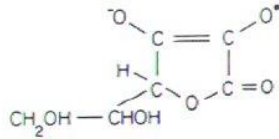
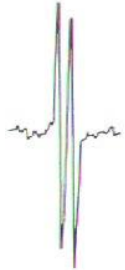


EPR spektroskopie



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

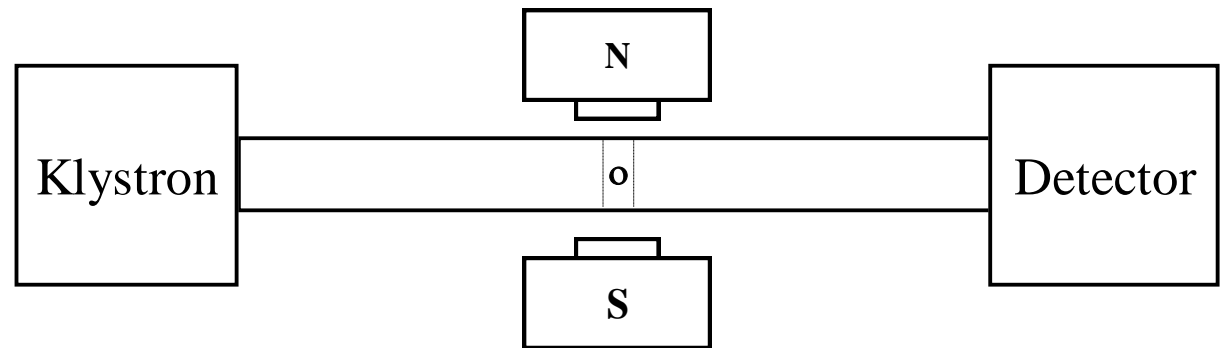
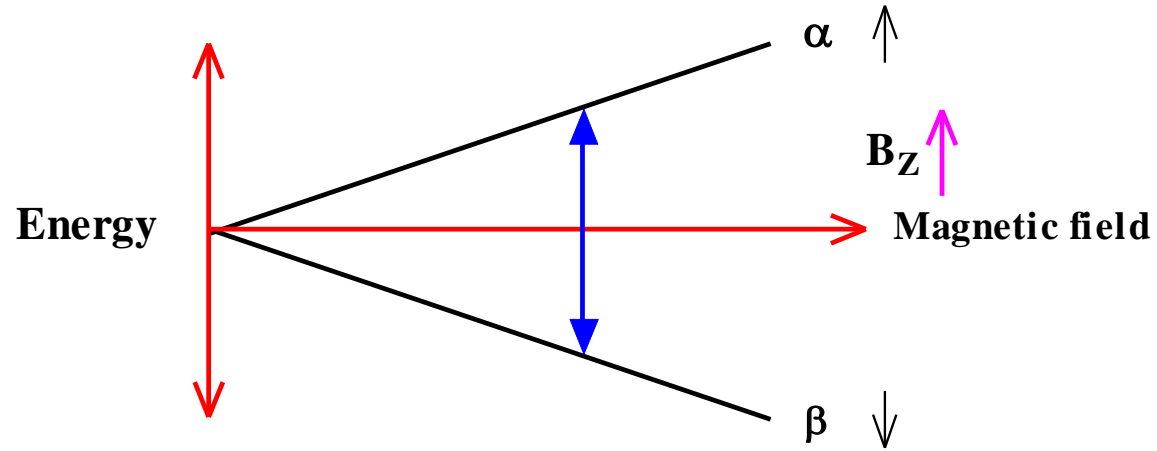
ESR

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

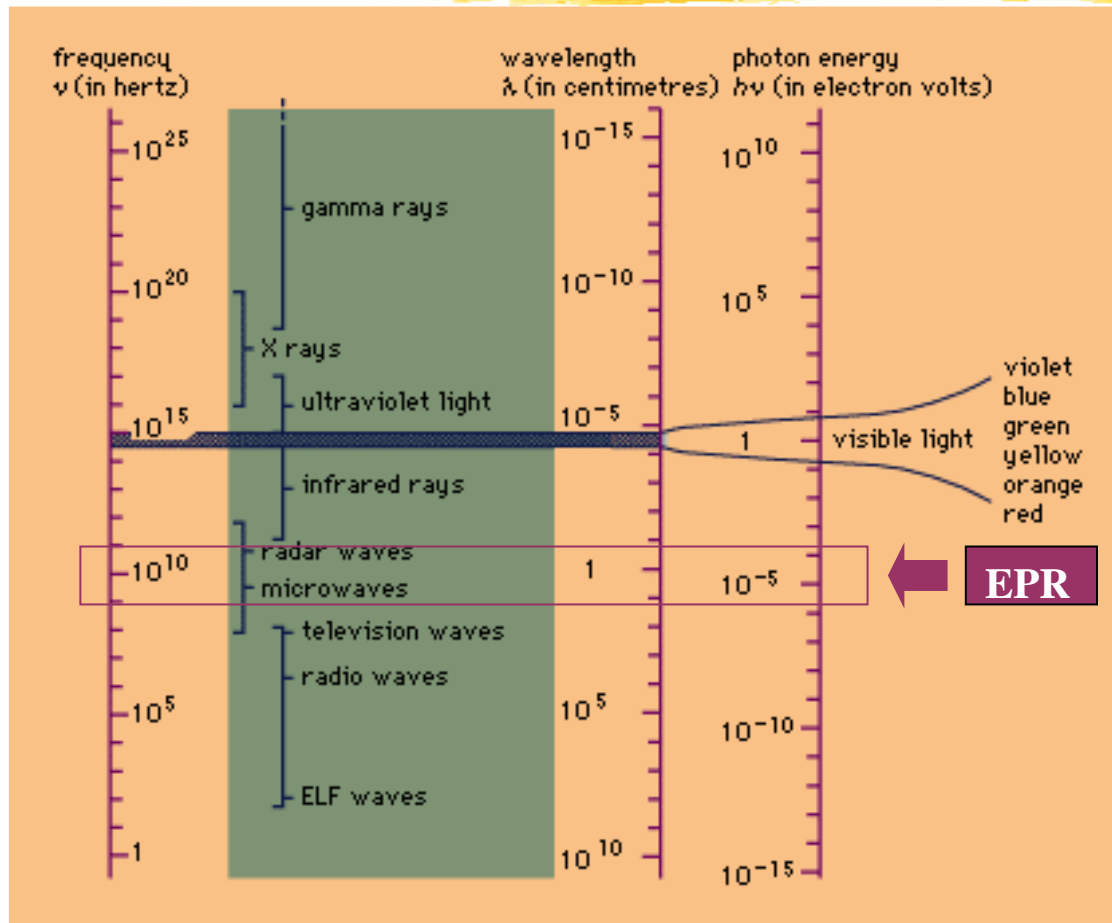
$B \approx 0.3\text{T}$ (3,000 Gauss)

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

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



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

γ_e – gyromagnetický poměr elektronu

J - celkový moment hybnosti elektronu $J = L + S$

L – orbitální moment hybnosti

S – vnitřní moment hybnosti , spin

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 μ_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 B_0 , 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 ΔE platí **rezonanční podmínka**

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

- hladiny od sebe stejně vzdálené
- ΔE mezi hladinami větší než u NMR
- systémy absorbují mikrovlnné záření s λ několik cm
- Vyšší obsazení základního stavu \rightarrow větší citlivost (roste s klesající T)

Požadavky na EPR vzorek



- objem 0.3 ml vzorku
- koncentrace $<1 \mu\text{M}$ do 0.1 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

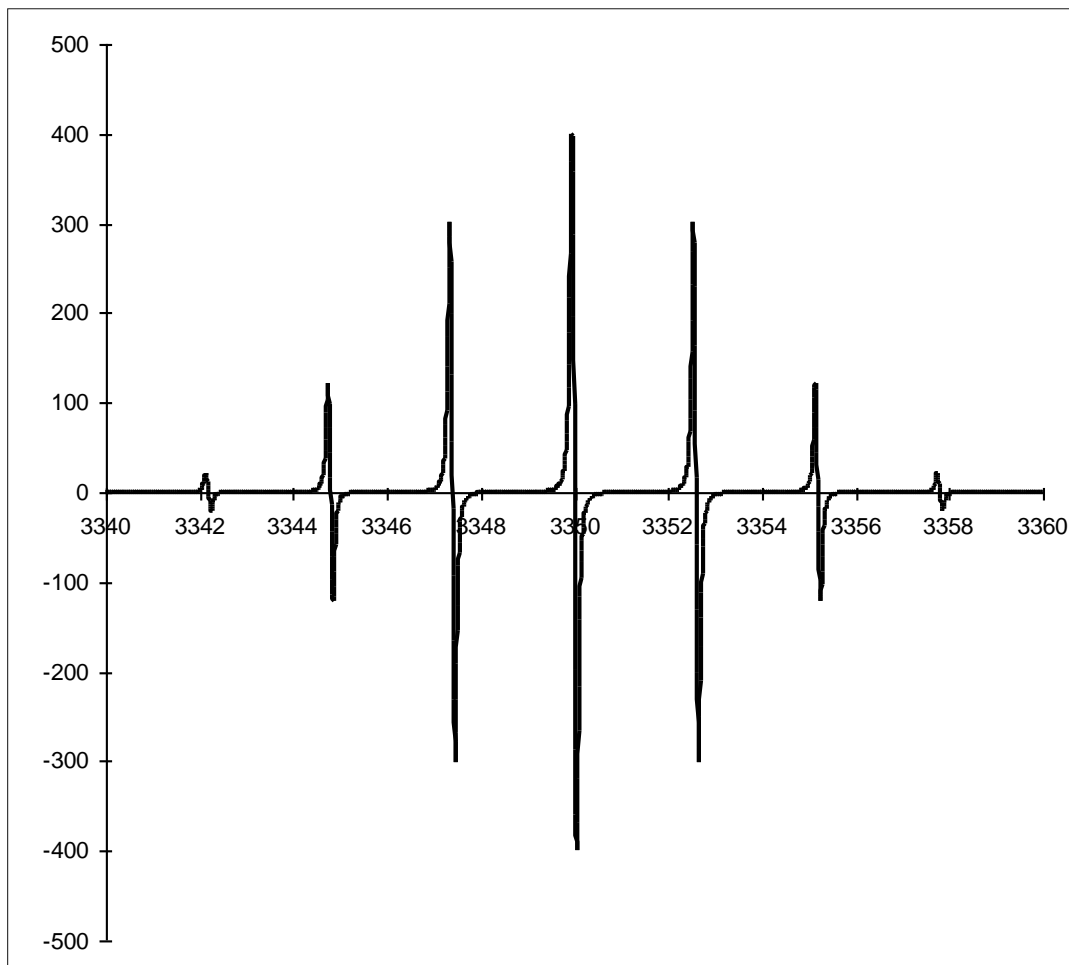
1 4 6 4 1 pentet

1 5 10 10 5 1 sextet

1 6 15 20 15 6 1 septet

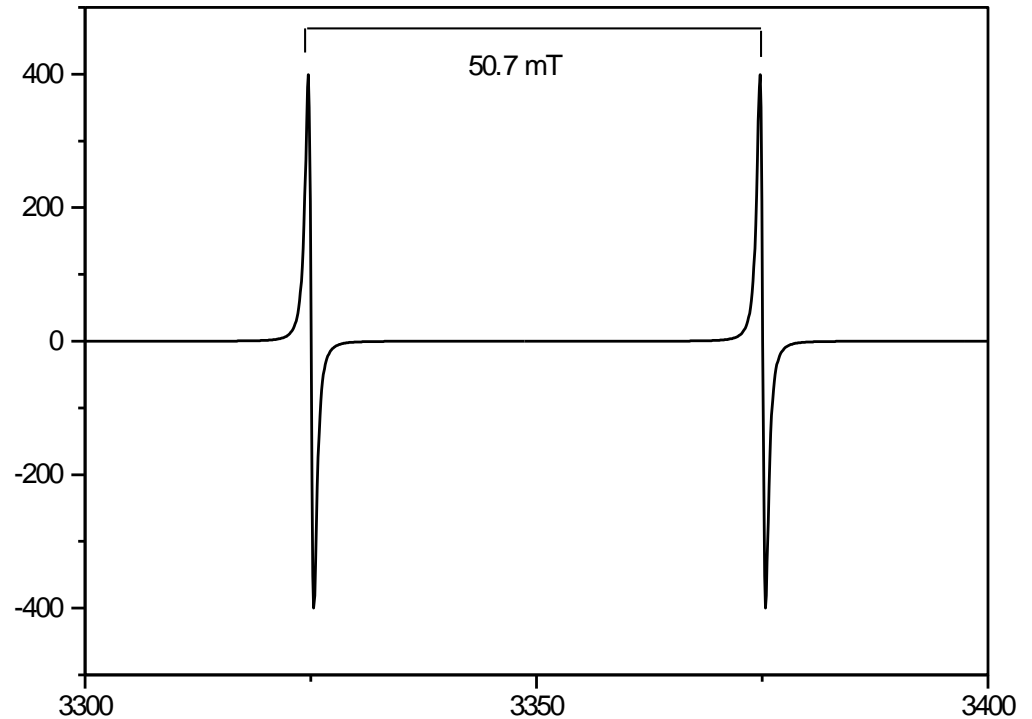
Spin-spinová interakce

- Pro *jaderný spin 1/2* binomické rozdělení předpokládá intenzity
- např. H• 2 linie 1:1
- CH₃• (nepárový elektron v interakci se třemi mag. ekvív. protony poskytuje kvartet) 4 linie 1:3:3:1
- •C₆H₆⁻ 7 linií 1:6:15:20:15:6:1
- Ostatní případy:
- •VO₂⁺ 8 linií 1:1:1:1:1:1:1:1
- Mn²⁺ nepár. e⁻ interaguje s jádrem o I=5/2, potom ve spektru zaznamenán sextet (2nI+1)

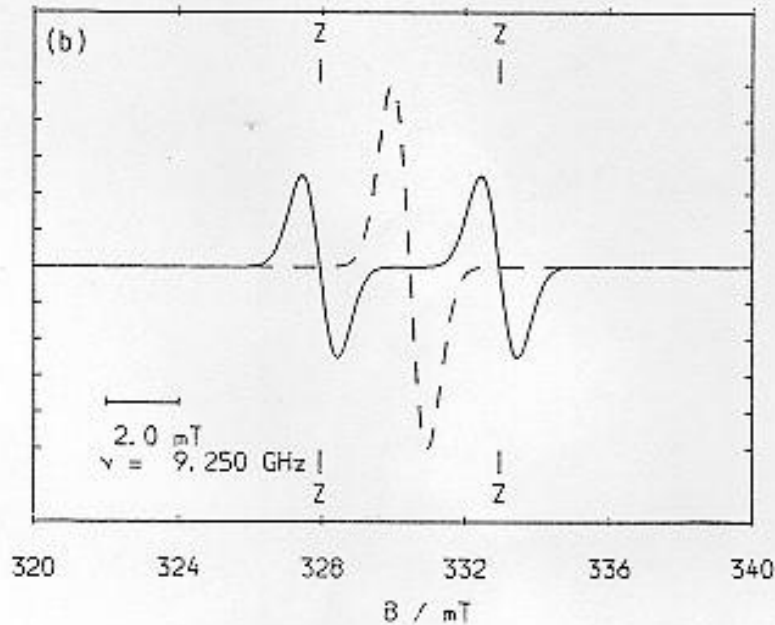


EPR spektrum

- 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, AlH_3^- , poskytuje komplexní spektrum centrované kolem 329.48 mT s frekvencí mikrovlnného záření 9.235 GHz.

Vypočítejte hodnotu g-faktoru pro 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