lower level is at a distance of $-1/2 g\beta H$ from the dotted line. The energy levels are represented by horizontal lines with arrows pointing to the right.

$$E = \mu_s H = \pm \frac{1}{2} g\beta H$$

Разница в энергии между двумя энергетическими уровнями составляет



The diagram shows a single energy level on the left that splits into two levels on the right. A vertical double-headed arrow between the two levels is labeled $g\beta H$.

$$\Delta E = g\beta H$$

Резюме:

Энергетические уровни электронов, помещенных в магнитное поле, расщепляются в этом поле в зависимости от величины спинового магнитного момента и интенсивности магнитного поля H

Основное уравнение резонанса

- Количество электронов, имеющих ту или иную энергию, будет определяться в соответствии с распределением Больцмана, а именно

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\beta H}{kT}}$$

где n_1 и n_2 количество электронов на более высоком или более низком энергетическом уровне, соответствующем магнитному моменту электрона со спином $+1/2$ или $-1/2$

Устройство радиоспектрометра ЭПР

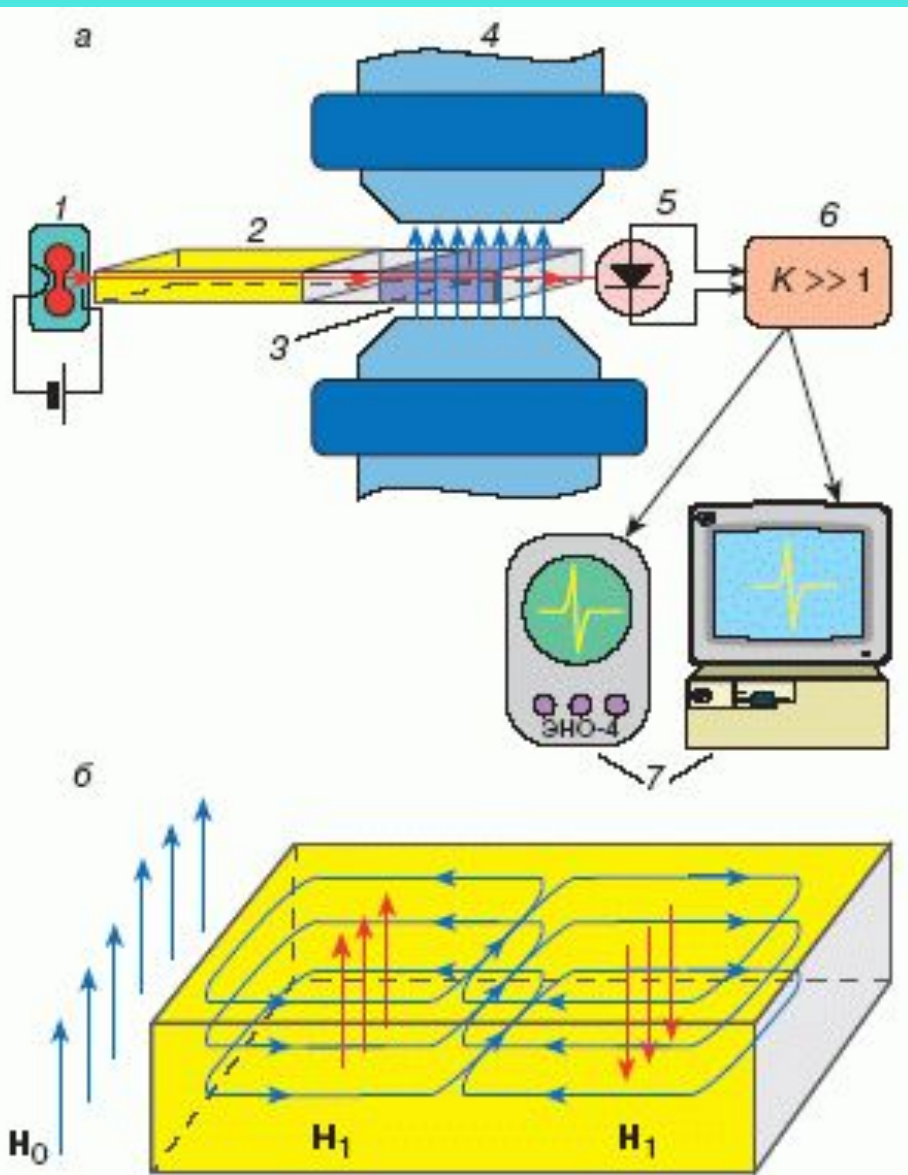


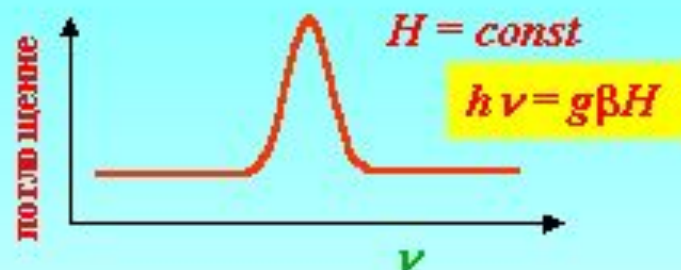
Рис. 3. а – схема спектрометра ЭПР: 1 – генератор микроволнового излучения, 2 – волновод, 3 – резонатор, 4 – магнит, 5 – детектор микроволнового излучения, 6 – усилитель сигнала ЭПР, 7 – регистрирующие устройства (ЭВМ или осциллограф); б – распределение силовых линий магнитного (голубые линии) и электрического (красные линии) полей в резонаторе

Что такое спектр ЭПР?

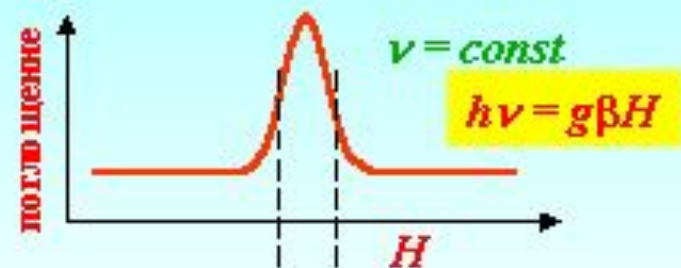
Теоретически, поглощение электромагнитных волн в приборе ЭПР можно определять двумя методами:

1 - В то время как магнитное поле постоянно, мы **изменяем частоту волн**. Максимальное поглощение будет наблюдаться при резонансе, когда $h\nu = g\beta H$

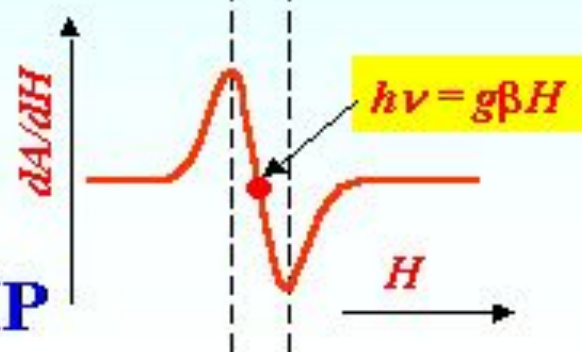
При этом ожидаемый спектр будет таким



2 - По техническим причинам мы поступаем по другому: мы используем микроволновое излучение при постоянной частоте волн и **изменяем магнитное поле** при модуляции электрического тока в электромагнитной катушке.



Кроме того, мы измеряем не поглощение A , а регистрируем первую производную поглощения по полю dA/dH .



Вот это мы называем спектром ЭПР

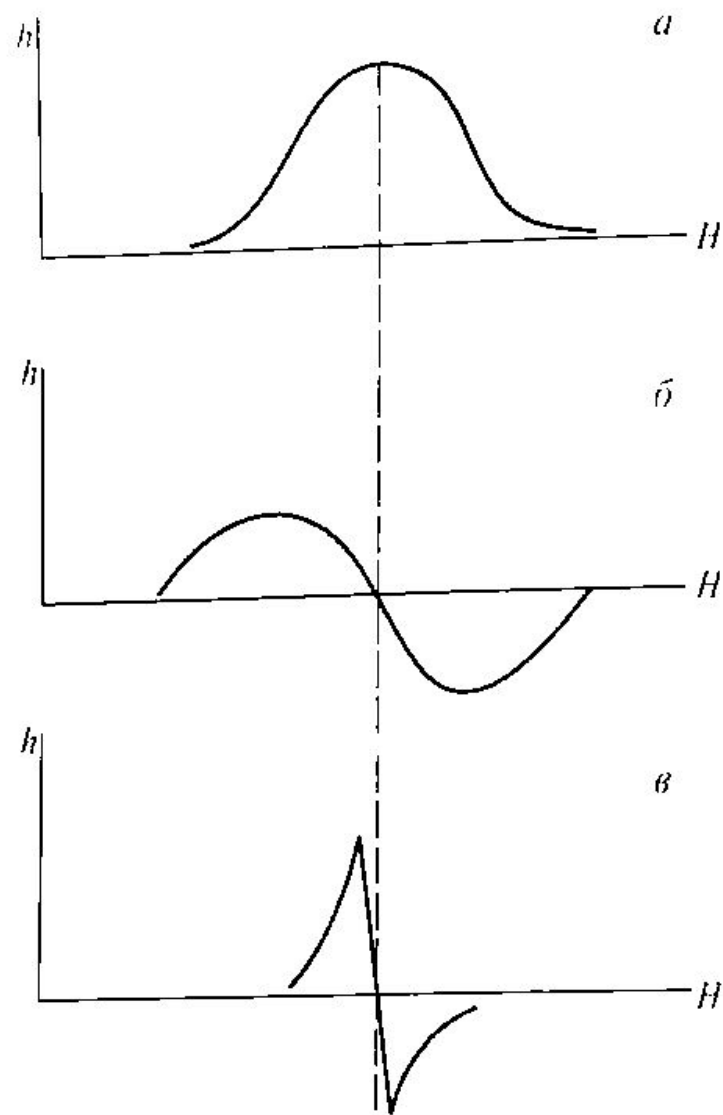


Рис. 40. Сигнал ЭПР: а — кривая поглощения; б — первая производная от кривой поглощения; в — вторая производная от кривой поглощения

- Для определения концентрации измеряют площади под кривой поглощения у эталона с известной концентрацией парамагнитных центров у измеряемого образца и неизвестную концентрацию; находят из пропорции, при условии, что оба образца имеют одинаковую форму и объем

$$C_{\text{изм.}} = C_{\text{эт.}} \frac{S_{\text{изм.}}}{S_{\text{эт.}}}$$

Если вблизи электрона находятся несколько эквивалентных ядер, то резонансный сигнал распадается на N линий:

$$N = 2n \cdot J + 1,$$

где J — спин ядра.

Например, в случае сигнала метильного радикала (вблизи неспаренного электрона находятся 3 протона со спином $1/2$) число линий будет

$$N = 2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1 = 4.$$

Относительная интенсивность линий при n эквивалентных протонах совпадает с коэффициентами в бинOME Ньютона $(a + b)^n$. Если $n = 3$ (метил), то соотношение будет равно 1:3:3:1.

Нефтяные смолы и асфальтены и нефтяные порфирины могут содержать в своем составе комплексно связанные металлы с переменной валентностью, чаще всего ванадий, спин ядра которого равен $7/2$. Если неспаренный электрон будет находиться вблизи ядра ванадия, то его сигнал расщепится на 8 линий:

$$N = 2n \cdot J + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 7/2 + 1 = 8.$$

