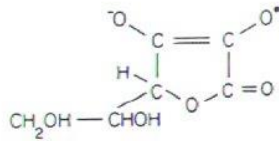
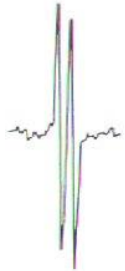


# EPR spektroskopie



# Co je EPR?

Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

Electron Spin Resonance (ESR)

Electron Magnetic Resonance (EMR)

- ❑ Používá mikrovlnnou spektroskopii k detekci změn spinového stavu v látkách obsahujících **nepárový elektronový spin**
- ❑ Změny spinového stavu se mohou vyvolat mikrovlnami o energii několika **MILLIWATTŮ**, pokud je vzorek umístěn do magnetického pole 3480 gauss (0,35 T) při frekvenci kolem 9.5 GHz
- ❑ mikrovlnná trouba, stejná frekvence ale výkon cca 1000 W
- ❑ Poprvé byl tento efekt objeven Zavoiským v roce 1944

# Electron Paramagnetic Resonance (Electron Spin Resonance) Spectroscopy

- ❑ měří absorpci elektromagnetického záření (mikrovlny)
- ❑ způsobena spinovou rezonancí **nespárovaných elektronů** v silném magnetickém poli
- ❑ absorbované záření způsobuje přechody mezi energetickými stavy (různé orientace spinu **nepárových elektronů**) vzniklými rozštěpením jednoduchých stavů s nenulovým spinem v magnetickém poli
- ❑ lokální magnetické pole (a tím i velikost rozštěpení) je ovlivněno okolím atomu, lze tak studovat vlastnosti okolí sondujícího atomu
- ❑ vhodná pro měření koncentrace radikálů a atomů s lichým počtem elektronů

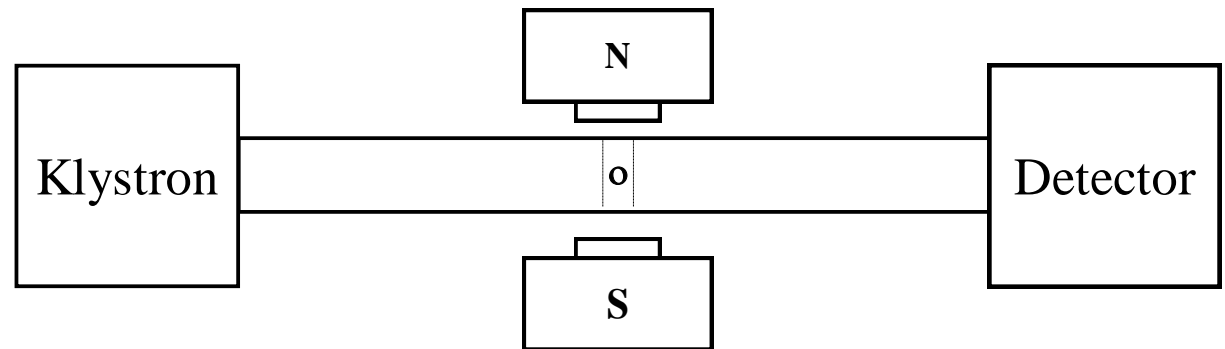
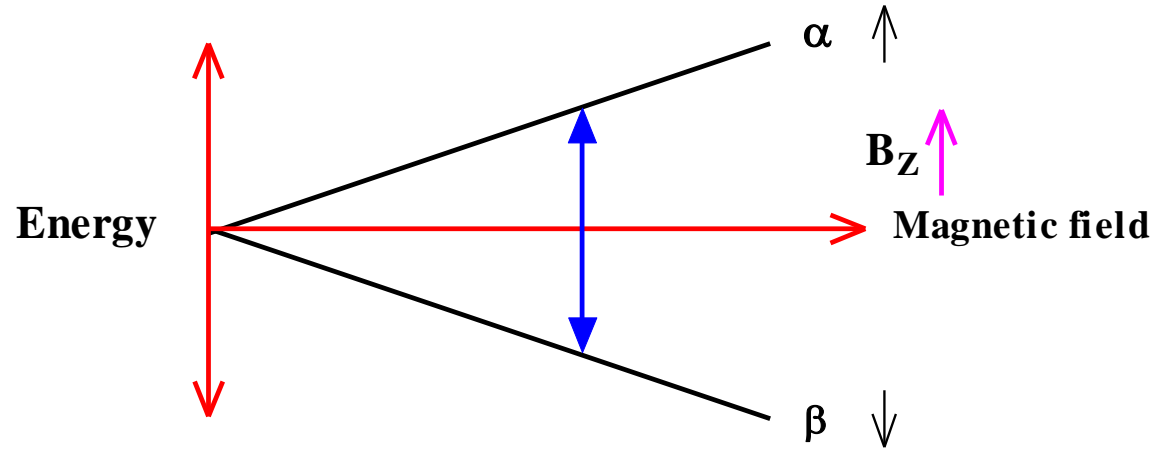
# ESR

- Resonanční podmínka
- $\mathbf{h} \nu = \mathbf{g} \mu_B \mathbf{B}$

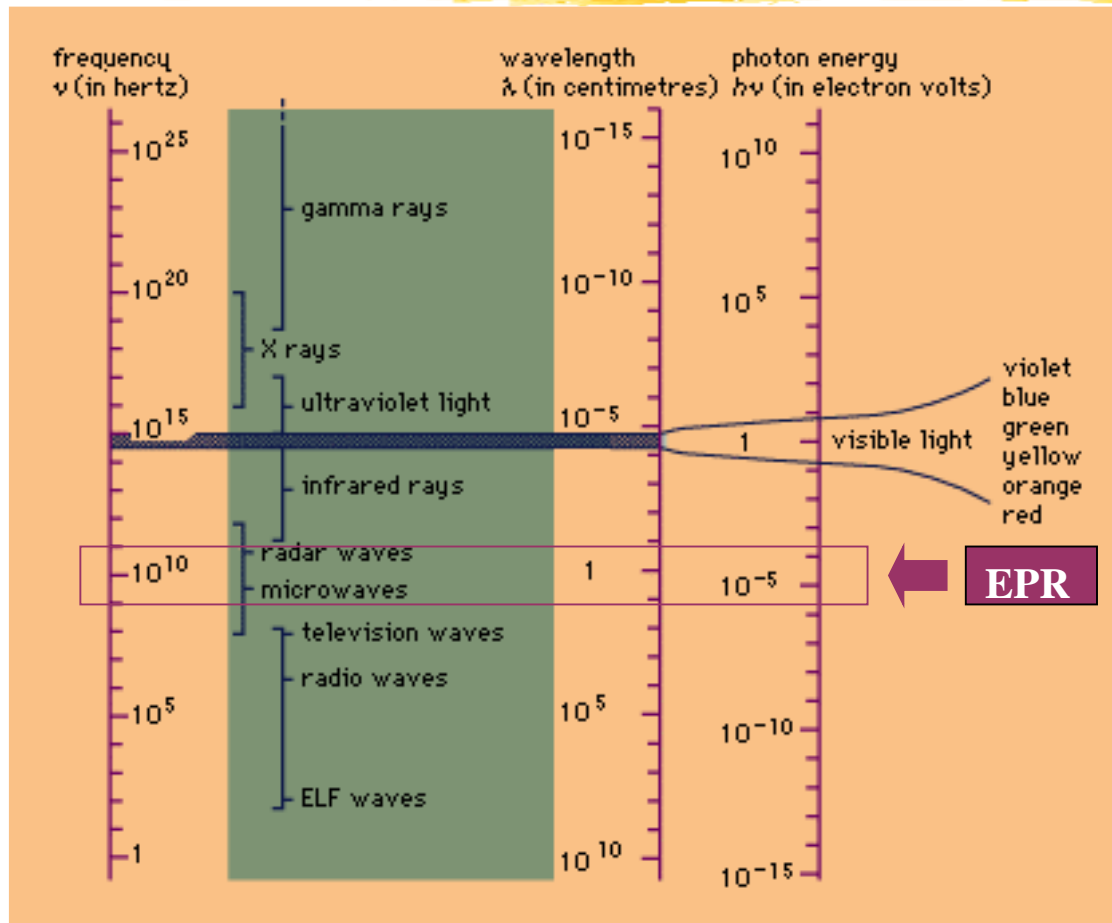
$B \approx 0.3\text{T}$  (3,000 Gauss)

$\nu \approx 9.5\text{ GHz}$

$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}\text{ J / T}$



# EPR



# Elektron

- má vnitřní moment hybnosti, **spin S**
- průmět tohoto vektoru do směru mag. pole může nabývat hodnot pouze  $+1/2$  a  $-1/2$
- na rozdíl od protonu a neutronu má ještě **orbitální moment hybnosti L**
- spinový a orbitální moment hybnosti se vektorově sčítají za vzniku **celkového momentu hybnosti  $J = L + S$**
- celkový moment hybnosti má  $2J + 1$  orientací v mag. poli

# Elektron

Celkový magnetický moment elektronu dán výrazem

$$\mu_e = \gamma_e \frac{h}{2\pi} J$$

Pro gyromagnetický poměr elektronu (hodnota < 0) platí

$$\gamma_e = g_e \frac{e}{2m_e}$$

$g_e$  - faktor spin-orbitální interakce elektronu

$e$  - elementární náboj

$m_e$  - hmotnost elektronu

# Elektron

Po dosazení dostaneme vztah

$$\mu_e = g_e \frac{e}{2m_e} \frac{h}{2\pi} J$$

Hodnota

$$\frac{e}{2m_e} \frac{h}{2\pi} = \beta$$

(někdy se označuje  $\mu_B$ ) je jednotkou mag. momentu elektronu a nazývá se **Bohrův magneton** ( $9,23 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ )

Celkový mag. moment elektronu

$$\mu_e = g_e \cdot \beta \cdot J$$



# Energie hladin

Metoda EPR pouze pro systémy s nenulovým spinem, tj. pro systémy, které obsahují alespoň 1 nepárový elektron.

Jsou to např. paramagnetické ionty některých přechodných kovů nebo vzácných zemin s částečně zaplněnými **d** a **f** orbitaly jako Cu(II), Mn(II), Cr(III,IV), V(IV) a org. radikály.

Jestliže na takový systém působíme mag. polem, dojde k rozštěpení původního energetického stavu  $E_0$  na energetické hladiny, odpovídající jednotlivým prostorovým orientacím celkového momentu hybnosti.

# Energie hladin

Energie jednotlivých hladin dána vztahem

$$E = -\mu_e \cdot B_0 = -g_e \cdot \beta \cdot J \cdot B_0$$

$B_0$  - indukce magnetického pole

Pro rozdíl energie sousedních hladin  $\Delta E$  platí **rezonanční podmínka**

$$E = h\nu = g_e \beta B_0$$

- hladiny od sebe stejně vzdálené
- $\Delta E$  mezi hladinami větší než u NMR
- systémy absorbují mikrovlnné záření s  $\lambda$  několik cm

# Požadavky na EPR vzorek



- objem 0.3 ml vzorku
- koncentrace  $<1 \mu\text{M}$  do  $0.1 \text{ mM}$   $>$
- plynné, kapalné i pevné skupenství
- v křemenné kyvetě

# EPR vs. NMR

## □ EPR citlivější než NMR

- (větší energ. rozdíl mezi hl., větší obsazení zákl. stavu než stavu excitovaného)
- populace základního stavu roste s klesající teplotou  $\Rightarrow$  intenzita signálu zvyšována při práci za snížené teploty (až 4 K)

## □ obdobně jako v NMR

- absorbovaná energie uvolňována nezářivými relaxačními procesy (spin mřížkovou a spin-spinovou relaxací)
- relaxační časy mnohem kratší než v NMR (řádově  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$ s)

# Základní parametry spektra Spin-orbitální interakce

- ❑ volný elektron bez interakce s okolím má faktor spin-orbitální interakce  $g_e = 2,00000$
- ❑ vezmou-li se v úvahu relativistické efekty vznikající při pohybu elektronu, činí hodnota  $g_e = 2,00232$
- ❑ v atomech a molekulách vlivem okolí hodnota faktoru  $g_e$  poněkud změněná
- ❑ faktor  $g_e$  v EPR má podobný význam jako chemický posun v NMR, je dán polohou pásu v EPR spektru

# Základní parametry spektra

## Spin-spinová interakce

- interakcí nepárového elektronu s mag. aktivními jádry okolních atomů nebo s jinými nepárovými elektrony dochází k **rozštěpení signálu na multiplety**
- **počet čar** v multipletu  **$n+1$**  ( **$n$**  - počet interagujících jader)
- **intenzita interakce** charakterizována **konstantou hyperjemného štěpení  $A$**  (analogická konstantě spinové interakce v NMR), u jednodušších spekter vzdálenost mezi dvěma čarami multipletu, hodnoty v jednotkách mag. indukce ( **$T$** )

# Relativní intensity v multipletu

1 singlet

1 1 doublet

1 2 1 triplet

1 3 3 1 quartet

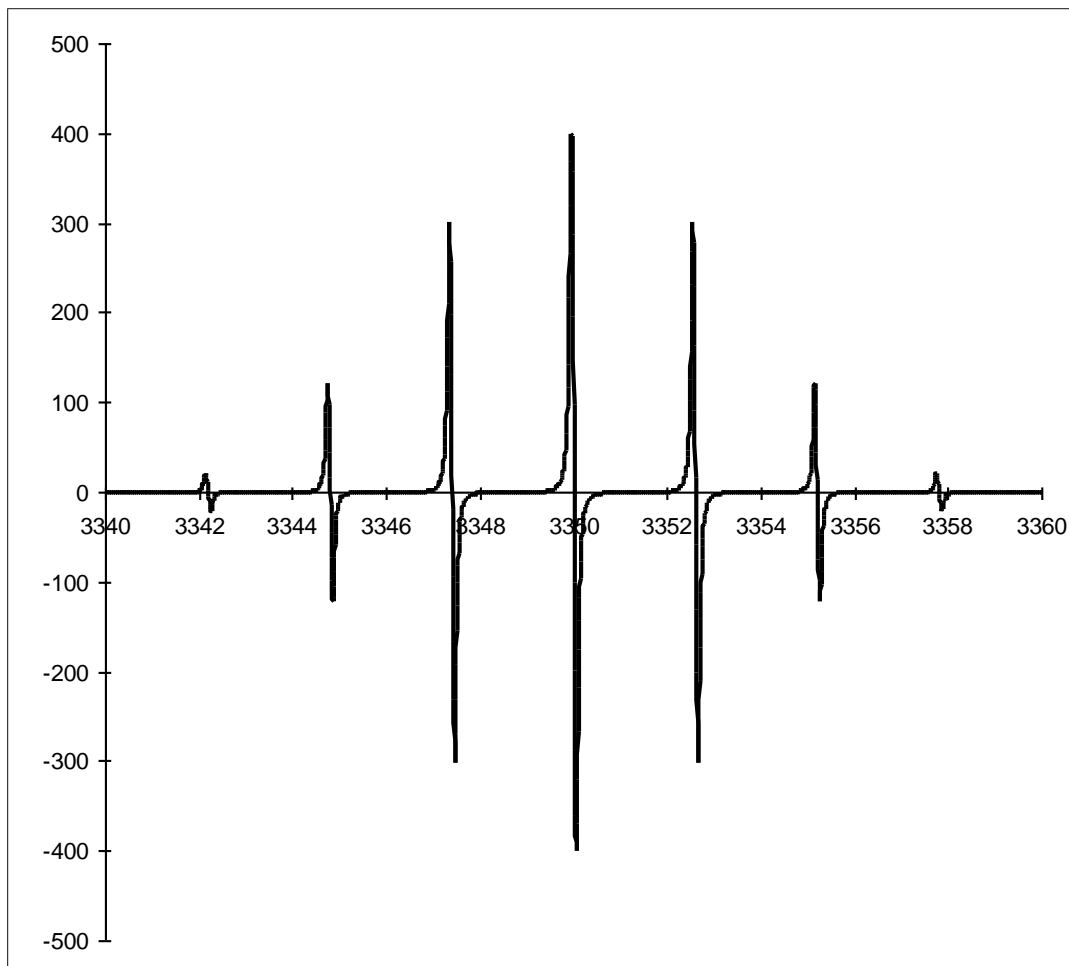
1 4 6 4 1 pentet

1 5 10 10 5 1 sextet

1 6 15 20 15 6 1 septet

# Spin-spinová interakce

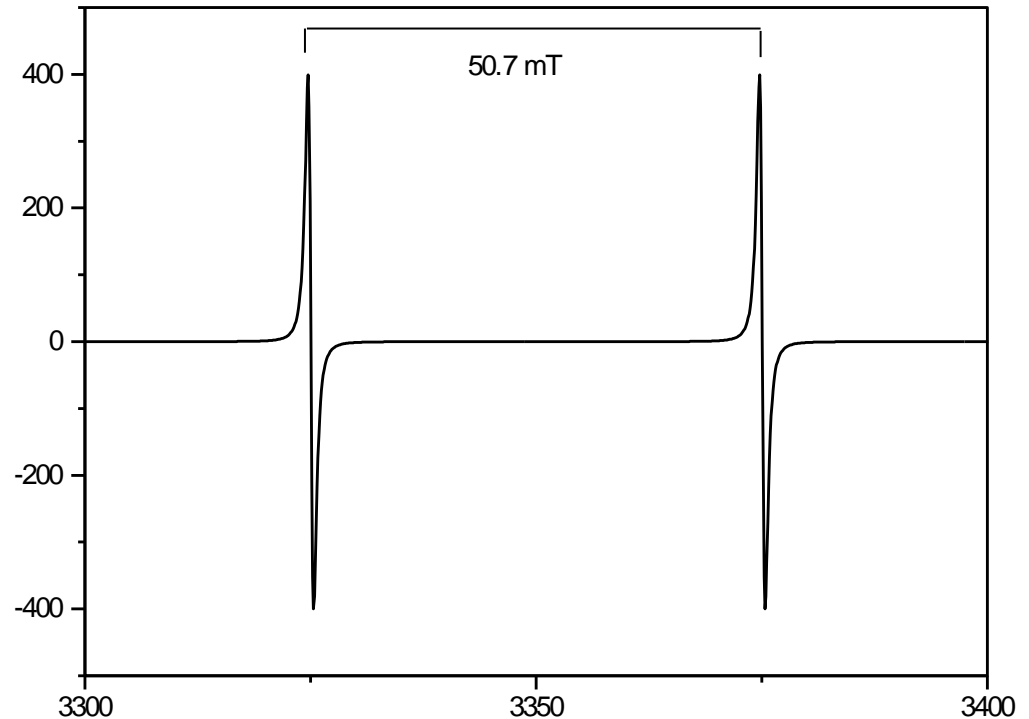
- Pro *jaderný spin 1/2* binomické rozdělení předpokládá intenzity
- např. H• 2 linie 1:1
- CH<sub>3</sub>• (nepárový elektron v interakci se třemi mag. ekvív. protony poskytuje kvartet) 4 linie 1:3:3:1
- •C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> 7 linií 1:6:15:20:15:6:1
- Ostatní případy:
- •VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 8 linií 1:1:1:1:1:1:1:1
- Mn<sup>2+</sup> nepár. e<sup>-</sup> interaguje s jádrem o I=5/2, potom ve spektru zaznamenán sextet (2nI+1)



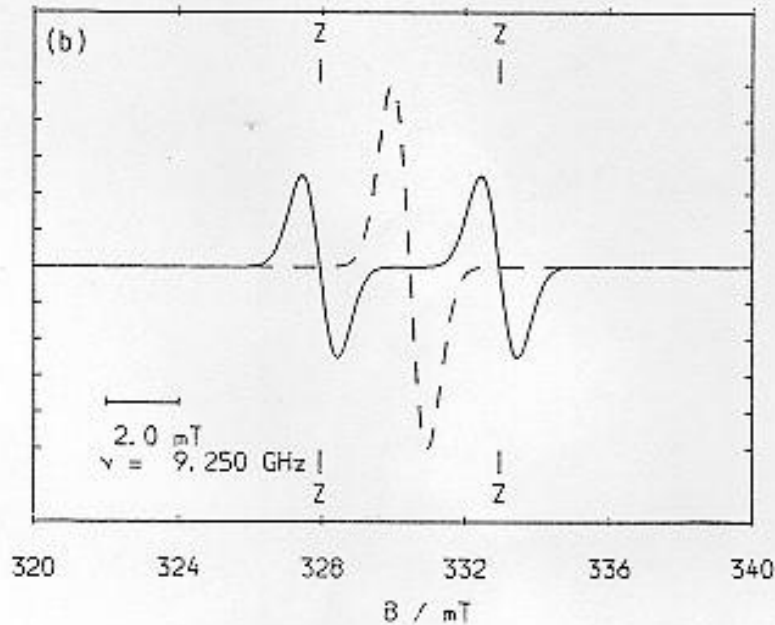


# EPR spektrum

- H atomy; 2 linie
- Hyperjemné štěpení
  - $A = 50.7 \text{ mT}$
  - nezávislé na magnetickém poli
- hodnota g-faktoru měřena ve středu multipletu
- zaznamenaný signál představuje derivační křivku signálu (struk. multipletu složitá, pro lepší odečítání poloh čar se používá der.křiv.sig.)



# EPR spektrum



- intenzita signálu
- konstanta hyperjemného štěpení

EPR spektrum pro paramagnet s  $S=1/2$   
a  $I=1/2$   
(přerušovaná čára představuje původní  
rezonanci)

# Příklad

Sloučenina,  $\text{AlH}_3^-$ , poskytuje komplexní spektrum centrované kolem 329.48 mT s frekvencí mikrovlnného záření 9.235 GHz.

Vypočítejte hodnotu g-faktoru pro  $\text{AlH}_3^-$ .

$$g = h\nu / \mu_B B$$

$$(6.626 \times 10^{-34})(9.235 \times 10^9) / (9.274 \times 10^{-24})(0.32948)$$

$$\Rightarrow \{ (6.626 \times 9.235) / (9.274 \times 0.32948) \} 10^{-34+9+24}$$

$$\Rightarrow 2.00259$$

*Typické:*

*organické l. 2.00, anorganické l. 1.97-2.02, přech kovy 0-4*

# Experimentální uspořádání

- ❑ měření EPR spekter - při konst. frekvenci mikrovlnného záření a plynule se měnící indukci mag. pole  $B_0$
- ❑ **homogenní proměnné mag. pole** - elektromagnet
- ❑ homogenita pole - velké pólové nástavce, umístění vzorků přímo do středu mag. pole
- ❑ **zdrojem** mikrovln. zář. konst. frekvence - **klystronový** oscilátor
- ❑ **detekce** - **krystalový polovodičový detektor**
- ❑ **vzorek** - v **Si kapiláře**, v plynné, kapalně i pevné fázi
- ❑ **standard** - N,N'-difenyl-N'-dipikrylhydrazinový radikál  
( $g = 2,0036$ )

# Analytické využití

## □ Kvalitativní analýza:

- důkaz radikálů (potvrzen radikálový mech. polymer. reakcí, sledována kinetika, procesy s přenosem náboje, metoda velmi citlivá a rychlá, sledovány radikály  $10^{-5}$  mol/l, doba živ.  $1\mu\text{s}$ )
- studium iontů přechodných kovů

## □ Strukturní analýza - el. struktura látek

## □ Kvantitativní analýza:

- intenzity signálů - podobně jako v NMR
- plochy signálů - koncentrace látek