

**Дополнительная информация,
заклученная в спектрах ЭПР. Применение
метода ЭПР для исследования структуры
и динамики наноразмерных систем**

(Метод ЭПР спектроскопии: лекция 2)

Сверхтонкое взаимодействие (СТВ, HFC) и сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР

При условии $B \gg B_{loc}$: $W_{eff} = g\beta VM_s + W_{HFC}$

1. Диполь-дипольное СТВ (анизотропное, классическое)

$$W_{HFC} = W_{dip} \approx \frac{\mu_{ez} \mu_{Nz} (1 - 3 \cos^2 \alpha)}{r^3} = \mu_{ez} B_{loc}$$

- z – направление внешнего магнитного поля
- μ_{ez}, μ_{Nz} – проекции магнитных дипольных моментов электрона и ядра на ось z
- α - угол между линией, соединяющей диполи, и осью z
- r – расстояние между диполями

$$|B_{loc}|_{max} = 2\mu_{Nz}/r^3$$

Для p -электронных радикалов (типа $R_1R_2\dot{C}H$):

$$r \sim 0.1 \text{ нм} \rightarrow |B_{loc}|_{max} \sim 1 \text{ мТл}$$

Ограничения диполь-дипольного СТВ

- «Короткодействующий» характер (порядка длины связи):

$$V_{loc} \sim r^{-3} (< 0.2 \text{ мТл при } r > 0.2 \text{ нм})$$

- ! эксперимент: значительные СТВ с β -протонами

- “Усреднение по сфере”:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \alpha d\alpha d\varphi} = 1/3$$

- $V_{loc} = 0$ для s-электронных систем

- ! эксперимент: $V_{loc} \sim 25 \text{ мТл}$ для атома H

- динамическое усреднение диполь-дипольного СТВ при «быстром» хаотическом вращении ($\nu > 10^{10} \text{ Гц}$)

- ! эксперимент: большие СТВ в маловязких жидкостях

СТВ по механизму Ферми: «электрон на ядре»

2. Ферми-взаимодействие (изотропное, контактное)

$$W_{HFC} = W_{iso} \approx -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_{ez} \mu_{Nz}$$

- $\psi(0)$ – значение волновой функции электрона в точке ядра*

Атом водорода: $\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \longrightarrow |\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi r_0^3}$

$$r_0 = 0.0529 \text{ нм}$$

$$\mu_{Nz} = g_N \beta_N M_I \qquad \mu_{ez} = -g \beta M_S$$

$$W_{eff} = g \beta M_S - \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_{ez} \mu_{Nz} = g \beta M_S + \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 g \beta g_N \beta_N M_S M_I$$

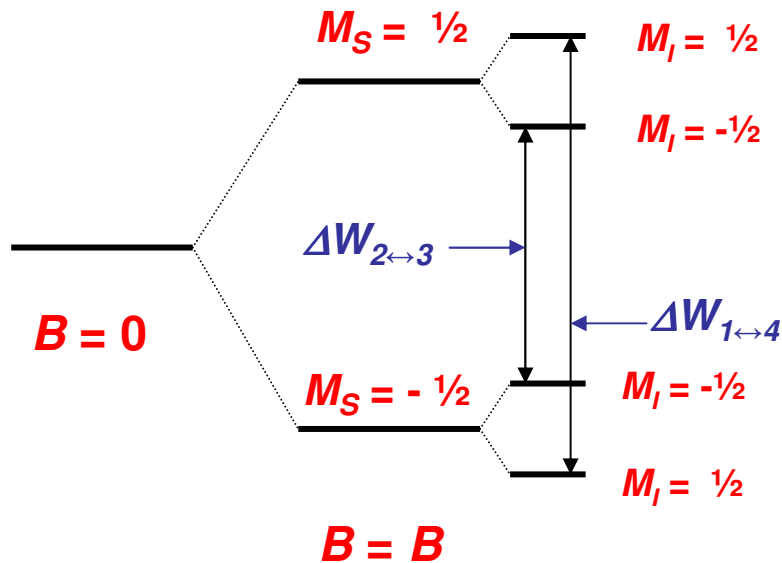
$$hA_0 = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 g \beta g_N \beta_N \qquad A_0 - \text{константа изотропного СТВ (Гц)}$$

*для «чистых» p-электронных состояний: $\psi(0) = 0$

Энергетические уровни и переходы для системы с одним ядром с $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле

$$W_{\text{eff}} \approx g\beta B M_S + hA_0 M_S M_I$$

$$S = 1/2, I = 1/2 \rightarrow M_S = \pm 1/2, M_I = \pm 1/2$$



$M_S = -1/2, M_I = 1/2$	$W_{\text{eff}}^{(1)} = -1/2 g\beta B - 1/4 hA_0$
$M_S = -1/2, M_I = -1/2$	$W_{\text{eff}}^{(2)} = -1/2 g\beta B + 1/4 hA_0$
$M_S = 1/2, M_I = -1/2$	$W_{\text{eff}}^{(3)} = 1/2 g\beta B - 1/4 hA_0$
$M_S = 1/2, M_I = 1/2$	$W_{\text{eff}}^{(4)} = 1/2 g\beta B + 1/4 hA_0$

Правила отбора:

$$\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_I = 0$$

Разрешенные переходы:

$$1 \leftrightarrow 4 (M_I = 1/2): \Delta W_{1 \leftrightarrow 4} = g\beta B + 1/2 hA_0$$

$$2 \leftrightarrow 3 (M_I = -1/2): \Delta W_{2 \leftrightarrow 3} = g\beta B - 1/2 hA_0$$

Сверхтонкое расщепление (СТР) при сканировании магнитного поля: спектр ЭПР атомов водорода

ЭПР эксперимент при $\nu = \nu_r = \text{const}^*$:

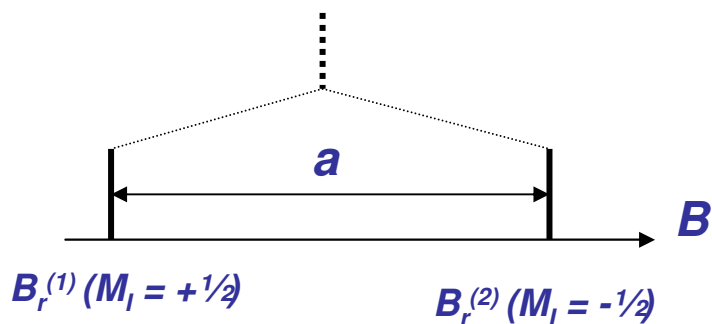
переходы при сканировании B

$$M_I = +1/2 : h\nu_r \approx g\beta B_r^{(1)} + 1/2 hA_0$$

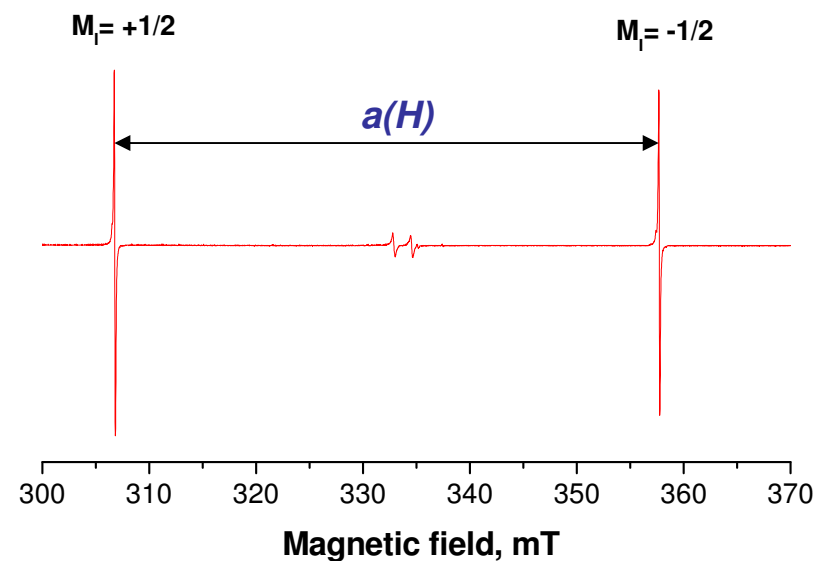
$$M_I = -1/2 : h\nu_r \approx g\beta B_r^{(2)} - 1/2 hA_0$$

$$B_r^{(2)} - B_r^{(1)} = hA_0/g\beta = a$$

a – константа сверхтонкого расщепления (мТл; 1 мТл = 10 Гс)



* При условии $B \gg hA_0$



Спектр ЭПР атомов H
в матрице твердого ^{136}Xe при 16 К

$$A_0(H) = 1420 \text{ MHz}; a(H) \approx 51 \text{ мТл}$$

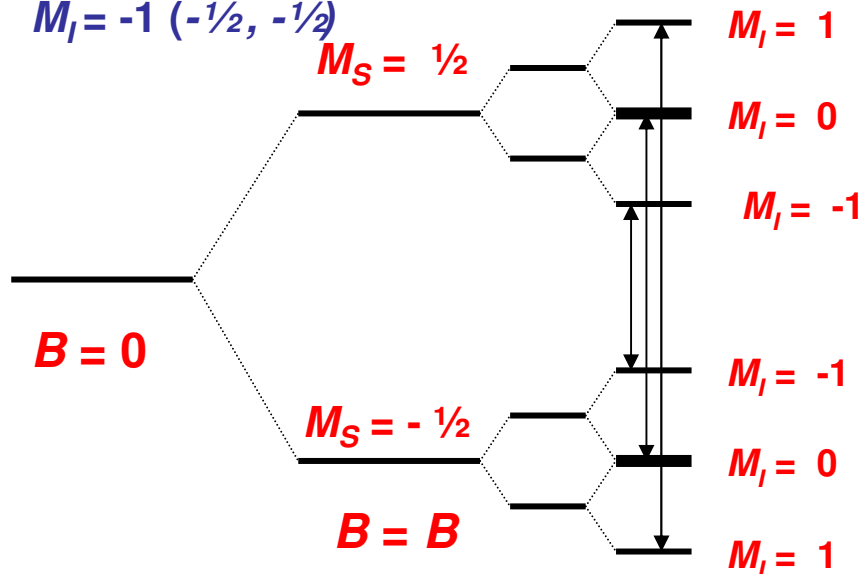
Схема уровней энергии и СТР для системы с двумя эквивалентными ядрами с $I = 1/2$

$n = 2$

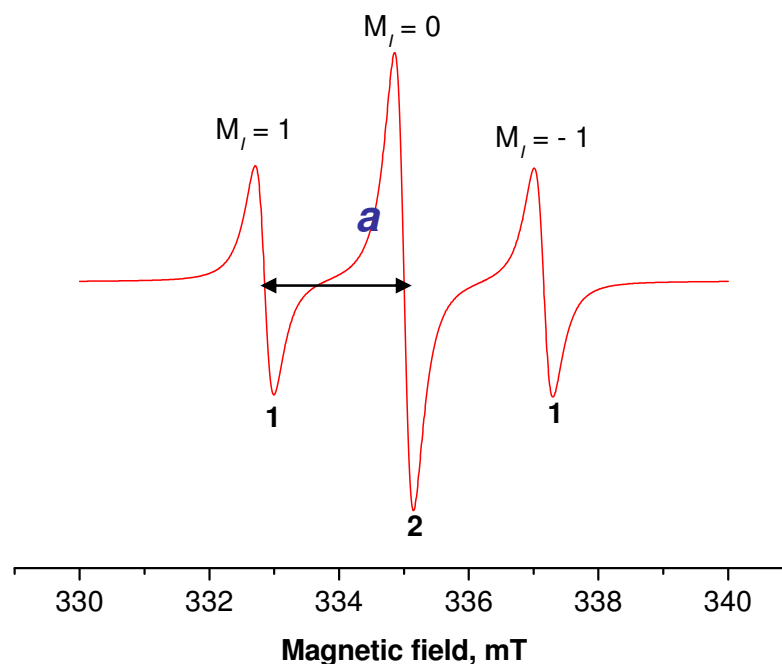
$M_I = 1$ ($+1/2, +1/2$)

$M_I = 0$ ($+1/2, -1/2; -1/2, +1/2$)

$M_I = -1$ ($-1/2, -1/2$)



Состояние с $M_I = 0$ дважды вырождено;
интенсивность соответствующей линии
в два раза выше



Спектр ЭПР радикалов типа $XCH_2\cdot$ ($a = 2.1$ мТл)

Общий случай для парамагнитных частиц, содержащих магнитные ядра с $I = 1/2$

Число линий для n эквивалентных ядер с $I = 1/2$: $N = n + 1$

Биномиальное распределение интенсивностей:

коэффициенты разложения $(1 + x)^n$

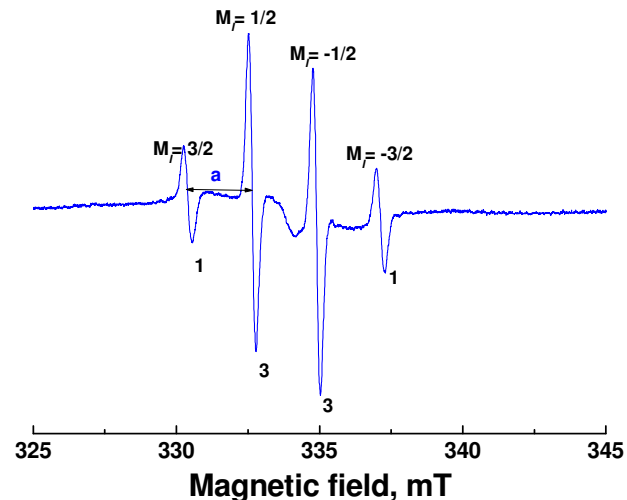
N

0		1						
1		1	1					
2		1	2	1				
3		1	3	3	1			
4		1	4	6	4	1		
5		1	5	10	10	5	1	
6		1	6	15	20	15	6	1

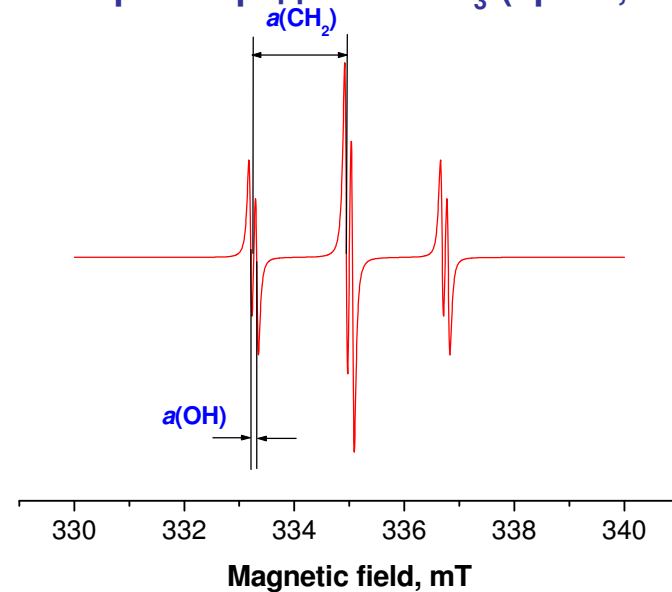
Треугольник Паскаля

Общий случай (m различных групп по n_i протонов):

$$N = \prod_{i=1}^m (n_i + 1)$$



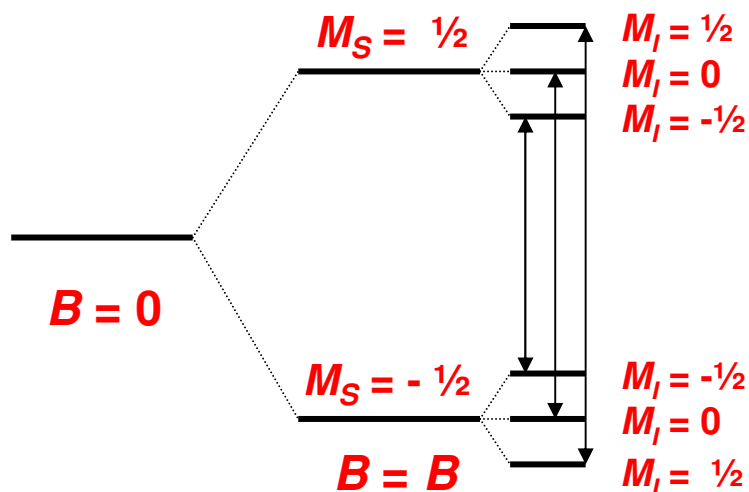
Спектр ЭПР радикала $\text{CH}_3\cdot$ (аргон, 16 K)



Спектр ЭПР радикала CH_2OH (simulation)

Сверхтонкая структура спектров ЭПР при $I > 1/2$

Энергетические уровни и переходы для системы с одним ядром с $I = 1$ ($M_I = 0, \pm 1$). Все состояния не вырождены



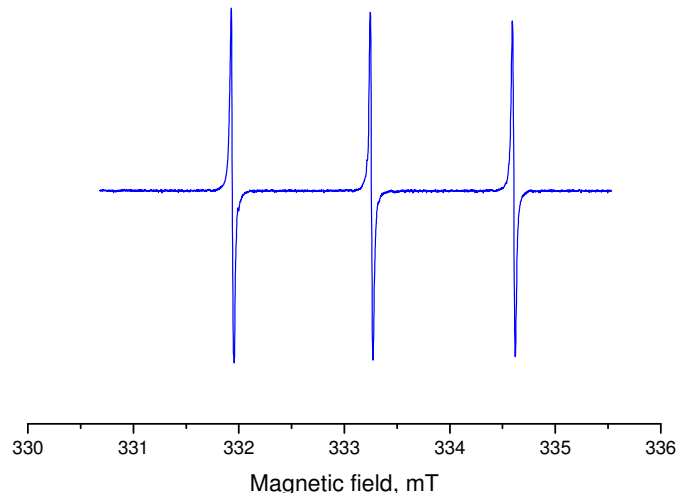
Обобщения:

Одно ядро со спином I : $N = 2I + 1$

n экв. ядер со спином I : $N = 2nI + 1$

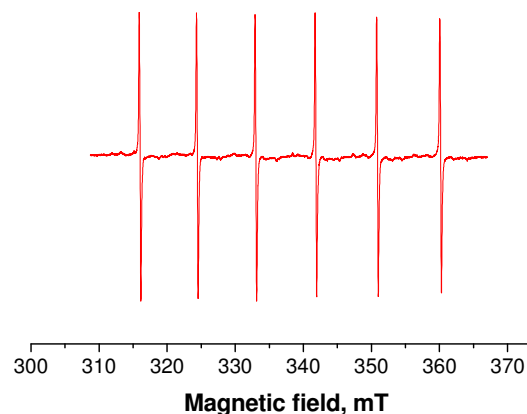
Наиболее общий случай: $N = \prod_{i=1}^m (2n_i I_i + 1)$

Соль Фреми, $c=10^{-3}$ М, в H_2O/Na_2CO_3 , pH=10



Спектр ЭПР раствора $K_2(SO_3)_2NO\cdot$ (СТР на ядре ^{14}N с $I = 1$)

Mn^{2+}/MgO

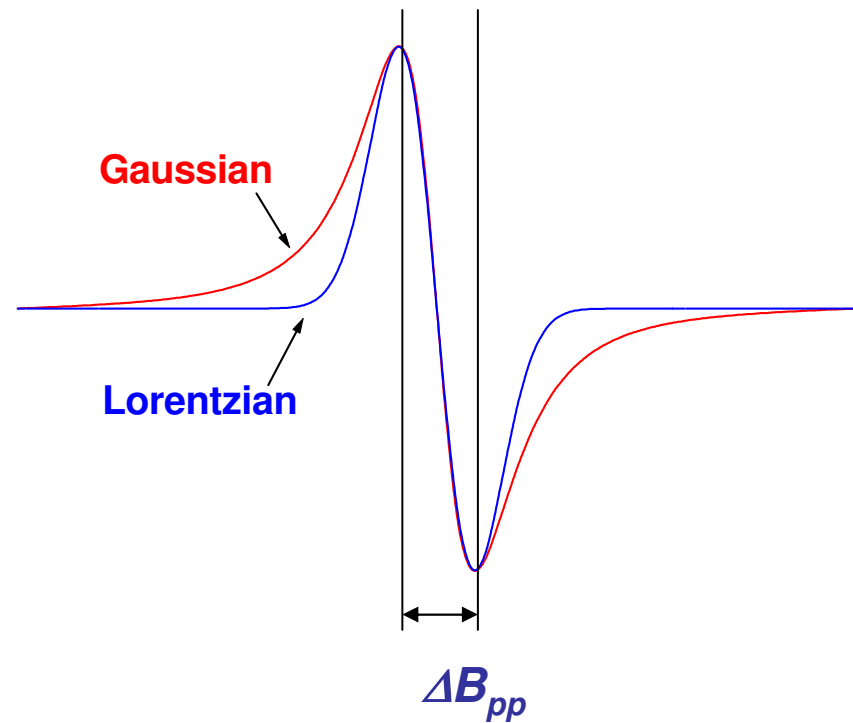


СТР на ядре ^{55}Mn ($I = 5/2$)

Ширина и форма линии сигналов ЭПР

Фундаментальные причины уширения линий:

1. Разброс локальных значений B для разных радикалов ансамбля – **неоднородное уширение** (гауссова форма линии)
2. Релаксационные явления – **однородное уширение** (лоренцева форма линии)



Неоднородное уширение

Возможные причины неоднородного уширения:

- неразрешенная СТС
- анизотропные взаимодействия в макроскопически неупорядоченных жестких системах (стекла, поликристаллы)
- инструментальные эффекты (неоднородность B)

Неразрешенная СТС в сопряженных системах:

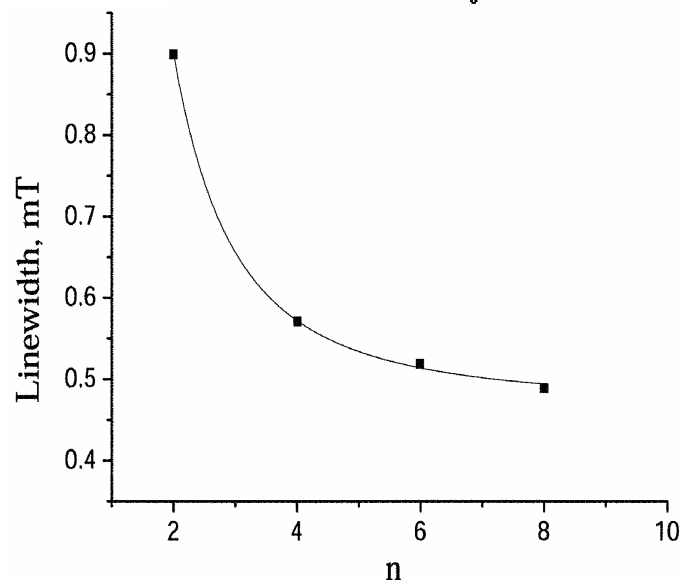
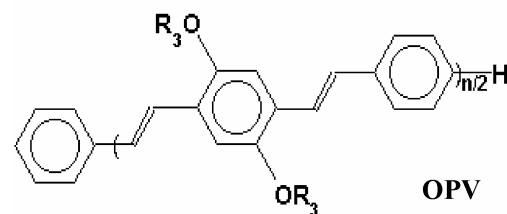
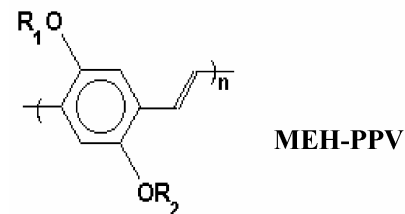
$$\Delta B_e = [\Delta B_0^2 + A^2/(k-1)]^{1/2}$$

ΔB_e – ширина огибающей

ΔB_0 – ширина индивидуальной компоненты СТС

A – сумма констант СТР

k – число протонов (для случая эквивалентных ядер)



Влияние длины цепи сопряжения на наблюдаемую ширину огибающей в спектрах ЭПР катион-радикалов пара-фениленвиниленов

Однородное уширение: спин-решеточная и спин-спиновая релаксация

- Принцип неопределенности – фундаментальная основа релаксационной ширины линии

- $\Delta W \Delta t \geq h/2\pi$

$\Delta W = h\Delta\nu$ - энергетическая ширина линии (неопределенность энергии перехода)

Δt – время жизни состояния

$$\Delta B_{\min} \approx \frac{h}{4\pi g \beta_e T_1} \xrightarrow{\text{обобщение}} \Delta B_{\min} \approx \frac{h}{2\pi g \beta_e} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \right)$$

T_1 – время спин-решеточной релаксации (обмен энергией между спиновой системой и средой – «решеткой») $T_1 = f(\lambda_{SO}, T)$

При $T_1 \sim 10^{-9}\text{с}$ $\rightarrow \Delta B_{\min} \sim 6 \text{ мТ}$ (типично для парамагнитных ионов)

T_2 – время спин-спиновой релаксации (обменное взаимодействие между спинами) $T_2 = f(C_{loc}, D)$

Динамические (кинетические) эффекты в спектрах ЭПР

Причины динамических эффектов:

1. Спиновый обмен между одинаковыми частицами

$$\Delta B \sim \Delta B_0 + KC$$

(случай «медленного» обмена)

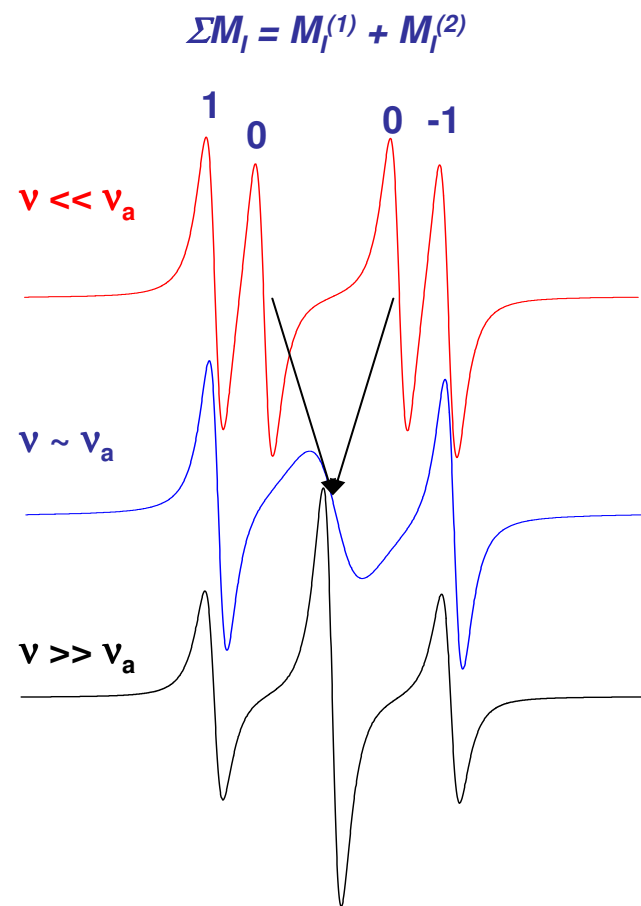
2. Перенос электрона (перезарядка, ВЭО):



3. Протонный обмен и другие обратимые химические реакции
4. Затрудненное внутреннее вращение (конформационные переходы) →

альтернирование ширины линий
(модуляция констант СТВ в противофазе)

5. Анизотропное вращение в вязких средах



Влияние частоты внутреннего вращение на спектр ЭПР радикала типа $R\cdot C(X)-CH_2-R_2$

$$\nu_a \sim 2.8 \cdot 10^6 |a_1 - a_2| \text{ (Гц)}$$

Спиновые зонды и спиновые метки

Спиновый зонд – стабильная парамагнитная частица, параметры спектра ЭПР которой чувствительны к микроструктуре и локальной динамике среды

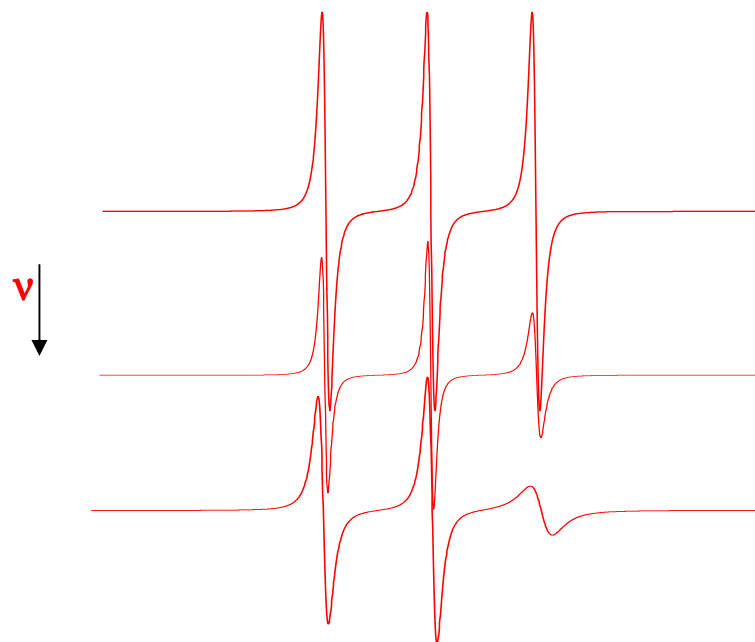
Спиновая метка – химически связанный парамагнитный фрагмент с аналогичными функциями («репортерная группа»)

Нитроксильные радикалы $R_1-N(O\cdot)-R_2$
($d \sim 1$ нм)

Парамагнитные ионы Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}

Области применения:

- исследования микроструктуры (адсорбаты, нанопористые материалы, интеркаляты, стекла)
- динамика полимерных систем,
- **биология и медицина**



Влияние частоты вращения на спектр нитроксильного зонда (область «быстрого» вращения, симуляция)

$$\tau = K \Delta B_{(+1)_-} [(I_{(+1)}/I_{(-1)} - 1)^{1/2}] \cdot 10^{-10} \text{ с}; \nu = \tau^{-1} \\ \text{при } \tau = 5 \cdot 10^{-11} - 10^{-9} \text{ с}$$

В области «медленного» вращения
 $\tau = 10^{-9} - 10^{-7} \text{ с}$

– зависит от модели

Локальное распределение парамагнитных частиц. Радикальные пары

Электрон-электронное диполь-дипольное взаимодействие
($B \gg B_{loc}$)

$$W_{dip} \approx \frac{\mu_{ez}^{(1)} \mu_{ez}^{(2)} (1 - 3 \cos^2 \alpha)}{r^3} = \mu_{ez}^{(1)} B_{loc}$$

$$|D_{||}| = |B_{loc}|_{max} \approx 2g\beta/r^3 = 5.56/r^3$$

$$|D_{\perp}| = 2.78/r^3$$

(B – в мТл, r – в нм)

1. Случай коррелированных «близких» радикальных пар ($r = 0.3 - 1$ нм): наблюдается диполь-дипольное расщепление
2. Случай $C_{loc} \gg C_{av}$ (например, «наведенные» наноструктуры в облученных веществах – трековые эффекты): $\Delta B \sim g\beta/r_{loc}^3$

Парамагнитный (спиновый) резонанс на электронах проводимости в металлах

- **Conduction electron spin resonance (CESR, CEPR, СРЭП, ПРЭП)**
- **Особенности:**
- 1) Искажение формы линии за счет **скин-эффекта** (быстрая диффузия электронов в скин-слое, вклад дисперсии) – асимметричная дайсонова линия. При $\mu \approx 1$:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma}}$$

δ - толщина скин-слоя; c – скорость света; $\omega = 2\pi\nu$; σ - удельная проводимость
При $\nu \sim 10$ ГГц (ЭПР в X-диапазоне) $\rightarrow \delta \sim 0.5 - 1$ мкм

Размерный эффект: переход от дайсоновой к лоренцевой форме линии в тонких слоях при $d < 4\delta$

- 2) Отсутствие заметной зависимости I от T (**парамагнетизм Паули, в отличие от парамагнетизма Кюри $I \sim 1/T$ в диэлектриках**)

Ограничения: **малые величины T_1** \rightarrow очень большая релаксационная ширина $\Delta B \sim 1/T_1$ вследствие очень сильного спин-орбитального взаимодействия для большинства металлов ($\lambda_{SO} \sim Z^4$)

CESR экспериментально наблюдался, в основном, для легких щелочных металлов (Li, Na)

Квантовые размерные эффекты: ЭПР металлических наночастиц

Теория Кавабата (А. Kawabata, 1970)

«Дискретизация» электронных
уровней в наночастицах металлов (в
ЭПР эффект проявляется при $\delta E > \Delta W$
 $= h\nu_e = g\beta B$)

δE – среднее расстояние между
энергетическими уровнями

ΔW – зеемановская энергия

ν_e – частота СВЧ в эксперименте
по ЭПР

Смысл: «замораживание» спин-
решеточной релаксации →
уменьшение ΔB

$$\Delta B_{pp} \approx \frac{V_F (\Delta g)^2 h \nu_e}{d (\delta E) \gamma_e}$$

$$\delta E = \frac{4E_F}{3N} = \frac{2m_e V_F^2}{3nv} = \frac{4m_e V_F^2 A}{\pi N_A \rho d^3}$$

$$\Delta B_{pp} \approx \frac{\pi h \nu_e N_A \rho (\Delta g)^2}{4V_F m_e \gamma_e A} d^2$$

E_F, V_F – энергия Ферми и скорость
Ферми электронов в металле

v, d – объем и диаметр
сферической наночастицы

m_e, γ_e – масса и гироманнитное
отношение для электрона

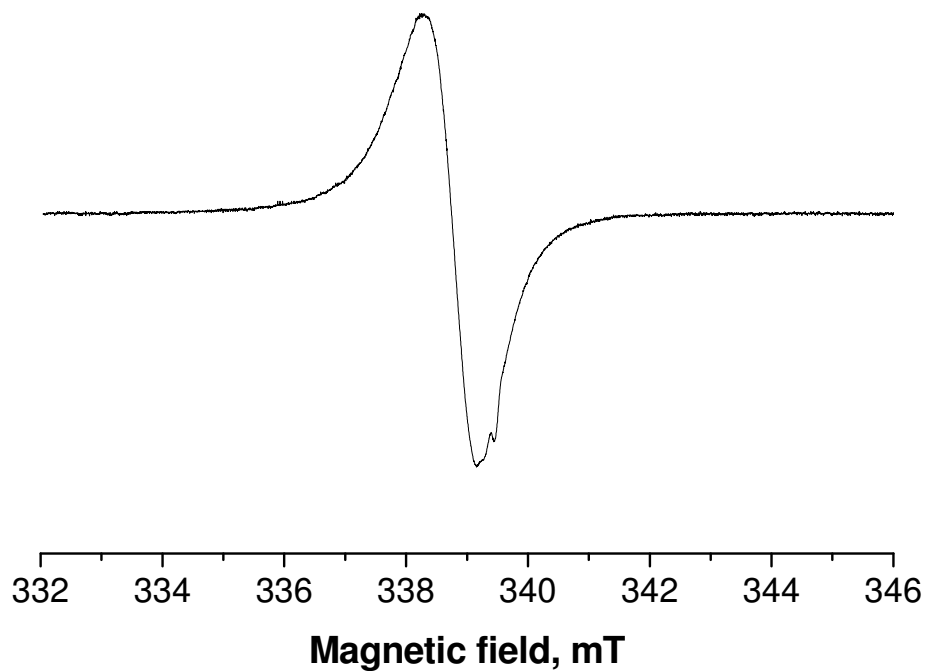
A, ρ – атомная масса и плотность
металла

$\Delta g = g(\text{bulk metal}) - g_e$

N_A – число Авогадро

ЭПР спектры металлических наночастиц: пример

ESR spectrum of Pd nanoparticles with $d \sim 1.5$ nm



$\Delta B \sim d^2$ (доступный диапазон **0.5 – 3 нм**)

Форма линии близка к лоренцевой (узкое распределение по размерам)

Возможности спектроскопии ЭПР (summary)

- Чувствительность: от 10^{11} спин/образец для жидкой фазы, 10^{12} – для твердой (от 10^{-8} M)
- Возможность **определения абсолютной концентрации**
- Информативность:
 - **g-фактор (g-тензор)** → электронная структура, спин-орбитальное взаимодействие, эффекты кристаллических полей для ионов
 - **Константы СТВ (тензор СТВ)** – химическая структура, конформация (двугранные углы с высокой точностью)
 - **Диполь-дипольное расщепление (электронное)** – точное определение расстояния в специальных случаях
 - **Ширина линии** – пространственное распределение, внутренняя динамика, диффузия; размерные эффекты для наночастиц металлов
 - **Эффекты насыщения (зависимость от мощности СВЧ)** – взаимодействие с решеткой, локальные концентрации