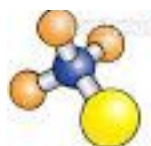


**Электронный  
парамагнитный  
резонанс**



***Подготовил (а): студент группы  
ХМ-42***

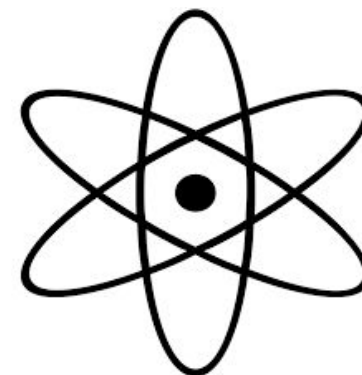
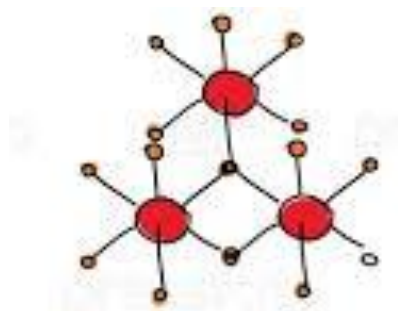
***Назарова Диана***

# **План:**

- 1) Введение;**
- 2) Физические основы метода электронного парамагнитного резонанса;**
- 3) Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра;**
- 4) Сверхтонкая структура ЭПР;**
- 5) Значение метода;**
- 6) Техника получения спектров;**
- 7) Используемая литература.**



*Введение*  
е

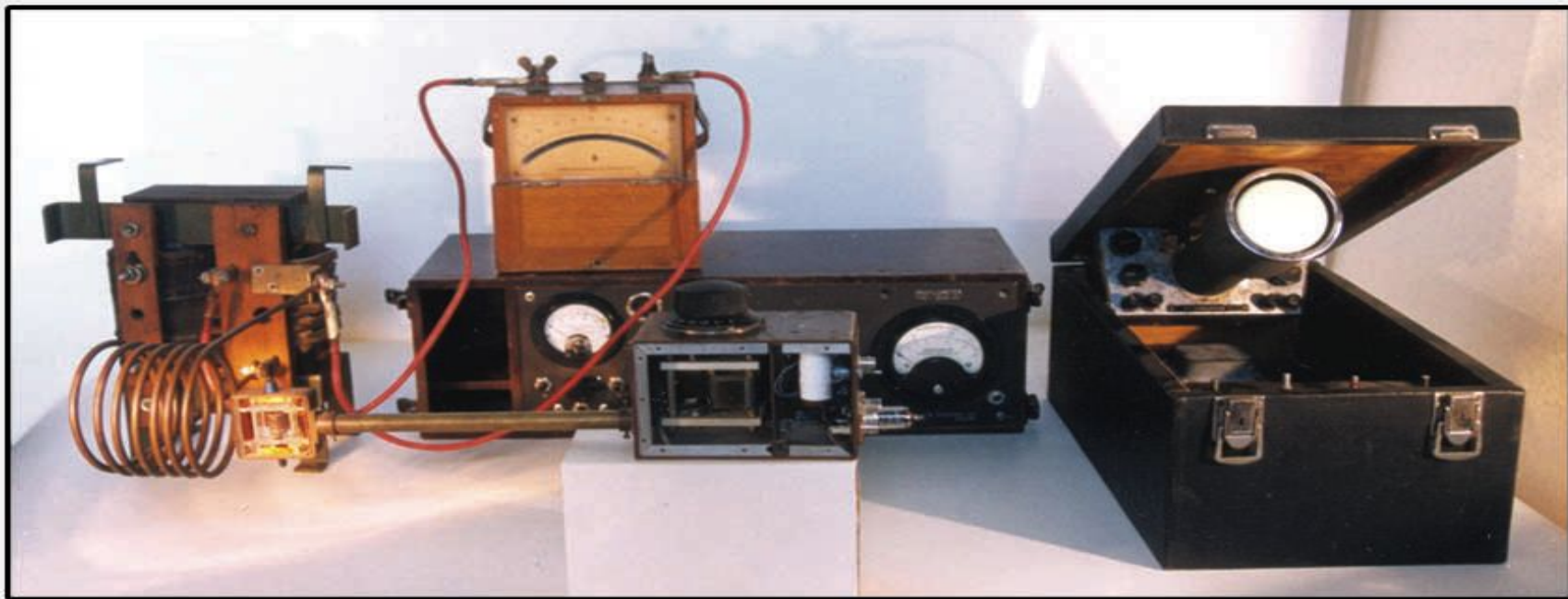


- В 1944 году в Казанском университете Е.К. Завойский проводил исследования парамагнитной релаксации на высоких частотах (107-108 Гц) при параллельной и перпендикулярной ориентациях переменного и постоянного магнитных полей. На примере парамагнитных солей ( $MnCl_2$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и пр.) он впервые обнаружил интенсивное резонансное поглощение высокочастотной энергии при строго определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля к частоте. Так было открыто новое физическое явление, широко известное теперь под названием электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

# ***Завойский Евгений Константинович***



# Установка Завойского для наблюдения ЭПР в диапазоне 10 МГц (1944 г.)



Первая реконструированная установка для наблюдения сигнала ЭПР



## ЭПР спектрометр Bruker E500 CW (ЦКП МГУ)



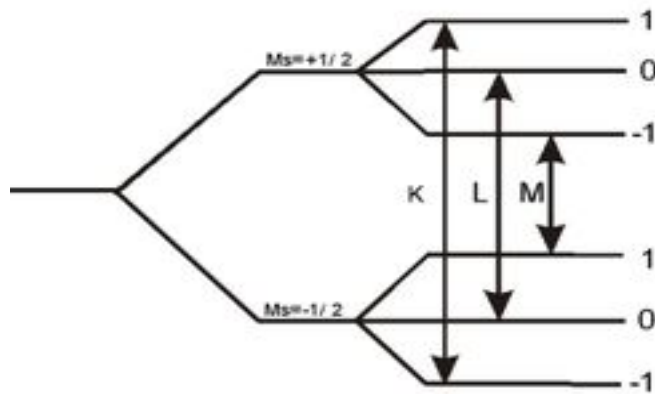
Основные характеристики:

Рабочая частота: 9ГГц

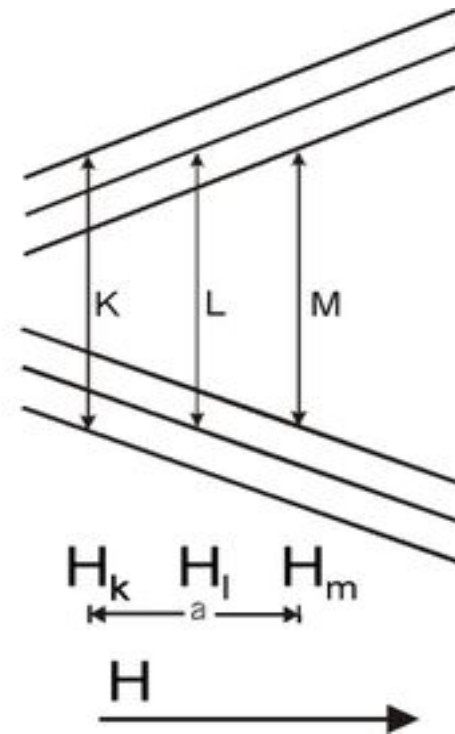
Отношение сигнал/шум:  
3000/1

ЭПР-спектроскопия слоев пористого кремния позволяет определить наличие парамагнитных дефектов типа оборванных связей, ответственных за безызлучательную релаксацию возбужденного состояния электронной системы в нанокристаллитах.





A



B

Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома с ядерным спином 1 в постоянном (A) и переменном (B) поле.

# Физические основы метода электронного парамагнитного резонанса

- Наличие спинового момента у отрицательно заряженного электрона приводит к возникновению электронного магнитного момента  $\mu_e$ , который пропорционален спину  $S$  и определяется выражением:

$$\mu_e = g\beta S$$

В этом выражении  $g$  – безразмерная постоянная

- Отношение магнитного момента электрона к его механическому моменту, равное для свободного электрона 2.0023,  $\beta$  - электронный магнетон Бора,  $\beta = 9.27400915(26) \times 10^{-24}$  Дж/Тл.
- Энергия взаимодействия между электронным магнитным моментом и внешним магнитным полем описывается следующим выражением:

$$E_{вз} = -\mu_e B = g\beta B S_B, \text{ где } S_B \text{ – проекция спина на направление магнитного поля.}$$

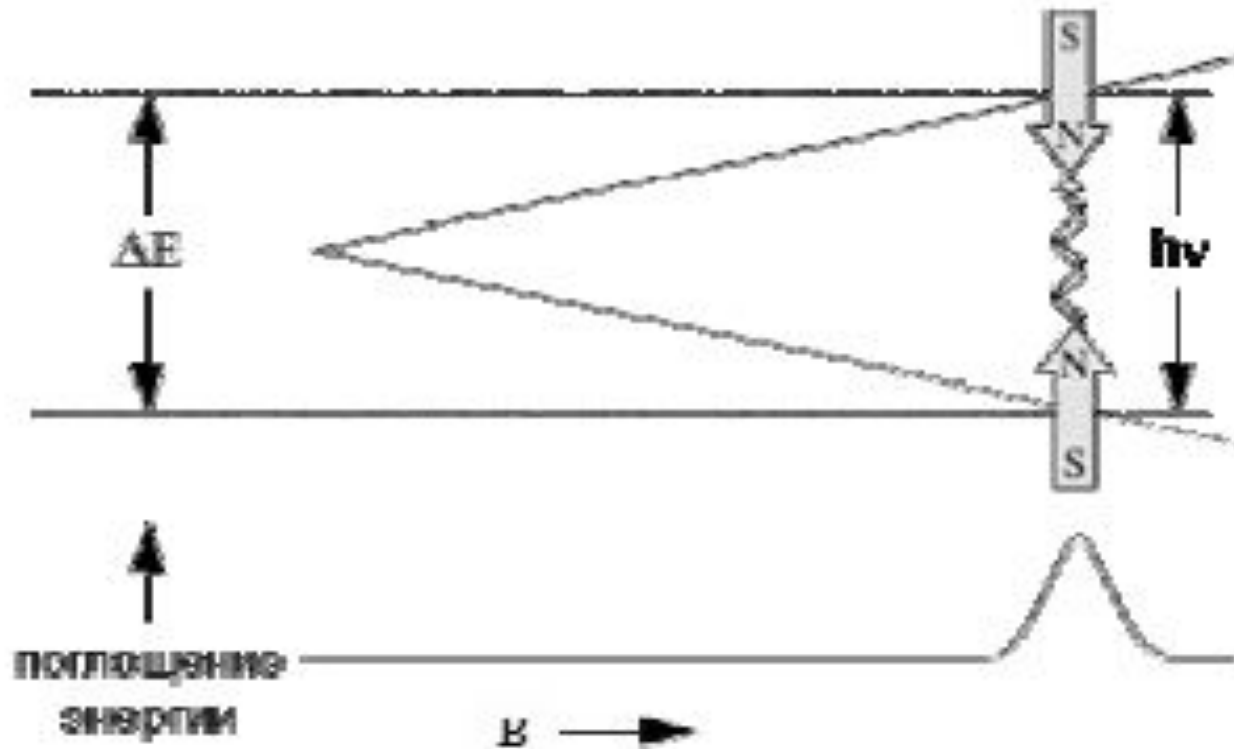
- Рассмотрим случай с одним неспаренным электроном. При наложении постоянного внешнего магнитного поля в соответствии с эффектом Зеемана возникнут два уровня с магнитными квантовыми числами  $mS = \pm 1/2$  с расщеплением  $\Delta E = g\beta B$  между ними. Величина расщепления прямо пропорциональна напряженности приложенного магнитного поля и по абсолютной величине в 100-1000 раз меньше, чем энергия теплового движения  $kT$ . Математическое отношение заселенностей уровней с  $mS = +1/2$  и  $mS = -1/2$ , согласно распределению Больцмана, выражается следующей формулой:

$$N_{+1/2} / N_{-1/2} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-g\beta B / kT}$$

- Если на электрон, помещенный в постоянное магнитное поле воздействовать электромагнитным излучением СВЧ диапазона с плоскостью поляризации магнитного поля  $B_1$  перпендикулярной плоскости постоянного поля, то при выполнении условия:

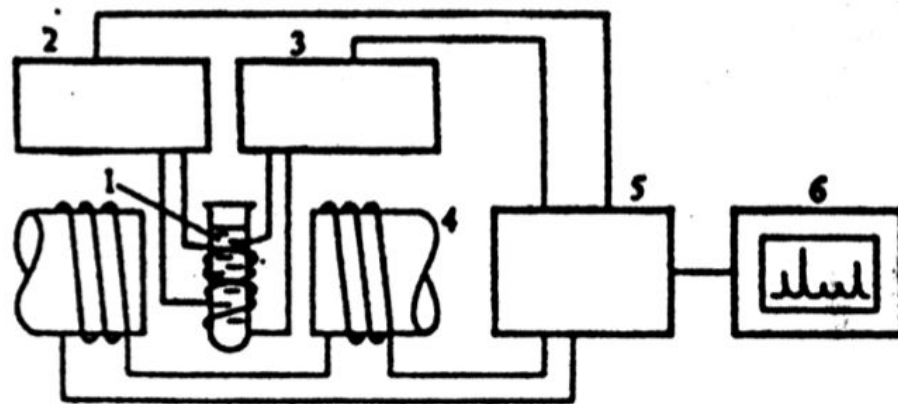
$$h\nu = g\beta B$$





Зеемановское расщепление уровней электрона  
 со спинами  $m = +\mathbf{1/2}$  и  $m = -\mathbf{1/2}$  под действием

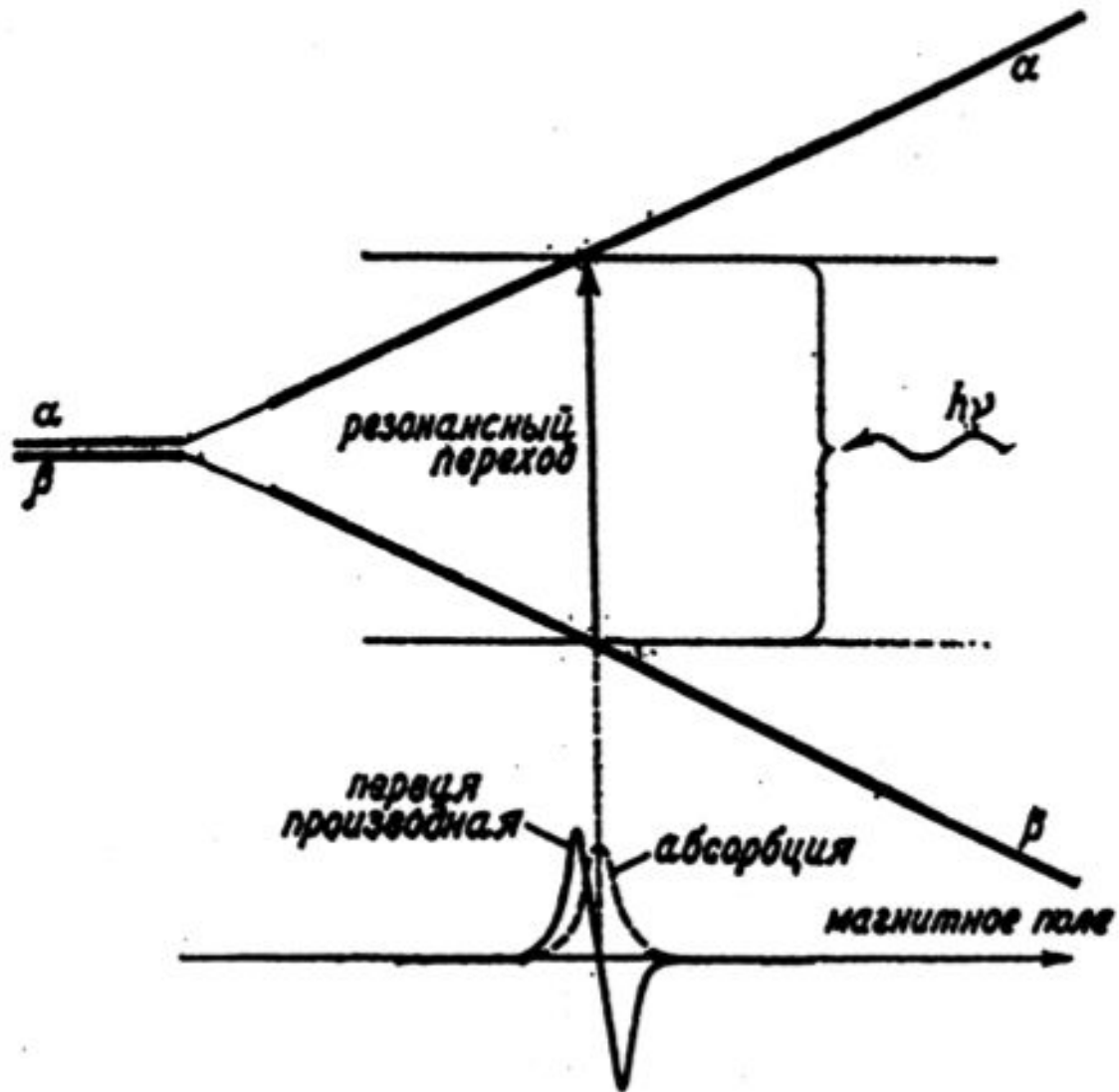
ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ.



## Принципиальная схема методов ЭПР и ЯМР

1 – образец, 2 – генератор радиоволн, 3 – детектор радиоволн, 4 – электромагнит, 5 – блок управления, 6 – регистратор сигнала ЭПР и ЯМР





Переход при электронном парамагнитном резонансе и соответствующий спектр.

# Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра

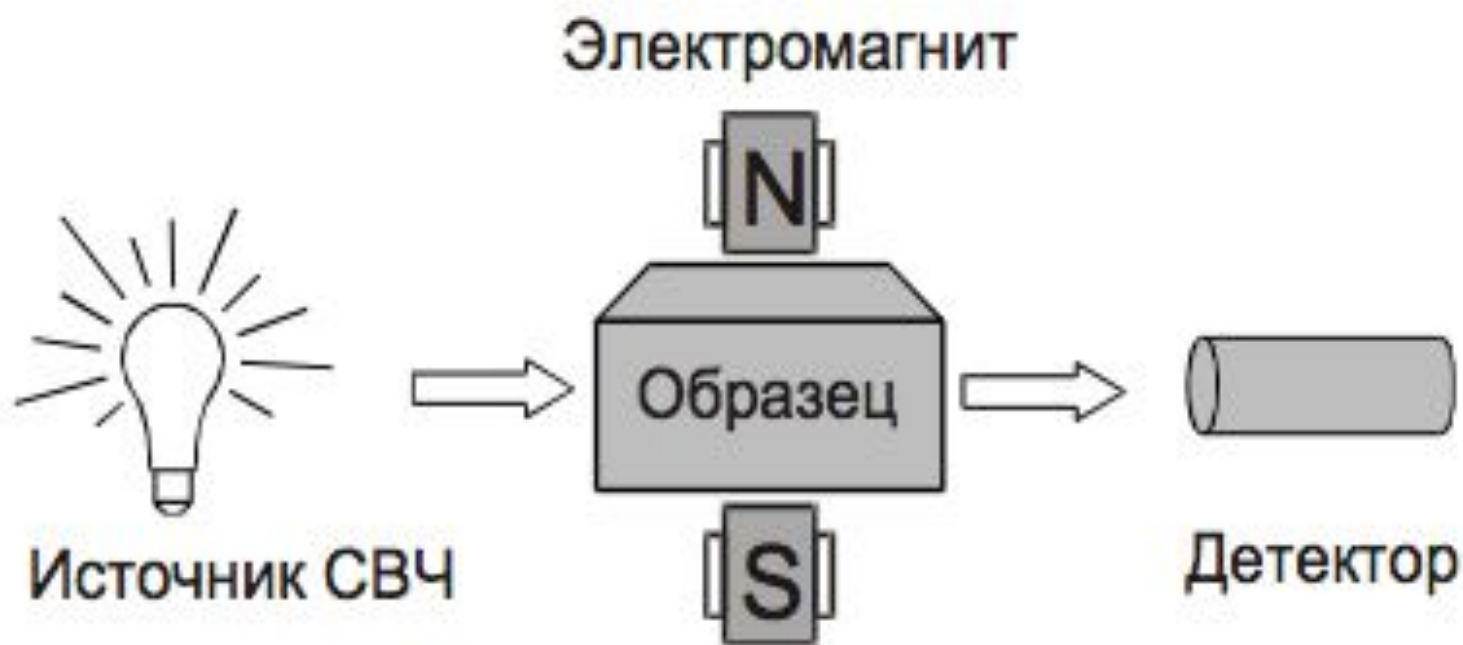


Рис. 2. Схема простейшего спектрометра ЭПР.

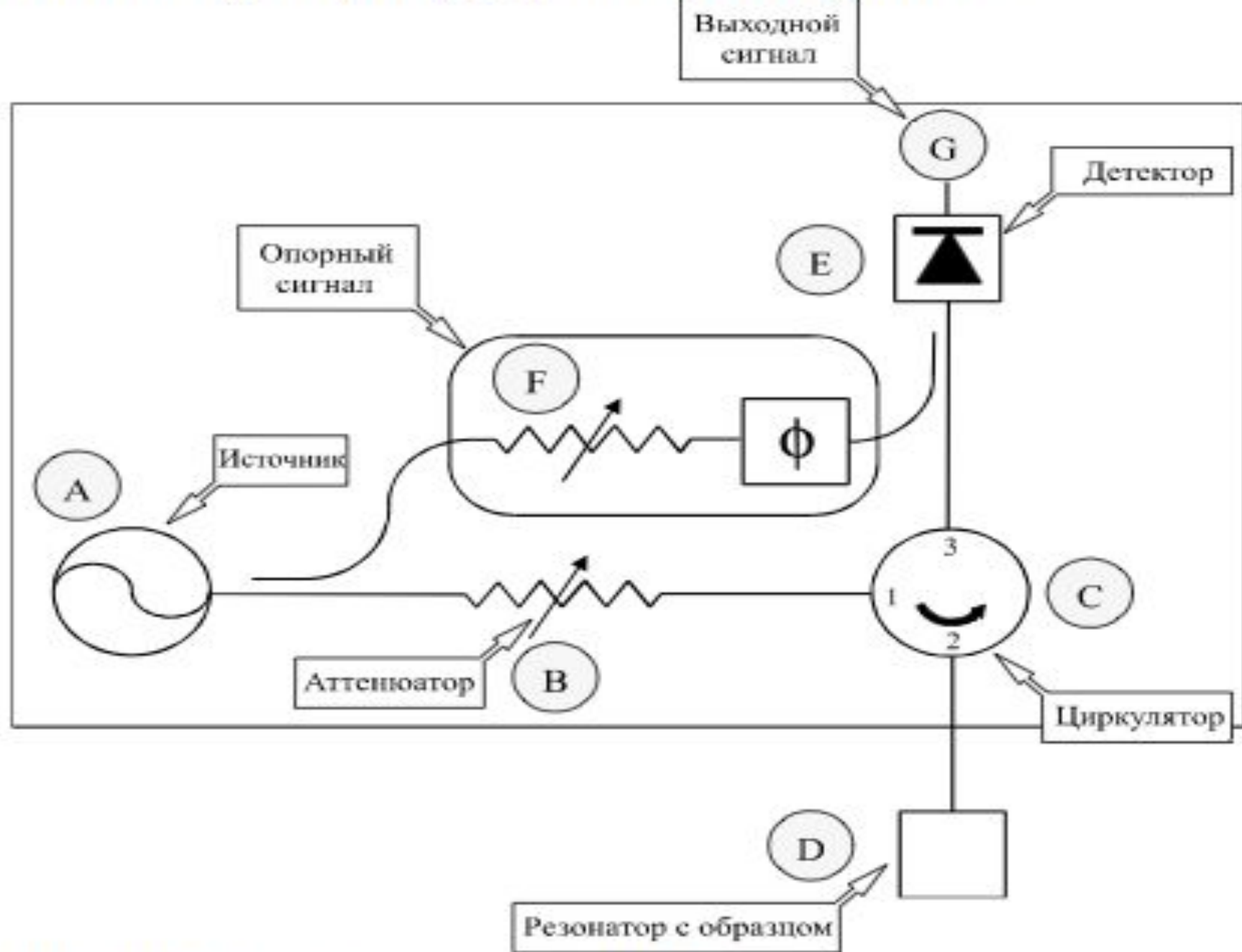


Рис. 3. Схема спектрометра ЭПР.

- Электромагнитное излучение от источника **A** проходит через аттенюатор **B**, предназначенный для регулировки мощности СВЧ, затем через циркулятор\* **C** и через волновод попадает на резонатор с образцом **D**. Отраженное от резонатора излучение через циркулятор подается на детектор **E**, сигнал с которого поступает на усилитель **G** с переменным коэффициентом усиления и далее на регистрирующее устройство. Циркулятор необходим для разделения потоков излучения от источника и от резонатора. Таким образом, на детектор попадает только отраженное излучение и не попадает излучение от источника. Усилитель предназначен для согласования уровня сигнала с выхода детектора с уровнем входного сигнала регистрирующего устройства.

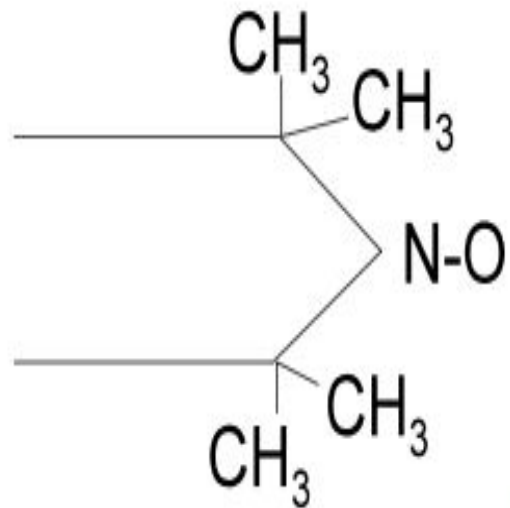
- Метод ЭПР позволяет оценить эффекты, проявляющиеся в спектрах ЭПР из-за наличия локальных магнитных полей. В свою очередь локальные магнитные поля отражают картину магнитных взаимодействий в исследуемой системе. Таким образом, метод ЭПР позволяет исследовать как структуру парамагнитных частиц, так и взаимодействие парамагнитных частиц с окружением.
- Одним из примеров, иллюстрирующем влияние магнитных полей ядер на вид спектра ЭПР, служит сверхтонкая структура спектров ЭПР (СТС).

## Рассмотрим, какой вид имеет спектр ЭПР атомов водорода.

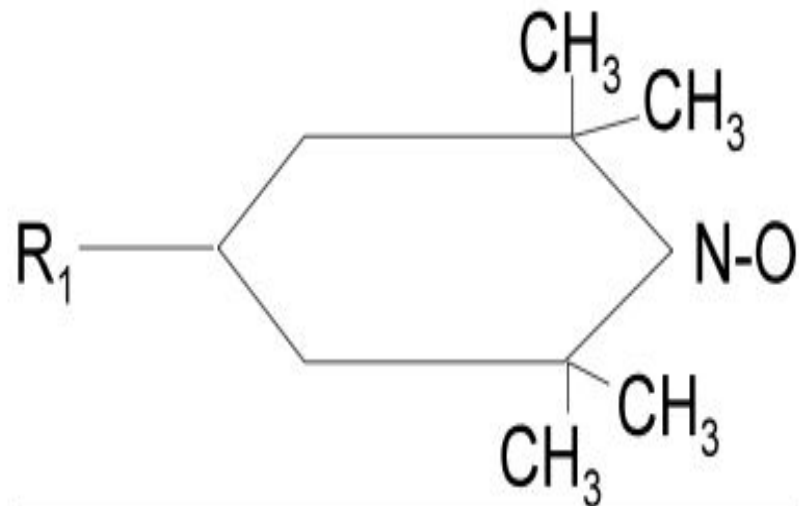
- Как известно, в атоме водорода имеется один электрон, располагающийся на S-орбитали около протона.
- Протон обладает магнитным моментом. В этом случае неспаренный электрон в атоме водорода находится в эффективном поле, складывающемся из поля, создаваемого магнитом, и поля протона:

$$H_{\text{эфф}} = H_0 + H_{\text{прот}}$$



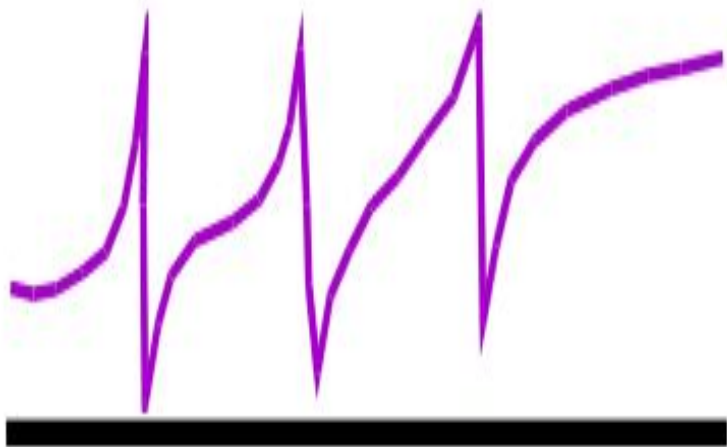


**\_\_\_\_\_** который чаще всего включен в кольцевую структуру

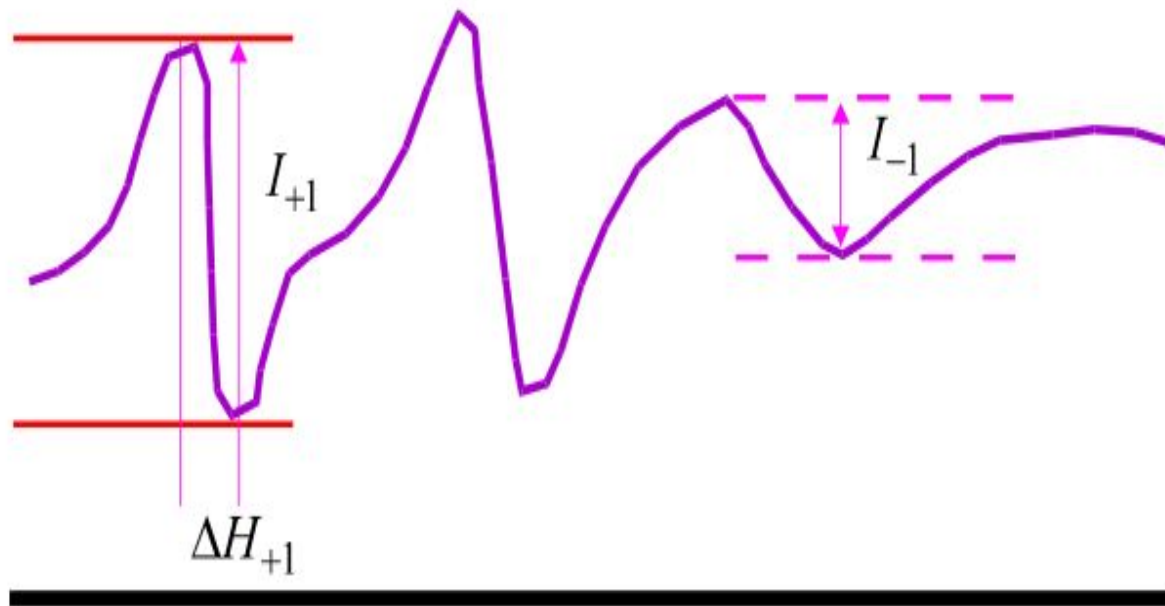


**\_\_\_\_\_**  
где: R - жирнокислотная цепь или другая группировка

Неспаренный электрон в таком радикале локализован на связи N - O. Спектр ЭПР такого радикала в маловязком растворителе (например, спирте) состоит из трех узких линий, обусловленных взаимодействием электрона с ядром азота.



Однако, спектр ЭПР такого радикала весьма чувствителен к характеру той матрицы, где он находится. Например, при увеличении вязкости системы происходит изменение относительной интенсивности компонент сигнала и изменение ширины отдельных линий.





Информация о парамагнитных центрах

Различает примесные ионы

Определяет концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла

Значение метода

Распределение электронной плотности

Является зондом, который дает спектроскопические и структурные характеристики

Информация о валентности, координаций, локальной симметрии

# ***Техника получения спектров***

Существует два основных типа спектрометров: первый основан на непрерывном, второй — на импульсном воздействии на образец.

В спектрометрах непрерывного излучения обычно регистрируется не линия резонансного поглощения, а производная этой линии. Это связано, во-первых, с большей чёткостью проявления отдельных линий в сложных спектрах, во-вторых, с техническими удобствами регистрации первой производной.

Резонансному значению магнитного поля отвечает пересечение первой производной с нулевой линией, ширина линии измеряется между точками максимума и минимума.

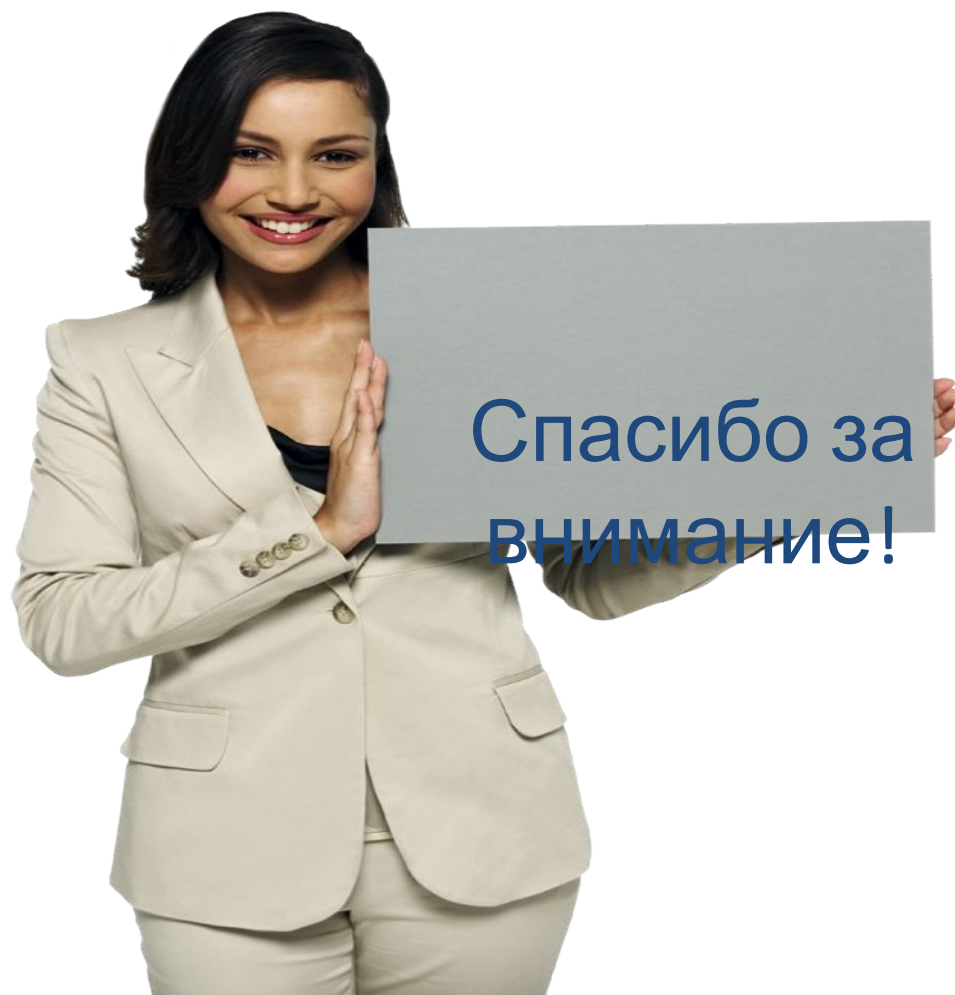
Для увеличения чувствительности метода используют высокочастотную модуляцию магнитного поля  $B_0$ , при этом фиксируется производная спектра поглощения. Диапазон регистрации ЭПР определяется частотой  $\nu$  или длиной волны  $\lambda$  СВЧ излучения при соответствующей напряженности магнитного поля  $B_0$  (см. таблицу).



Диапазон	$\lambda$ , мм	$\nu$ , ГГц	$\nu_0$ , Тл
L	300	1	0.03
S	100	3	0.11
C	75	4	0.14
X	30	10	0.33
P	20	15	0.54
K	12.5	24	0.86
Q	8.5	35	1.25

# ***Используемая литература:***

- С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М.: Наука, 1972.-672 с.
- Дж.Вертц, Дж.Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.- 550 с.
- Ч.Пул. Техника ЭПР спектроскопии. - М.: Мир, 1970.- 557 с.
- Л.В.Вилков, Ю.А.Пентин. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. - М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.



Спасибо за  
внимание!