

Экспериментальные методы химической кинетики

под редакцией
Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина

Глава

Электронный парамагнитный резонанс

[\(http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kinetics-exp/\)](http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kinetics-exp/)

**Электронная версия подготовлена
на основе издания:**

**Экспериментальные методы химической кинетики:
Учебн. пособие/ Под. ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина.
Москва: Изд-во Московского университета, 1985 г.**

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Парамагнитным резонансом называется явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля системой, включающей в себя частицы (атомы, молекулы, ионы), обладающие магнитным моментом. Это поглощение индуцирует переходы между энергетическими уровнями, обусловленными различными ориентациями моментов частиц в пространстве.

Когда наблюдаются переходы между энергетическими уровнями, связанными с наличием магнитного момента у атомных ядер, резонансное поглощение называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР). Если поглощение индуцирует переходы между уровнями, обусловленными различной пространственной ориентацией магнитного момента электрона, говорят об электронном парамагнитном резонансе (ЭПР). Электронный парамагнитный резонанс был открыт в СССР Е. К. Завойским в 1944 г.

§ 1. ПАРАМАГНЕТИЗМ

Постоянным магнитным и механическим моментом могут обладать только такие атомные и молекулярные системы, в которых есть незаполненные до конца электронные оболочки. Магнитный и механический момент заполненных оболочек всегда равен нулю. К парамагнитным частицам относятся некоторые атомы, свободные радикалы, ион-радикалы, ионы переходных элементов, молекулы в триплетном состоянии.

Рассмотрим в качестве примера атом, обладающий одним неспаренным электроном. Предположим, что ядро этого атома не обладает магнитным моментом. Магнитные свойства такого атома связаны с наличием неспаренного электрона и имеют двоякую природу. Они связаны как с орбитальным движением электрона, так

и с наличием у него нескомпенсированного спинового магнитного момента. Движущийся по орбите электрон можно рассматривать как круговой ток, обладающий магнитным моментом:

$$\mu_l = \left(\frac{e}{2c} \right) r^2 \omega, \quad (1.1)$$

где e — заряд электрона; c — скорость света; ω — круговая частота орбитального движения; r — радиус орбитали.

Механический момент равен $p_l = mr^2\omega$ (m — масса электрона). Отношение магнитного момента к механическому, называемое гиромангнитным отношением, или g -фактором, для орбитального магнетизма равно:

$$g = \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2mc} \quad (1.2)$$

Таким образом, g в единицах $\frac{e}{2mc}$ равно 1. Квантовомеханический расчет приводит к такому же значению величины g_l . Действительно,

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \beta, \quad p_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar,$$

где l — орбитальное квантовое число; $\beta = \frac{he}{4\pi mc}$ —

магнетон Бора; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h — постоянная Планка);

тогда $g_l = \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2mc}$. Для чисто спинового магнетизма

$$\mu_s = 2 \sqrt{s(s+1)} \beta, \quad p_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar,$$

$$g_s = \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{mc},$$

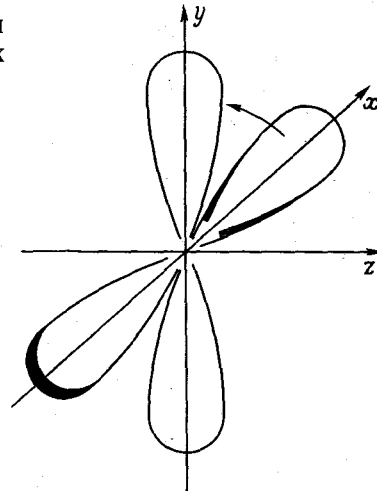
где s -спиновое квантовое число. Таким образом, g -фактор спинового магнетизма равен 2 (в единицах $\frac{e}{2mc}$).

При наличии спин-орбитальной связи магнитный момент атома является результатом сложения орбитальной и спиновой составляющих.

Рассмотрим свойства g -фактора более подробно. Парамагнитные атомы, в которых неспаренный электрон находится на s -орбиталях, не обладают механическим и магнитным орбитальными моментами ($l=0$).

Однако, даже если $l \neq 0$, орбитальный момент эффективен проявляется только тогда, когда орбитальные уровни основного состояния вырождены по энергиям. Например, для p -электрона орбитальное движение в плоскости xy можно представить как переход электрона с p_x - на p_y -орбиту (см. рис.).

Такой переход возможен только для вырожденных орбиталей, когда $E(p_x) = E(p_y)$. Для вырожденных уровней спиновый и орбитальный моменты взаимодействуют между собой, состояние неспаренных электронов описывается полным спиновым (S) и орбитальным (L) моментами и суммарным моментом J , а величина g -фактора может быть рассчитана по формуле Ланде:



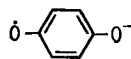
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (1.3)$$

где $J = L \pm S$, знак зависит от степени заполненности электронной оболочки. Формула Ланде справедлива, например, для ионов редкоземельных элементов. Неспаренные электроны в этих ионах располагаются на внутренних оболочках, и поэтому ион ведет себя во многих отношениях как свободный, не подверженный влиянию окружения.

Однако очень часто вырождение орбитальных уровней отсутствует. Например, в солях железа и меди парамагнитные ионы металла находятся в электрических полях с низкой симметрией, создаваемых молекулами и ионами окружения, которые приводят к снятию орбитального вырождения («замораживание» орбитального движения), и величина g -фактора не совпадает с рассчитанной по формуле (1.3), а оказывается близкой к чисто спиновому значению — 2.

В органических свободных радикалах обычно неспаренный электрон находится на сильно делокализован-

ных орбиталях, и вырождение орбитальных уровней снято. Например, в ион-радикале *n*-бензосемихинона



неспаренный электрон занимает π -орбиталь, образованную из p_z -орбиталей атомов углерода. Орбитали, образованные из p_x - и p_y -орбиталей атомов углерода, обладают значительно большей энергией.

Поведение парамагнитной частицы с невырожденными орбитальными уровнями во внешнем магнитном поле показывает, что благодаря спин-орбитальной связи внешнее поле индуцирует слабое орбитальное движение. Это приводит к отклонению значения g -фактора от чисто спинового значения и появлению пространственной анизотропии g -фактора.

Возникновение индуцированного внешним полем орбитального движения можно представить себе следующим образом.

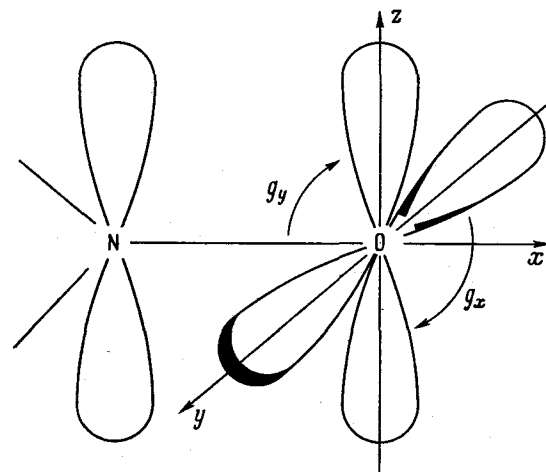
По классическим представлениям, взаимодействие внешнего магнитного поля со спиновым магнитным моментом электрона приводит к прецессии последнего вокруг направления внешнего магнитного поля. Через спин-орбитальное взаимодействие прецессирующий спиновый магнитный момент «увлекает» за собой орбитальный магнитный момент, индуцируя орбитальное движение в плоскости, перпендикулярной внешнему полю. Орбитальное движение вносит свой вклад в суммарный магнитный момент электрона, приводя к отклонению величины g от g_s . При этом g -фактор описывается следующим выражением:

$$g = g_s \left(1 - \frac{a\lambda}{\Delta E} \right), \quad (1.4)$$

где λ — константа спин-орбитальной связи; ΔE — расщепление между основным и ближайшим по энергии орбитальным состоянием, участвующим в орбитальном движении; a — множитель, который зависит от природы парамагнитного центра и ориентации его по отношению к внешнему магнитному полю. Качественная интерпретация формулы (1.4) достаточно наглядна. Чем больше ΔE — энергия, разделяющая уровни, участвующие в орбитальном движении, тем более затруднено

орбитальное движение, уменьшается вклад орбитального магнитного момента, величина g меньше отклоняется от g_s ; с другой стороны, вклад орбитального движения увеличивается с ростом константы спин-орбитальной связи. Чем больше λ , тем больше величина g отклоняется от g_s .

Анизотропию g -фактора можно рассмотреть на примере фрагмента $\text{N}-\dot{\text{O}}$ азотнокислого радикала:



Предположим, что неспаренный электрон локализован на p_z -орбитали атома кислорода. Внешнее поле H , направленное вдоль оси x , приводит к орбитальному движению в плоскости yz .

В этом движении должна принимать участие p_y -орбиталь, которая занята неподеленной парой электронов атома кислорода. Орбитальное движение в плоскости, перпендикулярной оси x , можно представить себе как переход одного из электронов неподеленной пары на π -орбиталь, поэтому энергия $\pi\pi$ -возбуждения может быть принята в качестве оценки расщепления уровней ΔE . Вид функции при этом прост:

$$g_x = g_s \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_{\pi\pi}} \right). \quad (1.5)$$

Здесь и далее мы будем помечать g индексом, указывающим, какой из молекулярных осей параллельно внеш-

нее магнитное поле. Если H направлено параллельно оси y , в орбитальном движении принимает участие σ -орбиталь связи $N-O$, ΔE равна энергии σ -перехода. Подчеркнем, что $\Delta E_{пл} \neq \Delta E_{\sigma\pi}$:

$$g_y = g_s \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_{\sigma\pi}} \right). \quad (1.6)$$

Внешнее поле, направленное по оси z , не приводит к орбитальному движению неспаренного электрона и $g_z = g_s$. В общем случае

$$g = [g_x^2 \cos^2(\widehat{Hx}) + g_y^2 \cos^2(\widehat{Hy}) + g_z^2 \cos^2(\widehat{Hz})]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.7)$$

Часто оказывается, что два главных значения g равны друг другу. В этом случае формула (1.7) принимает более простой вид:

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.8)$$

где $g_z = g_{\parallel}$, $g_x = g_y = g_{\perp}$; θ — угол между H и осью z . Пространственная анизотропия g -фактора означает, что проекция магнитного момента неспаренного электрона на направление магнитного поля, пропорциональная величине g , зависит от угла между направлением поля и молекулярными осями. Пространственная анизотропия g -фактора определенным образом проявляется в форме спектра ЭПР.

Спин-орбитальная связь. Спин-орбитальная связь, благодаря которой осуществляется взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитными моментами, появляется в результате взаимодействия спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, возникающим в результате орбитального движения электрона. Рассмотрим круговое движение электрона по орбитали с радиусом r вокруг ядра с зарядом z . В системе координат, связанной с электроном, вращается ядро со скоростью, равной скорости вращения электрона, но только в противоположном направлении. Такое вращение эквивалентно электрическому току $Ze\vec{v}$, где \vec{v} — вектор скорости. В точке расположения электрона возникает магнитное поле напряженностью

$$\vec{H} = \frac{Ze [\vec{r} \vec{v}]}{cr^3} = \frac{Ze [\vec{r} \vec{v}]_m}{mcr^3} = \frac{Ze}{mcr^3} \vec{l}, \quad (1.9)$$

где \vec{r} — радиус-вектор ядра; \vec{l} — орбитальный момент количества движения. Энергия спин-орбитального взаимодействия равна

$$E = -(\vec{\mu}_s \vec{H}) = \frac{l}{mc} (\vec{s} \vec{H}), \quad (1.10)$$

где $\vec{\mu}_s$ и \vec{s} — векторы магнитного и механического моментов электрона. Подстановка в (1.10) значения H из (1.9) приводит к

$$E = \frac{Ze^2}{m^2 c^2 r^3} (\vec{s} \vec{l}) = \lambda (\vec{s} \vec{l}). \quad (1.11)$$

Формула (1.11) правильно отражает некоторые особенности спин-орбитального взаимодействия. Энергия этого взаимодействия растет с увеличением заряда ядра, зависит от величины орбитального момента, а также от формы орбитали (точнее, от функции распределения электронной плотности). Константа спин-орбитальной связи λ отражает особенности конкретной атомной системы. Ее величина может быть определена из оптических спектров.

§ 2. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ПОСТОЯННОМ ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В отсутствие внешнего магнитного поля пространственная ориентация спинов электронов беспорядочна. Энергия атомов не зависит от направления их магнитных моментов. В постоянном внешнем магнитном поле H при $s=1/2$ вследствие условий квантования могут реализоваться только две ориентации магнитных моментов — по полю (магнитное квантовое число $m_s = -1/2$) и против поля ($m_s = +1/2$). В общем случае возможна $(2s+1)$ ориентация магнитных моментов. При этом энергия частиц, спины которых ориентированы по полю, на $1/2g\beta H$ меньше энергии частиц в отсутствие внешнего магнитного поля. Частицы, спины которых ориентированы против поля, обладают энергией, на $1/2g\beta H$ большей. Разность энергий уровней равна

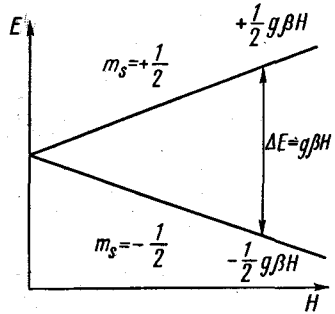
$$\Delta E = g\beta H. \quad (1.12)$$

Таким образом, действие на парамагнетик внешнего

магнитного поля приводит к тому, что уровни, обладавшие до этого одинаковой энергией (вырожденные по энергии), расщепляются, т. е. вырождение снимается. Становится принципиально возможным наблюдение резонансного поглощения между «раздвинутыми» уровнями.

В равновесных условиях вероятность нахождения

Рис. 1.1. Диаграмма энергетических уровней парамагнитного центра со спином $S=1/2$ во внешнем магнитном поле



атома в каком-либо энергетическом состоянии пропорциональна величине $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$, где E — энергия состояния; k_B — константа Больцмана. Обозначим число частиц, спины которых ориентированы по полю (нижний уровень), буквой N_- , против поля (верхний уровень) — N_+ . Тогда

$$N_- = \alpha \exp\left(\frac{g\beta H}{2k_B T}\right), \quad N_+ = \alpha \exp\left(-\frac{g\beta H}{2k_B T}\right),$$

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{g\beta H}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

В условиях, при которых обычно регистрируются спектры ЭПР ($H \approx 3000$ Гс, $T > 10$ К), $\Delta E \ll k_B T$ и экспонента может быть заменена двумя членами разложения в ряд

$$\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{\text{равн}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (1.13)$$

Из формулы (1.13) нетрудно получить

$$n_0 = \frac{N\Delta E}{2k_B T}, \quad (1.14)$$

где $N = N_+ + N_-$ — полное число парамагнитных частиц; $n_0 = (N_- - N_+)_{\text{равн}}$ — разность заселенностей уровней при равновесии.

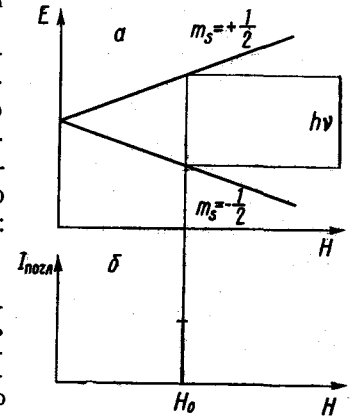
Если парамагнитные частицы находятся в постоянном магнитном поле и на них воздействует переменное электромагнитное поле, то при соблюдении определенных соотношений между напряженностью постоянного поля H и частотой переменного поля ν можно наблюдать поглощение энергии переменного поля. Условием поглощения является равенство величины $h\nu$ величине ΔE . С учетом (1.12)

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0. \quad (1.15)$$

Резонансный характер поглощения заключается в том, что как только равенство (1.15) перестанет выполняться, вероятность поглощения, а следовательно, величина поглощаемой мощности $I_{\text{п}}^{\text{погл}}$ быстро падают.

Максимальная величина поглощения наблюдается тогда, когда магнитный вектор переменного поля перпендикулярен направлению постоянного поля. Правило отбора при переходах: $\Delta m_s = 1$.

Рис. 1.2. Диаграмма энергетических уровней (а) и зависимость поглощаемой мощности переменного электромагнитного поля от напряженности внешнего магнитного поля (б)



Уравнение (1.15) показывает, что поглощение можно наблюдать путем изменения как H , так и ν . Однако практически более удобно сканирование H . При этом фиксируется частота переменного поля ν , а следовательно, и величина кванта $h\nu$. Изменением величины H достигается прохождение через резонанс (рис. 1.2). Спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощаемой мощности переменного поля от напряженности внешнего магнитного поля H . Из уравнения (1.15) видно, что положение спектра поглощения ЭПР не может быть охарактеризовано только величинами H или ν .

Вместо того чтобы приводить одновременно обе величины — N_0 и ν , используют величину $g = \frac{h\nu}{\beta H_0}$.

Рассмотрим эффект действия переменного электромагнитного поля. Переменное поле вызывает переход частиц с нижнего уровня на верхний. При этом энергия переменного поля поглощается. С такой же вероятностью в результате действия переменного поля будут происходить сопровождающиеся излучением квантов энергии переходы с верхнего уровня на нижний (индуцированное испускание). Кроме индуцированного испускания происходит также самопроизвольный, не зависящий от действия переменного поля, переход частиц с верхнего уровня на нижний с испусканием кванта энергии (самопроизвольное испускание). Однако в условиях, при которых обычно изучается ЭПР, вероятность такого процесса чрезвычайно мала.

Количество частиц, покидающих в единицу времени свой уровень в результате действия переменного поля, пропорционально заселенности уровня, т. е. величинам N_+ и N_- :

$$\frac{dN_+}{dt} = -k_1 N_+, \quad \frac{dN_-}{dt} = -k_2 N_-.$$

Квантовомеханический анализ показывает, что константы скорости индуцированных переменным электромагнитным полем переходов $\ll (+) \rightarrow (-) \gg$ и $\ll (-) \rightarrow (+) \gg$ равны ($k_1 = k_2 = k$) и что они пропорциональны квадрату амплитуды переменного поля. Рост мощности переменного поля увеличивает скорость обоих переходов.

Предположим, что какие-либо процессы релаксации отсутствуют. Процессами релаксации будем называть такие процессы, благодаря которым избыточная энергия частиц, находящихся на верхнем уровне, может передаваться окружению («решетке»), превращаясь в тепловую энергию движения ядер. Скорость изменения заселенности нижнего уровня в результате индуцированных переменным полем переходов описывается выражением

$$\frac{dN_1}{dt} = kN_+ - kN_- = -kn. \quad (1.16)$$

Величины N_+ и N_- могут быть выражены через общее

число частиц N и разность заселенностей уровней n :

$$N_+ = \frac{1}{2}(N - n), \quad N_- = \frac{1}{2}(N + n). \quad (1.17)$$

Подставив (1.17) в (1.16), получим

$$\frac{dn}{dt} = -2kn, \quad n = n_0 \exp(-2kt). \quad (1.18)$$

Если начинать отсчет времени с момента включения переменного поля, то n_0 есть равновесная разность заселенностей уровней. Так как при переходе каждой частицы с нижнего уровня на верхний поглощается один квант энергии переменного поля $h\nu = \Delta E$, а при каждом обратном переходе такая же энергия выделяется, то из уравнения (1.16) можно получить выражение, описывающее поглощение энергии переменного поля:

$$\frac{dE}{dt} = k\Delta E N_- - k\Delta E N_+ = kn\Delta E. \quad (1.19)$$

Из (1.18) видно, что при достаточно большом времени в отсутствие процессов релаксации заселенность уровней выравнивается ($n \rightarrow 0$). При этом прекращается поглощение энергии переменного поля и спектр резонансного поглощения перестает наблюдаться (1.19). Действительно, при $N_+ = N_-$ количество квантов поля, поглощаемых при переходах с нижнего уровня на верхний, полностью компенсируется равным количеством квантов, образующихся при обратном переходе. Описанное явление называется насыщением.

§ 4. ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ

В действительности самопроизвольное и индуцированное испускание не являются единственными процессами, в результате которых электрон, находящийся на верхнем уровне, теряет свою избыточную энергию. Укажем на два релаксационных механизма, в результате которых электрон теряет свою избыточную энергию.

Спин-решеточная релаксация — это любой процесс, в результате которого избыток энергии спинов передается другим степеням свободы молекул жидкости или твердому телу («решетке»). Физические механизмы передачи энергии могут быть различными. Одним из пу-

тей передачи магнитной энергии спинов решетке является спин-орбитальная связь, благодаря которой по цепочке «спиновый магнитный момент — орбитальный магнитный момент — орбита — заряженное ядро» осуществляется взаимодействие спина с решеткой. Заметим, что процессы релаксации всегда стремятся изменить значение $\frac{N_+}{N_-}$ в сторону $\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{\text{равн}}$.

Введем в уравнения (1.18) и (1.19) члены, учитывающие спин-решеточную релаксацию. Рассмотрим образец, находящийся в постоянном магнитном поле в отсутствие переменного поля. Равновесное распределение спинов по уровням осуществляется благодаря взаимодействию спинов с решеткой. Непрерывно происходят как переходы спинов с нижнего уровня на верхний (при этом тепловая энергия решетки расходуется), так и обратные переходы, сопровождающиеся передачей энергии решетке. Обозначим константы скорости (вероятности за 1 с) переходов «(+) \rightarrow (-)» и «(-) \rightarrow (+)» через α_1 и α_2 соответственно. Тогда в отсутствие переменного поля

$$\frac{dN_-}{dt} = \alpha_1 N_+ - \alpha_2 N_-.$$

Выразив N_+ и N_- через N и n (см. формулу (1.17)), получим

$$\frac{dn}{dt} = N(\alpha_2 - \alpha_1) - n(\alpha_1 + \alpha_2). \quad (1.20)$$

Величину N можно выразить через равновесное значение разности заселенностей уровней n_0 и константы α_1 и α_2 . Действительно, при равновесии $\frac{dn}{dt} = 0$ и

$$N = n_0 \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}. \quad (1.21)$$

Подставляя (1.21) в (1.20), получаем

$$\frac{dn}{dt} = -(n - n_0)(\alpha_1 + \alpha_2) = -(n - n_0) \frac{1}{T_1},$$

$$n = n_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) описывает процесс спин-решеточной релаксации и показывает, как n , если оно почему-либо

оказалось неравным n_0 , приближается к своему равновесному значению. Этот процесс описывается экспоненциальной зависимостью и характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 , за которое разность $n - n_0$ уменьшается в e раз. Объединив уравнения (1.22) и (1.18), получим кинетическое уравнение, описывающее поведение спиновой системы, подвергающейся действию переменного поля с учетом спин-решеточной релаксации:

$$-\frac{dn}{dt} = -2kn - (n - n_0) \frac{1}{T_1}.$$

В стационарном состоянии $\left(\frac{dn}{dt} = 0\right)$

$$n = \frac{n_0}{1 + 2kT_1}. \quad (1.23)$$

Подставляя (1.23) в (1.19), получаем уравнение, описывающее поглощение энергии переменного поля:

$$\frac{dE}{dt} = n_0 \Delta E k (1 + 2kT_1)^{-1}. \quad (1.24)$$

Используя (1.14), получаем

$$\frac{dE}{dt} = \frac{N \Delta E^2}{2k_B T} \frac{k}{1 + 2kT_1}. \quad (1.25)$$

Спин-решеточное взаимодействие, а следовательно, и величина T_1 зависят от температуры. С ростом температуры спин-решеточное взаимодействие увеличивается, а T_1 падает. Из формул (1.23) и (1.25) видно, что: 1) при $2kT_1 \ll 1$ величина разности заселенностей уровней практически не отличается от равновесной и, следовательно, насыщение отсутствует; 2) в отсутствие насыщения ($2kT_1 \ll 1$)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{N \Delta E^2 k}{2k_B T}.$$

Поглощаемая мощность переменного поля и амплитуда спектра ЭПР пропорциональны k , а следовательно, падающей на образец мощности. Поглощаемая мощность обратно пропорциональна температуре; этот эффект связан с температурной зависимостью n_0 (см. уравнение (1.14)); 3) явление насыщения может наступить как вследствие длительного времени релаксации

T_1 , так и из-за высоких значений падающей на образец мощности переменного поля. Чтобы избежать насыщения, следует или уменьшить T_1 (например, увеличивая температуру, если позволяют условия), или уменьшить величину падающей мощности переменного поля.

Насыщение начинает проявляться, когда величина n заметно отличается от n_0 . При этом нарушается пропорциональность амплитуды спектра $\frac{dE}{dt}$ величине падающей мощности. Анализ зависимости амплитуды спектра от мощности переменного поля позволяет определить экспериментальные условия, при которых насыщения не наблюдается. Другое важное проявление насыщения — уширение спектра.

Спин-спиновая релаксация — это процесс, при котором происходит переход спина с верхнего уровня на нижний, а выделяющаяся при этом энергия безызлучательно передается какому-либо другому спину, находящемуся на нижнем уровне. Спин, получающий энергию, переходит на верхний уровень. Вследствие этого процесса происходит перераспределение энергии по всей спиновой системе. В основе спин-спинового взаимодействия лежит тот факт, что в любой реальной системе парамагнитная частица находится не только во внешнем магнитном поле, но также подвергается воздействию локальных магнитных полей, создаваемых соседними парамагнитными центрами. Спин-спиновая релаксация характеризуется (аналогично спин-решеточной релаксации) временем спин-спиновой релаксации T_2 (T_2 — среднее время жизни спина на верхнем уровне, обусловленное спин-спиновой релаксацией). Аналогичным образом может быть определено и T_1 — среднее время жизни спина на верхнем уровне, обусловленное спин-решеточной релаксацией.

В противоположность спин-решеточному взаимодействию спин-спиновое взаимодействие практически не зависит от температуры, однако очень быстро уменьшается с увеличением среднего расстояния между спинами. Таким образом, на величину этого взаимодействия можно влиять, изменяя концентрацию парамагнитных центров.

Сильное спин-спиновое взаимодействие, которое осуществляется при больших концентрациях (средних или локальных) парамагнитных центров, увеличивает веро-

ятность спин-решеточной релаксации и уменьшает величину T_1 .

§ 5. ФОРМА И ШИРИНА ЛИНИЙ СПЕКТРА ЭПР

Ширина спектральной линии, определяемая временем жизни возбужденного состояния. Если бы строго выполнялось уравнение (1.15), ширина линии была бы бесконечно малой. Однако энергия уровня не фиксирована точно. Неопределенность в энергии уровня δE связана со временем жизни частицы Δt на соответствующем уровне соотношением неопределенностей $\delta E \Delta t \approx \hbar$, где Δt определяется величинами T_1 и T_2 . Как видно из рис. 1.3, ширина спектральной линии определяется величиной δE , и она тем больше, чем меньше Δt . Таким образом, малое время жизни возбужденного состояния приводит к уширению спектра. С другой стороны, очень большое время жизни вызывает уширение спектра вследствие насыщения.

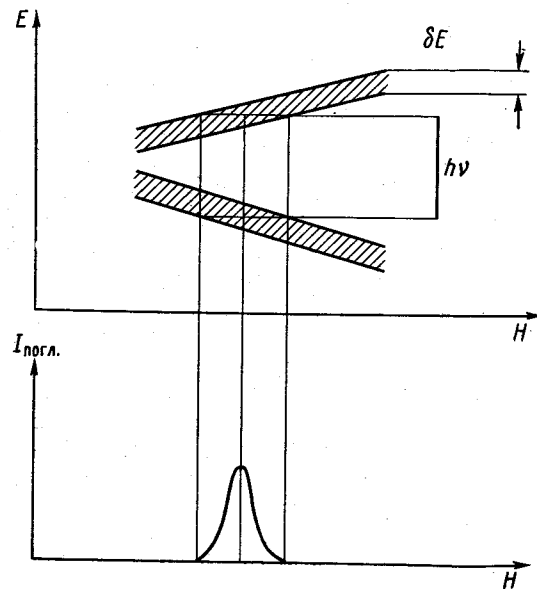


Рис. 1.3. Диаграмма уровней (вверху) и кривая поглощения с учетом неопределенности в энергии уровней (внизу)

Диполь-дипольное уширение в спектрах ЭПР. Так как неспаренный электрон обладает магнитным моментом, он должен рассматриваться как магнитный диполь, который является источником магнитного поля. Таким образом, каждая парамагнитная частица находится не только во внешнем магнитном поле, но также и в локальном поле окружающих ее других парамагнитных частиц. Если парамагнитные частицы расположены в образце беспорядочно, то величины магнитных полей для разных частиц различны. Обозначим среднюю величину разброса напряженности локальных полей $\Delta H_{л}$. Тогда условия резонанса начнут выполняться при напряженности внешнего магнитного поля: $H_{вн} = H_0 - \Delta H_{л}$. При этом частицы, находящиеся в локальном поле $+\Delta H_{л}$, окажутся в суммарном поле: $H_0 = H_{вн} - \Delta H_{л}$. Условие резонанса будет соблюдаться до $H_{вн} = H_0 + \Delta H_{л}$. Частицы, находящиеся в локальном поле $\Delta H_{л}$, окажутся в суммарном поле $H_0 = H_{вн} - \Delta H_{л}$. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие приводит к «размыванию» энергетических уровней и, следовательно, к уширению спектра.

Величина электронного диполь-дипольного взаимодействия падает обратно пропорционально кубу расстояния. При расстоянии между парамагнитными центрами, большем 100 Å, диполь-дипольное уширение практически не наблюдается.

Магнитные моменты ядер существенно меньше, чем магнитный момент электрона. Однако, если парамагнитные частицы расположены достаточно далеко друг от друга и возмущающего действия локальных полей электронов практически нет, в спектре может наблюдаться уширение, связанное с локальными полями парамагнитных ядер, окружающих парамагнитный центр.

Проявление обменного взаимодействия в спектрах ЭПР. Если парамагнитные частицы находятся в очень близком соседстве, так что электронные облака неспаренных электронов перекрываются, может происходить обмен электронами между отдельными частицами. В жидкой фазе обмен электронами происходит во время столкновений. Если частота обмена невелика, обменное взаимодействие приводит к уширению спектра, так как парамагнитные центры находятся в различных изменяющихся локальных магнитных полях. Если частота обмена высока, разброс в величинах локальных магнит-

ных полей для разных частиц перестает проявляться. Электрон оказывается в некотором усредненном магнитном поле. Благодаря этому ширина линии уменьшается, происходит так называемое обменное сужение спектра. В условиях быстрого обмена в спектре перестает проявляться и разброс локальных полей, связанных с различной ориентацией спинов собственных ядер парамагнитных центров. Это приводит к исчезновению сверхтонкой структуры спектра ЭПР. Условие исчезновения СТС: $\nu_{обм} > \nu_{СТС}$, где $\nu_{обм}$ — частота обмена; $\nu_{СТС} = \frac{g\beta a}{h}$ — константа СТС, выраженная в единицах напряженности магнитного поля.

Так как при обмене осуществляется сильное спин-спиновое взаимодействие, резко уменьшается и время спин-решеточной релаксации.

Влияние локальных магнитных полей на форму спектра ЭПР проявляется в изменении величины T_2 , которая зависит от расстояния между парамагнитными центрами. Если отсутствует уширение, вызываемое насыщением (T_1 не слишком велики), и можно пренебречь уширением, связанным с коротким временем жизни спина на верхнем уровне (T_1 не слишком мало), T_2 является единственным параметром, характеризующим спектр ЭПР.

В разбавленных растворах спектр почти всегда имеет так называемую лоренцову форму (рис. 1.4а):

$$I(H) = \frac{T_2 \gamma}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 \gamma^2 (H - H_0)^2}, \quad (1.26)$$

где γ — гиромагнитное от-

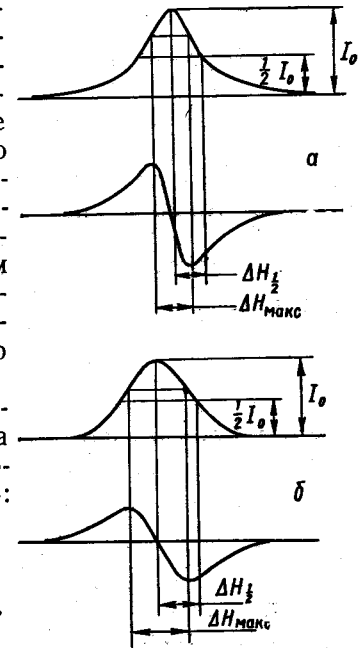


Рис. 1.4. Лоренцова (а) и гауссова (б) формы линий спектра ЭПР

ношение для электрона; $I(H)$ — амплитуда спектра.

В некоторых случаях в твердых телах спектр ЭПР имеет гауссову форму (рис. 1.4 б):

$$I(H) = T_2 \gamma \ln 2 \exp - [\pi (\ln 2)^2 T_2^2 \gamma^2 (H - H_0)^2]. \quad (1.27)$$

Формулы (1.26) и (1.27) описывают спектры, площадь которых нормирована: $\int_{-\infty}^{+\infty} I(H) dH = 1$. Время релаксации T_2 простыми соотношениями связано с величиной $\Delta H_{1/2}$ (см. рис. 1.4). Для лоренцовой формы линии $\frac{1}{T_2} = \Delta H_{1/2}$, для гауссовой $\frac{1}{T_2} = \gamma \Delta H_{1/2} \sqrt{\pi \ln 2}$. При регистрации спектра в виде первой производной легко может быть измерена величина ΔH_{\max} (см. рис. 1.4), поэтому полезны следующие соотношения:

$$\Delta H_{\max} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta H_{1/2} \quad (\text{лоренцова форма});$$

$$\Delta H_{\max} = \sqrt{\frac{1}{2 \ln 2}} \Delta H_{1/2} \quad (\text{гауссова форма}).$$

Влияние анизотропии g -фактора на положение и форму спектра ЭПР. Представим себе монокристалл, в котором все парамагнитные центры ориентированы одинаково относительно кристаллографических осей. При любой ориентации кристалла по отношению к внешнему магнитному полю спектр будет регистрироваться при значениях поля, равных $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$, где g

определяется по формулам (1.7) или (1.8). Поворот кристалла будет изменять величину g , а следовательно, и H_0 . Так, например, при аксиально-анизотропном g -факторе ($g_x = g_y$) g будет меняться от $g = g_{\parallel}$ ($\theta = 0$) до $g = g_{\perp}$ ($\theta = \pi/2$), а величины резонансного поля — от $H_{\parallel} = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta}$ до $H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta}$. Если парамагнитные

центры ориентированы случайно (поликристаллические, стеклообразные образцы), спектр представляет собой наложение спектров групп одинаково ориентированных центров (рис. 1.5). Изменение ориентации такого образца никак не будет сказываться ни на форме, ни на положении спектра. Большая амплитуда спектра вблизи g_{\perp} отражает то, что при случайной ориентации вероят-

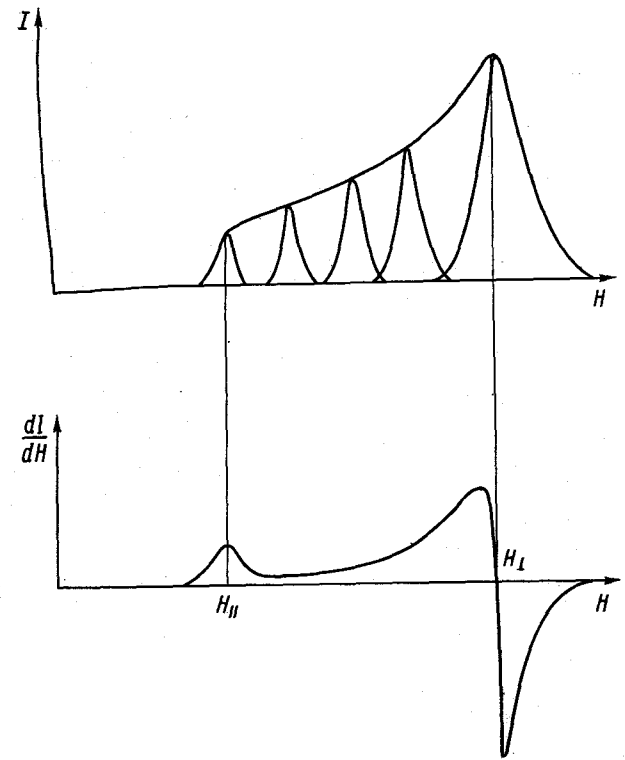


Рис. 1.5. Спектр ЭПР-образца, содержащего случайно ориентированные парамагнитные центры с аксиально-анизотропным g -фактором

ность ориентаций, перпендикулярных магнитному полю, больше вероятности параллельных ориентаций. Разность значений резонансных полей, соответствующих g_{\parallel} и g_{\perp} , пропорциональна частоте переменного поля:

$$\Delta H = H_{\perp} - H_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta} \left(\frac{1}{g_{\perp}} - \frac{1}{g_{\parallel}} \right).$$

Спектры, зарегистрированные при большей частоте, лучше разрешены. Это справедливо и тогда, когда регистрируется спектр образца, содержащего несколько типов парамагнитных центров с отличающимися значениями g -факторов.

Быстрое вращение парамагнитной частицы приводит к тому, что анизотропия перестает проявляться и g усредняется:

$$g = \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z).$$

Частота вращения, необходимая для усреднения g -фактора, тем больше, чем больше различия между g_x , g_y и g_z .

§ 6. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) возникает в спектрах ЭПР вследствие взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, которые охватываются орбиталью электрона.

СТС от одного парамагнитного ядра. Рассмотрим атом, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним протоном (спин протона $I=1/2$). Во внешнем магнитном поле H , так же как и для электрона, будут реализовываться две ориентации магнитного момента протона: по полю ($m_s = +1/2$) и против поля ($m_s = -1/2$). Магнитный момент протона создает в месте нахождения электрона дополнительное магнитное поле ΔH_I . Поэтому при напряженности внешнего магнитного поля H_0 неспаренные электроны части атомов, у которых $m_I = +1/2$, окажутся в суммарном поле $H = H_0 + \Delta H_I$. В атомах, у которых $m_I = -1/2$, величина суммарного поля равна $H = H_0 - \Delta H_I$.

В магнитном поле энергии атомов, ядра которых находятся в состояниях с $m_I = +1/2$ и $m_I = -1/2$, практически не различаются, поэтому число ядер в этих состояниях практически одинаково. Отсюда и число электронов, находящихся в дополнительных полях $+\Delta H_I$ и $-\Delta H_I$, также одинаково. Таким образом, каждый энергетический уровень неспаренного электрона расщепится на два равнозаселенных уровня (рис. 1.6).

Правило отбора при электронных переходах $\Delta m_I = 0$. Это значит, что за время электронного перехода не происходит изменения ориентации ядерного спина. Из рис. 1.6 видно, что в результате расщепления уровней вместо одной линии поглощения появляются две при напряженности внешнего магнитного поля $H_0 - \Delta H_I$ и $H_0 + \Delta H_I$. Расстояние между линиями в спектре называется сверхтонким расщеплением, $a = 2\Delta H_I$ и измеря-

ется чаще всего в единицах напряженности магнитного поля, но может быть измерено также в единицах частоты. Величина a зависит от плотности неспаренного электрона вблизи протона и указывает, таким образом, на характер распределения электронной плотности.

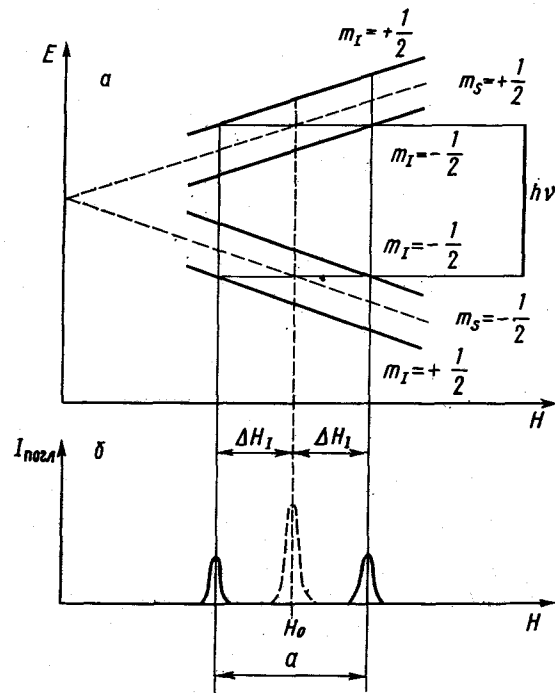


Рис. 1.6. Диаграмма уровней (а) и спектр ЭПР (б), возникающий при взаимодействии неспаренного электрона с одним протоном; пунктиром обозначены уровни и спектр при отсутствии сверхтонкого взаимодействия

СТС от нескольких парамагнитных ядер. Вначале рассмотрим СТС от нескольких магнитно-эквивалентных ядер, т. е. таких, которые обладают одинаковыми спинами и создают на неспаренном электроном одинаковые по абсолютной величине магнитные поля ΔH_I . В качестве примера рассмотрим радикал CH_3 , в котором три эквивалентных протона. Построение теоретического спектра ЭПР может быть осуществлено с по-

мощью диаграммы, изображенной на рис. 1.7. По горизонтальной оси этой диаграммы отложена напряженность внешнего магнитного поля $H_{вн}$, создаваемого магнитом, как это и имеет место при регистрации спектра. Если бы протоны не обладали магнитными моментами, спектр представлял бы собой одиночную линию, регистрируемую во внешнем поле $H_{эн} = H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$ (формула (1.15)). Влияние ядра первого протона приводит к тому, что у половины радикалов неспаренный электрон оказывается в суммарном магнитном поле $H_{вн} + \Delta H_I$ (спин ядра ориентирован по полю), у другой половины радикалов — в поле $H_{вн} - \Delta H_I$ (спин ядра ориентирован против поля). Поскольку при фиксированной частоте резонансное поглощение всегда наблюдается при суммарной напряженности магнитного поля на электроде $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$, резонанс для первой группы радикалов будет наблюдаться при напряженности внешнего поля $H = H_0 - \Delta H_I$, для второй группы $H = H_0 + \Delta H_I$. В обоих случаях неспаренный электрон оказывается в суммарном магнитном поле $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$. Итак, в результате взаимодействия с первым протоном линия поглощения расщепится на две с расстоянием между ними $a = 2\Delta H_I$. Это и изображено во второй строчке диаграммы. Вторым протоном расщепляется каждую из двух линий, изображенных во второй строчке диаграммы, снова на две. Поскольку протоны эквивалентны, т. е. константы СТС a одинаковы, расстояние между этими линиями такое же, как в первой строчке, т. е. равно a . Как видно из диаграммы, это приводит к тому, что две линии в центре спектра совпадают и в результате дают одну линию удвоенной интенсивности. Итак, взаимодействие неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами приводит к спектру из трех равноотстоящих линий с расщеплением, равным a , и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1 (3-я строчка). Аналогично учитывается влияние третьего протона. Полный спектр ЭПР радикала CH_3 состоит из 4 равноотстоящих линий с расщеплением, равным a , и соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1.

Под диаграммой представлены ориентации спинов ядер и величины создаваемых всеми ядрами дополни-

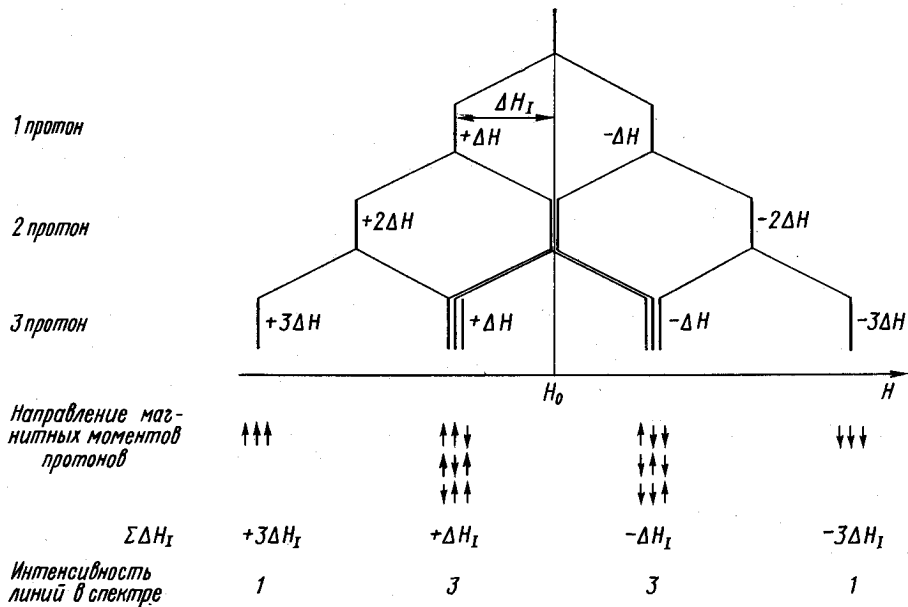


Рис. 1.7. СТС, возникающая в результате взаимодействия неспаренного электрона с тремя эквивалентными протонами

между a_1 и a_2 . Если бы в анион-радикале бутадиена выполнялось $a_1 \ll a_2$, при сохранении числа линий соотношение интенсивностей было бы иным: 1:4:6:4:1:2:8:12:8:2:1:4:6:4:1 (рис. 1.9 б). Если одна из

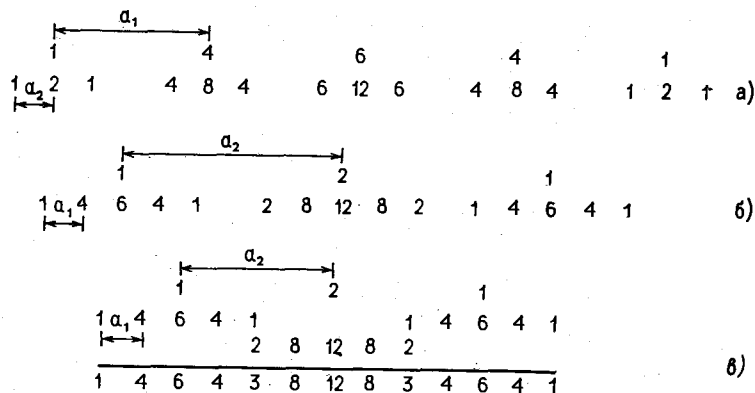


Рис. 1.9. Спектр анион-радикала бутадиена: $a_1 \gg a_2$ (а), $a_1 \ll a_2$ (б), $a_2 = 4a_1$ (в)

констант СТС кратна другой, например $a_2 = 4a_1$, число линий будет равно 13 (рис. 1.9 в).

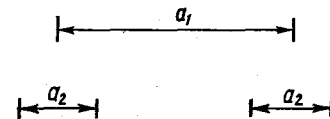
СТС, возникающая от взаимодействия неспаренного электрона с n неэквивалентными ядрами (все константы СТС различны), в том случае, если нет кратных между собой констант СТС, приводит к спектру из $(2I+1)^n$ линий. Действительно, каждое последующее ядро расщепляет каждую из линий на $(2I+1)$ линию; n неэквивалентных протонов приводят к спектру из 2^n линий. В качестве примера на рис. 1.10 приведена

диаграмма спектра радикала $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{COOH}$, в котором неспаренный электрон взаимодействует с α протоном ($a_1 = 17,4$ Гс) и с протоном гидроксильной группы ($a_2 = 2,8$ Гс). Спектр состоит из 4 линий. Отметим, что построение диаграммы всегда удобно начинать с расщепления на ядре, величина константы СТС для которого наибольшая.

Идентификация парамагнитных частиц по СТС спектра ЭПР в общем случае складывается из следующих стадий: 1) предположение о возможной структуре парамагнитной частицы, ответственной за спектр ЭПР;

на этой стадии большую помощь может оказать предварительный анализ спектра; 2) построение теоретического спектра предполагаемой частицы; 3) сравнение теоретического спектра с экспериментальным. На второй стадии из постулированной структуры частицы, а также в ряде случаев из квантовохимических расчетов долж-

Рис. 1.10. СТС, возникающая в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными протонами



ны быть сделаны предположения о числе взаимодействующих с неспаренным электроном парамагнитных ядер, о возможном числе групп эквивалентных ядер, об относительных величинах констант СТС.

Природа взаимодействия магнитных моментов электрона и ядра.

Контактное ферми-взаимодействие. Этот тип взаимодействия наблюдается, если имеется конечная, не равная нулю плотность неспаренного электрона в точке расположения ядра. Только s -орбитали атомов удовлетворяют описанному условию. Например, волновая функция электрона в атоме водорода, находящегося на $1s$ -орбитали, равна

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{r}{r_0} \right).$$

При $r = 0$ $|\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi r_0^3}$ (r_0 — радиус первой бортовой орбиты). Молекулярные орбитали могут быть представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Для неспаренного электрона, находящегося на молекулярной орбитали, величина контактного взаимодействия определяется вкладом атомных s -орбиталей. Контактное взаимодействие изотропно, т. е. не зависит от ориентации парамагнитных частиц по отношению к внешнему магнитному полю. Константа a_n изотропного сверхтонкого взаимодействия в единицах напряженности магнитного поля может быть выражена в виде

$$a_n = \left(\frac{8\pi}{3} \right) |\psi(0)|^2 g_I \beta_I,$$

где β_1 — ядерный магнетон; g_1 — g -фактор ядра. В таблице приведены рассчитанные для s -электронов максимальные константы контактного взаимодействия в некоторых атомах. Ядра, содержащие четные количества протонов и нейтронов, не обладают механическим и магнитным моментом.

Спины и максимальные значения констант изотропного сверхтонкого взаимодействия некоторых атомов

Атом	Спин	a_n , Гс
^1H	1/2	508
^2D	1	78
^{13}C	1/2	1 110
^{14}N	1	550
^{19}F	1/2	17 110
^{35}Cl	3/2	1 665
^{37}Cl	3/2	1 385
^{79}Br	3/2	7 760

Диполь-дипольное анизотропное взаимодействие. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие двух магнитных диполей (частиц, обладающих магнитными моментами) — неспаренного электрона и ядра. Кроме внешнего магнитного поля электрон оказывается также в магнитном поле ядра. Величина этого дополнительного магнитного поля в любой точке пространства равна:

$$\Delta H = \mu_z \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3},$$

где μ_z — компонента магнитного момента ядра вдоль направления внешнего поля; r — расстояние от ядра; θ — угол между H и направлением «ядро — выбранная точка пространства». Локальное магнитное поле ΔH_a , которое создается за счет диполь-дипольного взаимодействия, есть среднее значение величины ΔH и может быть представлено в виде произведения двух сомножителей:

$$\Delta H_a = \langle \Delta H \rangle = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle;$$

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int \psi_\theta^* (3 \cos^2 \theta - 1) \psi_\theta d\tau;$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int \psi_r^* \left(\frac{1}{r^3} \right) \psi_r d\tau,$$

где ψ — волновая функция неспаренного электрона. Расчет показывает, что если электронное облако сферически-симметрично (s — орбиталь), значение ΔH_a равно нулю.

Явление анизотропии СТС иллюстрируется рис. 1.11. Рассмотрим гипотетическую двухатомную молекулу, неспаренный электрон в которой расположен на негибридной атомной p_z -орбитали атома А, а ядро атома В обладает магнитным моментом. Из рис. 1.11 видно, что

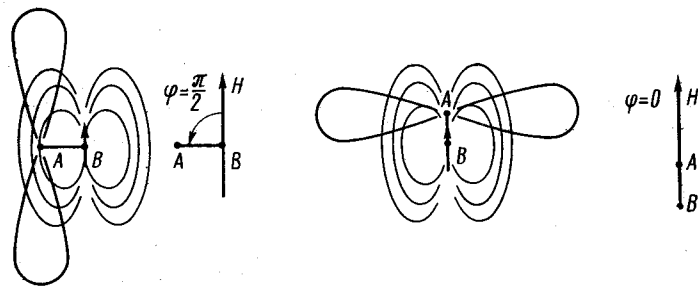


Рис. 1.11. Анизотропное взаимодействие спина ядра с электроном

взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра зависит от угла φ между молекулярной осью и направлением внешнего магнитного поля H . Значение φ определяет величину ΔH_a . Этот эффект связан с тем, что при изменении φ направление магнитного момента ядра сохраняется, так как оно определяется направлением H .

Соответствующая компонента СТС наблюдается в поле $H - \Delta H_a$; поэтому если молекулы АВ ориентированы одинаково, при вращении образца величина ΔH_a будет изменяться от ΔH_{\min} до ΔH_{\max} , а компоненты СТС будут наблюдаться в зависимости от ориентации при различных величинах напряженности внешнего магнитного поля. Фиксированная беспорядочная ориентация молекул приведет к уширению компонент СТС и изменению их формы, так как величина ΔH_a будет отражать все возможные ориентации. Таким образом, пространственная анизотропия СТС приводит к результатам, во многом аналогичным анизотропии g -фактора. На рис. 1.12 приведен спектр хаотически ориен-

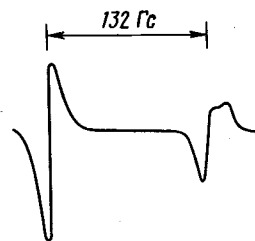


Рис. 1.12. Спектр ЭПР радикала HCO при 77 К

тированных радикалов НСО при 77 К. Форма компонента СТС указывает на аксиальную анизотропию константы СТС (сравни с рис. 1.5).

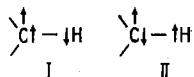
Анизотропное взаимодействие резко падает при увеличении расстояния между магнитными диполями. Поэтому, например, анизотропное взаимодействие с протоном, находящимся в β -положении к атому углерода, на p_z -орбитали которого локализован неспаренный электрон, практически не проявляется.

Быстрое вращение молекул, например в вязкой жидкости, приведет к тому, что электронное облако станет как бы сферически-симметричным, а анизотропная СТС исчезнет (константа анизотропной СТС станет равной нулю). В этих условиях будет наблюдаться только изотропная СТС, связанная с контактным взаимодействием.

Сильное обменное взаимодействие, усредняя величины локальных полей, также приводит к исчезновению как анизотропной, так и изотропной СТС.

Изотропная СТС в органических свободных радикалах. Рассмотрим радикал CH_3 . Химические связи в этом радикале образуются за счет sp^2 -гибридных орбиталей атома С и s -орбиталей атома Н, а свободный электрон находится на негибридной $2p_z$ -орбитали углерода. Все три протона лежат в одной плоскости, проходящей через атом С и перпендикулярной оси симметрии $2p_z$ -орбитали.

Плотность неспаренного электрона в плоскости, проходящей через ядра атомов Н, равна нулю. Однако в спектре CH_3 четко проявляется изотропная СТС от трех эквивалентных протонов — четыре равноотстоящие линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, $a_n = 22,5$ Гс. Причиной появления СТС является *конфигурационное взаимодействие*. Рассмотрим фрагмент С—Н радикала CH_3 . Связь С—Н обеспечивается двумя спаренными электронами. Если не учитывать обменного взаимодействия, распределение электронов можно рассматривать как наложение двух равноправных структур:



Однако в действительности структура I более предпочтительна, так как обеспечивает обменное взаимодейст-

вие между неспаренным $2p_z$ -электроном и тем электроном связи С—Н, спин которого параллелен спину $2p_z$ -электрона. Обменное взаимодействие приводит к поляризации спинов и в результате — к некоторому увеличению плотности неспаренного электрона на атоме углерода и появлению плотности неспаренного электрона на s -орбитали атома водорода. Следует отметить, что при этом знак спиновой плотности на атоме углерода противоположен знаку спиновой плотности на атоме водорода.

Конфигурационное взаимодействие объясняет также спектры ион-радикала C_6H_6^+ и семихинонных ион-радикалов. Неспаренный электрон в C_6H_6^+ находится в π -системе ароматического кольца. Плотность неспаренного электрона в плоскости кольца, в которой расположены протоны, равна нулю. Однако в спектре C_6H_6^+ наблюдается СТС от шести эквивалентных протонов — семь равноотстоящих линий.

Радикалы, у которых неспаренный электрон локализован в основном на p_z -орбитали или находится на π -орбитали, называются π -радикалами. К этому типу принадлежит большинство органических свободных радикалов. Мак-Коннел предложил для органических радикалов соотношение $a_n = Q\rho$, связывающее величину расщепления a_n на атоме водорода с ρ -плотностью неспаренного электрона на соседнем атоме углерода. Константа Q для однотипных радикалов меняется не очень сильно. Для радикалов



Q и ρ зависят от

природы заместителей. Если R_1 и R_2 — алкильные группы, $Q = 24 - 25$ Гс. Величина ρ может быть вычислена по формуле: $\rho = (1 - \Delta x_1)(1 - \Delta x_2)$. Величины Δx для разных заместителей приводятся в соответствующих

таблицах. Рассмотрим фрагмент



Это может быть этильный радикал (A и B — атомы водорода), и неспаренный электрон находится на $2p_z$ -орбитали углерода. Если A и B — атомы углерода бензольного кольца, неспаренный электрон находится в его π -системе. В радикалах, включающих в себя такой фрагмент, наблюдается СТС от протонов группы CH_3 . Это объясняется явлением сверхсопряжения. Оно заключается

в том, что при определенных условиях неспаренный электрон оказывается на молекулярной орбитали, охватывающей протоны группы CH_3 и образовавшейся из $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона (соответственно π -системы бензольного кольца) и sp^3 -гибридных орбиталей, связывающих атомы водорода с атомами углерода в группе CH_3 .

Условием возникновения сверхсопряжения является перекрывание волновых функций неспаренного электрона и sp^3 -орбиталей связей $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 . При этом существенна схожесть симметрии этих функций. Взаимодействие может осуществляться с двумя или тремя протонами группы CH_3 . Быстрое вращение группы CH_3 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ приводит к появлению СТС от трех эквивалентных протонов.

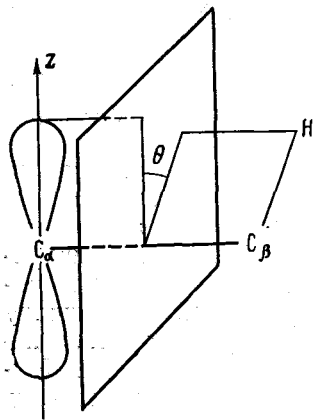


Рис. 1.13. Взаимодействие неспаренного электрона с β -протоном

Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия с β -протоном в алкильных π -радикалах зависят от угла θ между осью p_z -орбитали неспаренного электрона и проекцией связи $\text{C}-\text{H}$ на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ (рис. 1.13).

Так, например, при облучении полиэтилена, кристаллического высокомолекулярного парафина и низкомолекулярного парафина образует-

ся один и тот же радикал $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. Однако в первых двух веществах цепи имеют плоскую конфигурацию; угол θ одинаков для всех четырех атомов водорода обеих CH_2 -групп. Так как величины сверхтонкого расщепления на α - и β -протонах близки, наблюдается спектр от пяти эквивалентных протонов — шесть линий. В низкомолекулярном парафине возможны различные ориентации сегментов цепи и спектр сложнее: он состоит из большего числа линий.

В органических σ -радикалах неспаренный электрон локализован на σ -орбитали. К σ -радикалам относятся радикал $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$, формильный радикал $\text{H}-\dot{\text{C}}=\text{O}$.

Значительный вклад s -состояния атома H в формильном радикале приводит к большой величине константы СТС ($a=132$ Гс). Такая величина сверхтонкого расщепления не наблюдается в π -радикалах и является второй по величине после атома водорода (506 Гс).

§ 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Метод ЭПР оказался чрезвычайно плодотворным для изучения механизма и кинетических закономерностей протекания химических реакций. Это объясняется большой ролью, которую играют парамагнитные образования в химических процессах, и высокой чувствительностью метода. Кроме того, непарамагнитные частицы «прозрачны» для метода ЭПР, что существенно облегчает расшифровку спектра.

Количество парамагнитных спектров в образце пропорционально площади под спектром поглощения

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(H) dH \text{ или } \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{dI(H)}{dH} dH^2,$$

если спектр зарегистрирован в виде первой производной. Ограничения чувствительности связаны в первую очередь с собственными шумами прибора. Так как амплитуда спектра должна превышать уровень шумов, чувствительность зависит от ширины спектра. Например, для нормированной лоренцевой линии максимальная амплитуда равна $\frac{1}{\pi \Delta H_{1/2}}$. Это значит, что при одной

и той же концентрации парамагнитных центров, а следовательно, одинаковой площади под спектром максимальная амплитуда обратно пропорциональна величине $\Delta H_{1/2}$. Именно поэтому чувствительность часто выражают в виде произведения числа спинов в образце на $\Delta H_{1/2}$ в гауссах. У лучших современных приборов чувствительность достигает $(2 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{10}) \cdot \Delta H_{1/2}$ спинов. Существуют специальные способы, позволяющие поднять чувствительность с помощью накопления сигнала, однако это всегда связано с очень существенным увеличением времени регистрации. Следует также отметить, что объем образца, который может быть подвергнут исследованию, ограничен. Для жидкой и твердой фаз он не превышает обычно $0,2-0,5 \text{ см}^3$.

Уже сама возможность обнаружить в реагирующей системе парамагнитные центры, например атомы и радикалы, являющиеся промежуточными продуктами сложных химических процессов, часто позволяет высказать предположение о механизме этих процессов. Знание параметров спектров, в первую очередь ЭПР, делает принципиально возможной идентификацию парамагнитных центров, хотя практически эта задача оказывается часто весьма сложной и трудоемкой. Тонкая структура (ТС) спектров ЭПР может наблюдаться в системах со спином $S \geq 1$. Связь вида ТС с симметрией электрического поля, в котором находятся соответствующие частицы, является важным источником сведений о природе и геометрии их окружения. Такого рода данные существенны при изучении координационных соединений ионов металлов переменной валентности.

Результаты наблюдений за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени представляют ценную информацию о кинетике процессов.

Следует подчеркнуть, что концентрация активных короткоживущих радикалов в термических реакциях такова, что их не удается зарегистрировать обычным способом, и для этой цели используются специальные методы.

В жидкой и газовой фазах при исследовании короткоживущих радикалов используется струевая методика, которая заключается в следующем: непосредственно перед резонатором спектрометра в специальном смесителе смешиваются вещества, реакцию между которыми предстоит изучить. Смесь с большой скоростью продавливается через ячейку, находящуюся в резонаторе. Таким образом, удается поддерживать в резонаторе достаточно высокую концентрацию образующихся в ходе реакции короткоживущих радикальных продуктов в течение времени, достаточного для регистрации спектра. При исследованиях в газовой фазе в струю газа непосредственно перед резонатором могут вводиться атомы и радикалы, получаемые в электрическом разряде. Таким образом, могут быть изучены как первичные радикальные продукты электроразряда, так и вторичные радикальные продукты, возникающие в результате химической реакции.

Использование струевой методики позволяет не

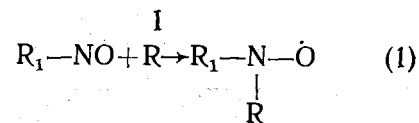
только непосредственно наблюдать продукты, участие которых в ряде реакций только постулировалось, но и в итоге получить константы скорости отдельных элементарных стадий реакции. В качестве примера укажем на идентификацию и изучение кинетического поведения атомов Н, О, F, Cl, Br и радикала ОН в цепных реакциях, протекающих в смесях H_2+O_2 , F_2+CCl_4 , F_2+CH_3Br (газовая фаза). В жидкой фазе метод ЭПР был применен для изучения цепного окисления углеводородов, реакций радикала ОН с различными спиртами и т. д. Метод ЭПР широко используется при изучении механизма и кинетики цепной полимеризации.

Метод ЭПР позволяет наблюдать парамагнитные центры, возникающие под действием мощного источника излучения (γ -излучение, быстрые электроны, свет) на образец, непосредственно находящийся в спектрометре. Таким образом было изучено, например, поведение радикала C_2H_5 , образующегося при радиолизе жидкого этана, а также ряда других короткоживущих радикалов.

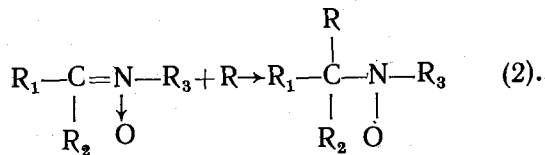
В настоящее время широкое распространение получили методы «спиновых ловушек», «спиновой зонда» и «спиновых меток».

Метод спиновых ловушек. В основе метода лежит реакция специально вводимой в исследуемую систему непарамагнитной молекулы (ловушки) с короткоживущим радикалом, в результате которой образуется стабильный радикал, имеющий характерный спектр ЭПР. Использование спиновых ловушек позволяет идентифицировать короткоживущие радикальные продукты, а также в ряде случаев получать кинетическую информацию о константах скоростей радикальных стадий исследуемой реакции.

В качестве спиновых ловушек наиболее широко используются нитросоединения (I) и нитроны (II). В результате реакций 1 и 2 образуются стабильные парамагнитные аддукты, которые можно зарегистрировать методом ЭПР:



II



Одной из широко используемых спиновых ловушек является третнитрозобутан (ТНБ) трет- C_4H_9NO . Поскольку в этом соединении с атомом азота связан тре-

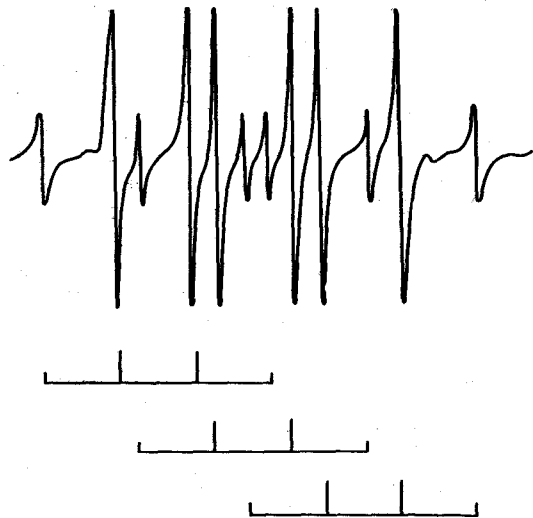


Рис. 1.14. Спектр ЭПР аддукта ТНБ с метильным радикалом

тичный атом углерода, в спектре радикальных аддуктов не проявляется СТС от атомов водорода исходного нитрозосоединения, что существенно упрощает расшифровку спектра. На рис. 1.14 приведен спектр ЭПР аддукта ТНБ с радикалом CH_3 , представляющий собой триплет кватрето, возникающий от расщепления кватрета с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 (спектр CH_3) на ядре азота.

Спиновые ловушки широко используются при изучении механизмов термических, фотохимических и радиа-

ционно-химических реакций. Приведем несколько примеров. Так, было показано, что при окислении спиртов радикалом OH происходит отрыв от молекулы спирта α -атома водорода, так как в аддукте была идентифицирована СТС от фрагмента $R-CH-OH$. При фотолизе различных галогензамещенных метанов были обнаружены аддукты с радикалами CCl_3 , $CHCl_2$. При изучении радикальных продуктов электрического разряда в H_2 , D_2 , CH_4 были идентифицированы продукты присоединения к радикальной ловушке H , D , и CH_3 .

Определение констант скоростей радикальных реакций с помощью спиновых ловушек основано на изучении кинетики образования аддуктов с первичными и вторичными продуктами исследуемой реакции. При этом необходимо знание констант скоростей реакций различных радикалов с самой спиновой ловушкой. В настоящее время значительное количество таких данных известно.

Метод спинового зонда позволяет из анализа формы линии спектра ЭПР зонда получать информацию о вращательной подвижности молекул. Такая информация существенна при исследовании кинетических закономерностей протекания химических процессов в конденсированной фазе. Спиновые зонды широко используются в биофизических исследованиях, например при изучении структуры биологических мембран.

В качестве спиновых зондов используются вводимые в исследуемую систему стабильные радикалы, чаще всего нитроксильные. Если в таком радикале наблюдается СТС только от ядра азота, спектр представляет собой триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1. В условиях малой подвижности в спектре проявляется анизотропия g -фактора и СТС. На рис. 1.15 представлены спектры радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила при различных значениях времени корреляции τ_c . Величина τ_c может быть использована в качестве оценки частоты вращения зонда ν , $\tau_c \approx 1/\nu$. Метод ЭПР позволяет определять времена корреляции в диапазоне 10^{-7} — 10^{-10} с. Расчет τ_c может быть произведен с использованием некоторых простых параметров спектра зонда. При этом оказывается возможным обнаружить и охарактеризовать случаи, когда вращение зонда является анизотропным, т. е. когда частоты вращения вокруг различных осей отличаются. Такие данные

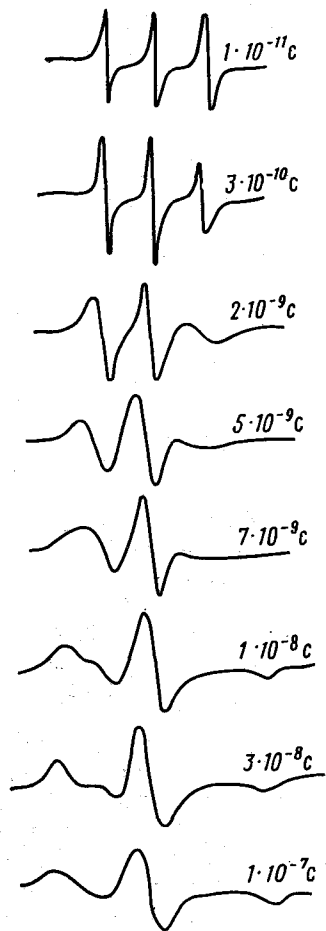


Рис. 1.15. Спектры ЭПР нитроксильного радикала в глицерине при различных временах корреляции

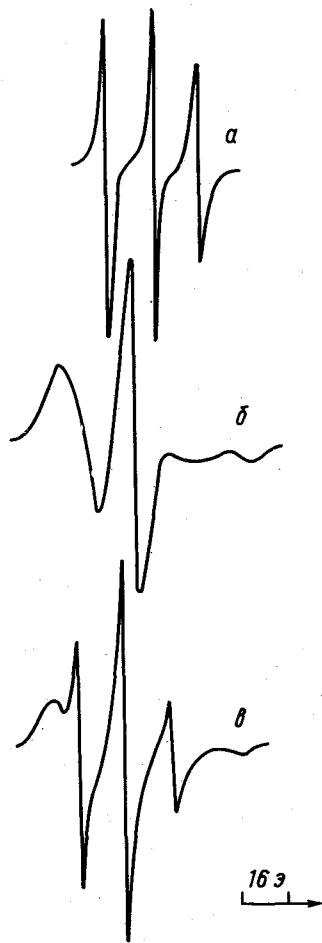


Рис. 1.16. Спектр ЭПР нитроксильного радикала в бутадиеновом каучуке (а), полистироле (б) и их блоксополимере (в)

могут быть весьма полезными при изучении химических реакций в анизотропных системах, например в жидких кристаллах.

Следует подчеркнуть, что величина τ_c определяется ближайшим окружением молекулы зонда. Это позволя-

ет идентифицировать различные неоднородности образца. На рис. 1.16 приведены спектры зонда в бутадиеновом каучуке (а), полистироле (б) и их блоксополимере (в). Хорошо видно, что в блоксополимере существуют области, характеризующиеся молекулярной подвижностью, типичной для бутадиенового каучука и полистирола. Важной и интересной областью применения спиновых зондов является изучение адсорбции и катализа. Спектр ЭПР адсорбированного зонда несет в себе информацию о природе и свойствах адсорбционно-каталитического центра. С кинетической точки зрения существенный интерес представляет изучение динамики формирования и изменения свойств адсорбционного слоя. Так, например, анализ спектров адсорбированного на двуокиси кремния нитроксильного радикала позволил обнаружить неоднородный характер адсорбции на начальных стадиях процесса, наблюдать диффузию адсорбата на поверхности и оценить величину коэффициента поступательной диффузии.

Метод спиновой метки заключается в том, что к парамагнитной молекуле прикрепляется ковалентной, гидрофобной или какой-либо другой связью стабильный радикал так, чтобы свободная валентность оказалась незатронутой. Особенно широко для этого используются нитроксильные радикалы различного строения. В зависимости от природы связи метки с исходной молекулой, геометрии окружения и других причин парамагнитная группа >N-O может быть жестко закреплена (СТС будет анизотропной), движение этой группы может быть заторможенным или свободным. Характер движения отчетливо проявляется в форме спектра и служит важным источником информации об исходной молекуле. К различным фрагментам одной молекулы могут быть прикреплены сразу две метки. Это дает возможность определить расстояние между фрагментами, их взаимную ориентацию и ее изменения в различных условиях.

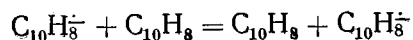
Очень широко метод ЭПР используется для изучения природы и поведения парамагнитных центров в твердой фазе. В этих условиях, когда скорость диффузии и реакции может быть пренебрежимо малой (эффект «матричной изоляции»), удается стабилизировать на продолжительное время (минуты, часы) даже такие чрезвычайно реакционноспособные частицы, как

атом Н, радикалы CN_3 , C_2H_5 и др. Во многих случаях для эффективной стабилизации приходится понижать температуру до 77 К (жидкий азот) и даже до 4,2 К (жидкий гелий).

Применение метода ЭПР в условиях матричной изоляции позволило не только изучить спектры ЭПР многих парамагнитных центров, но также существенно продвинуло вперед понимание механизмов радиационно-химических и фотохимических процессов. Удалось также получить ценные сведения о подвижности реакционноспособных центров в твердой фазе — вращении, поступательной диффузии и о связи подвижности с химическими процессами.

Важная информация может быть получена в результате анализа формы линии. Эта информация не ограничивается случаями, приведенными выше при описании методов спинового зонда и спиновой метки. Так, например, по эффектам диполь-дипольного уширения и обменного сужения можно судить о том, является ли пространственное распределение парамагнитных центров статистически однородным или они сгруппированы в более плотные «сгустки» в определенных областях образца. Решение этих вопросов, а также оценка среднего расстояния между парамагнитными центрами важны для понимания кинетических особенностей радиационных и фотохимических процессов в твердой фазе, явлений адсорбции.

По изменению формы линии может изучаться кинетика быстрых процессов, таких, как спиновой обмен между радикалами, реакции переноса электрона и др. Примером реакций последнего типа может служить реакция переноса электрона от ион-радикала нафталина к молекуле нафталина:



При увеличении концентрации нафталина компоненты СТС уширяются. Так как ширина линии определяется временем жизни ион-радикала по отношению к реакции переноса электрона, из величины уширения может быть рассчитана константа скорости реакции переноса электрона.

ЭПР-спектрометр представляет собой прибор, измеряющий поглощение излучения. Он включает в себя следующие основные части.

1. Источник излучения сверхвысокочастотного поля (СВЧ-поля), в качестве которого используется специальная радиолампа — клистрон.

2. Устройства, направляющие и регулирующие поток СВЧ-поля: волноводы, аттенюатор, позволяющий регулировать мощность СВЧ-поля, и ряд согласующих элементов.

3. Ячейка для образцов — резонатор.

4. Приемник излучения — кристаллический детектор, усилители и регистрирующая часть схемы — осциллограф и самописец.

5. Электромагнит — источник магнитного поля, необходимого для наблюдения явления ЭПР вместе с системой, позволяющей стабилизировать напряженность магнитного поля H и линейно изменять ее.

Как видно из формулы (1.15), прохождение через условия резонанса можно осуществить изменением как частоты СВЧ-поля, так и величины H . Используется только последний способ, так как резонатор и волноводы функционируют достаточно эффективно только при изменениях частоты в небольших пределах. В большинстве современных спектрометров частота СВЧ-поля составляет ~ 9 ГГц (длина волны $\lambda \cong 3$ см). Существуют также приборы с рабочей частотой ~ 35 ГГц ($\lambda \cong 0,8$ см). Резонансная величина H для парамагнитных центров с $g=2$ составляет 3000 Гс и 12 000 Гс соответственно.

На рис. 1.17 приведена блок-схема простейшего ЭПР-спектрометра так называемого проходного типа. В этом спектрометре вся мощность СВЧ-поля после прохождения резонатора с образцом попадает на детектор. Спектрометр такого типа не отвечает требованию высокой чувствительности. Современные высокочувствительные спектрометры ЭПР отличаются от описанного выше как конструкцией СВЧ-тракта, так и способом усиления и регистрации сигнала.

Одним из основных источников собственных шумов прибора, ухудшающих отношение сигнал/шум, опреде-

ляющее чувствительность, является кристаллический детектор. Оптимальные условия работы детектора (минимальный собственный шум) осуществляются при некоторой определенной величине тока детектора, т. е.

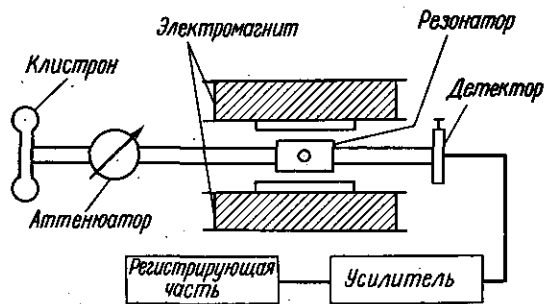


Рис. 1.17. Блок-схема спектрометра ЭПР проходного типа

при определенной мощности падающего на детектор СВЧ-излучения. На рис. 1.18 приведена схема одного из вариантов СВЧ-тракта, позволяющего независимо от мощности попадающего на образец СВЧ-излучения поддерживать мощность падающего на детектор СВЧ-излучения на определенном уровне. Основной частью этой конструкции является двойной T-мост с плечами 1, 2, 3 и 4. Мощность попадающего в T-мост СВЧ-излучения распределяется между плечами 2, 3 и 4. С помощью согласователя, расположенного в плече 2, можно добиться того, что СВЧ-излучение не попадет в плечо 4, в котором расположен детектор. При этом ток детектора равен нулю. При прохождении через условия резонанса вследствие поглощения СВЧ-излучения в резонаторе баланс между плечами моста 2 и 3 нарушается, часть СВЧ-излучения попадает на детектор и регистрируется как сигнал ЭПР. В действительности баланс моста осуществляется таким образом, чтобы ток детектора был близок к оптимальной величине — 0,5 мА.

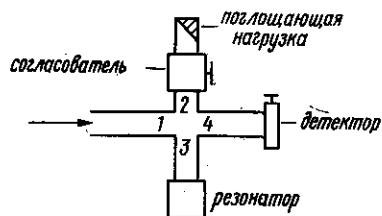


Рис. 1.18. Двойной T-мост

дающего в T-мост СВЧ-излучения распределяется между плечами 2, 3 и 4. С помощью согласователя, расположенного в плече 2, можно добиться того, что СВЧ-излучение не попадет в плечо 4, в котором расположен детектор. При этом ток детектора равен нулю. При прохождении через условия резонанса вследствие поглощения СВЧ-излучения в резонаторе баланс между плечами моста 2 и 3 нарушается, часть СВЧ-излучения попадает на детектор и регистрируется как сигнал ЭПР. В действительности баланс моста осуществляется таким образом, чтобы ток детектора был близок к оптимальной величине — 0,5 мА.

Вторая особенность современных ЭПР-спектрометров заключается в том, что в них используется высокочастотная (чаще всего 100 кГц) модуляция магнитного поля с амплитудой ΔH_M , существенно меньшей, чем ширина спектральной линии (рис. 1.19). Видно, что выведенный сигнал также модулирован с частотой модуляции, а амплитуда его пропорциональна величине первой производной кривой поглощения. После детектирования и усиления регистрируется первая производная кривой поглощения. Так как используется узкополосный усилитель на частоте модуляции, шумы с частотами, заметно отличающимися от частоты модуляции, не усиливаются и отношение сигнал/шум увеличивается.

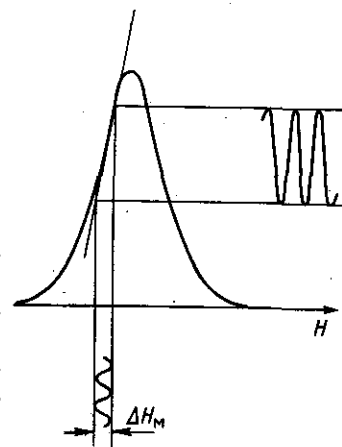


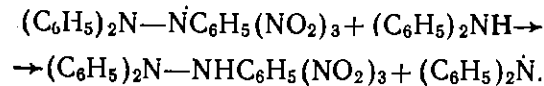
Рис. 1.19. Схема высокочастотной модуляции магнитного поля

§ 9. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Ниже приведено несколько примеров простых кинетических исследований методом ЭПР, которые при наличии соответствующей аппаратуры могут быть использованы как учебные.

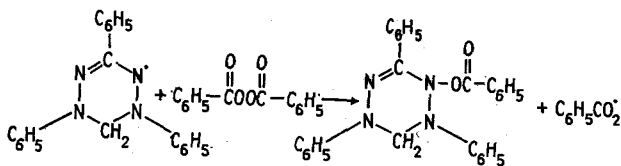
1. Кинетические закономерности реакции дифениламина с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (ДФПГ)

Лимитирующей стадией этого процесса является реакция



Методом ЭПР регистрируются только радикалы ДФПГ, по уменьшению концентрации которых можно следить за кинетикой реакции.

2. Изучение кинетики реакции трифенилвердазила с перекисью бензоила



За ходом реакции можно следить по изменению спектра трифенилвердазила. Вторичные радикалы быстро гибнут и не регистрируются.

3. Изучение кинетики гибели Cr(V)

Известно, что окислительно-восстановительные реакции хромат- и бихромат-ионов протекают с образованием промежуточных соединений пятивалентного хрома. Примером такой реакции является реакция бихромат-иона с перекисью водорода.

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr(V)}$.
2. $\text{Cr(V)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr(III)}$.

Реакция (1) протекает быстро, и лимитирующей стадией является реакция (2). Cr(V) имеет характерный спектр ЭПР, который отражает наличие двух изотопов с массовыми числами 53 (спин ядра 3/2) и 50, 52, 54 (спин ядра 0). За кинетикой реакции (2) можно следить по изменению спектра ЭПР.

В предложенных примерах, используя различные концентрационные условия, по кинетическим данным можно определить порядок реакции и рассчитать константу скорости реакции. В задаче 3, кроме того, по спектру ЭПР можно рассчитать природное содержание изотопа хрома ^{53}Cr .

4. Изучение кинетических закономерностей образования и гибели коронена в триплетном состоянии

Известно, что освещение ароматических молекул светом $\lambda > 300$ нм в результате последовательности процессов $S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1^* \rightarrow T$ приводит к образованию парамагнитного триплетного состояния (спин $S=1$). Вре-

мя жизни триплетного состояния коронена в твердой фазе при низкой температуре достаточно велико, что дает возможность зарегистрировать его спектр ЭПР.

Спектр ЭПР стеклообразных спиртовых растворов триплетных молекул коронена при 77 К состоит из очень широкой линии, отвечающей разрешенному переходу ($\Delta m_s=1$), и узкой и поэтому более интенсивной линии, отвечающей запрещенному переходу ($\Delta m_s=2$) в поле ~ 1500 Гс. Эксперимент проводится в спектрометре, оборудованном устройством, позволяющим производить стационарное облучение образца непосредственно в резонаторе при 77 К. После того как в ходе облучения устанавливается стационарная концентрация триплетных молекул коронена, регистрируется спектр ЭПР, в котором легко выделить синглетную линию, отвечающую переходу $\Delta m_s=2$. После выключения света по спектру запрещенного перехода можно зарегистрировать кинетическую кривую гибели триплетных молекул коронена, из которой может быть рассчитано время их жизни. Аналогичным образом после включения света регистрируется кинетическая кривая образования триплетных молекул. Из величин начальной скорости образования триплетных молекул и их стационарной концентрации также может быть рассчитано время жизни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
2. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М., 1972.
3. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.
4. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970.