

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A	— тензор сверхтонкого взаимодействия; обозначение невырожденного состояния; площадь под кривой поглощения спектра ЭПР
$A_{\perp(\parallel)}$	— главные значения аксиально-симметричного тензора сверхтонкого взаимодействия
a	— константа изотропного сверхтонкого взаимодействия; обозначение орбитально невырожденного состояния
B	— индукция внешнего магнитного поля
B_0	— резонансное значение индукции внешнего магнитного поля ($B_0 = h\nu_0/g\beta$)
$B_{\perp(\parallel)}$	— компонента вектора магнитной индукции магнитного поля перпендикулярная (параллельная) оси симметрии
$\Delta B_{\text{макс}}$	— расстояние между точками максимального наклона первой производной линии поглощения
$\Delta B_{1/2}$	— половина ширины линии поглощения на половине высоты
b	— абсолютное значение перпендикулярной компоненты аксиально симметричного тензора сверхтонкого взаимодействия
c	— скорость света
D	— энергия диполь-дипольного взаимодействия; параметр расщепления в нулевом поле, $D' = D/g\beta$; обозначение терма состояния с суммарным орбитальным моментом при $L = 2$
$D_{\perp(\parallel)}$	— главные значения аксиально-симметричного тензора диполь-дипольного взаимодействия
E	— параметр расщепления в нулевом поле, $E' = E/g\beta$; обозначение двукратно вырожденного состояния
E_{ij}	— энергия электронного уровня ij
ΔE	— энергия электронного перехода

e	— заряд электрона; обозначение двукратно вырожденного орбитального уровня
F	— обозначение терма состояния с суммарным орбитальным моментом при $L = 3$
G	— относительное усиление сигнала
$g (\equiv g_e)$	— g -фактор электрона
g_N	— g -фактор ядра
$g_{\text{изо}}$	— изотропный g -фактор
g_{ij}	— ij -компонента g -тензора
$g_{\perp(\parallel)}$	— главные значения аксиально-симметричного g -тензора
g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}	— диагональные компоненты g -тензора
$H_{\text{вн}}$	— напряженность внешнего магнитного поля
$H_{\text{ст}}$	— напряженность магнитного поля от ядра, обладающего магнитным моментом, действующее на электрон
$H_{\text{эфф}}$	— напряженность эффективного магнитного поля, действующее на электрон
h	— постоянная Планка
I	— спин ядра; полный ядерный спин радикала
I_z	— z -компонента ядерного спина
J	— момент количества движения; обменный интеграл
j	— квантовое число момента количества движения
k	— константа Больцмана
L	— суммарный электронный орбитальный момент количества движения
l	— орбитальное квантовое число для электрона; орбитальный угловой момент электрона
$l_{\text{пр}}$	— амплитуда сигнала «промежуточного» эталона
M	— масса протона; амплитуда высокочастотной модуляции
m	— масса электрона
m_I	— проекция ядерного спина
m_S	— проекция электронного спина
N	— число парамагнитных центров
n	— заселенность электронного уровня
r	— расстояние (между электроном и ядром или между электронами)
S	— полный электронный спин; суммарный спиновый угловой момент; обозначение терма состояния с суммарным орбитальным моментом при $L = 0$
s	— спиновый угловой момент электрона (спин электрона); проекция магнитного момента электрона

T	— температура системы по абсолютной шкале; обозначение трехкратно вырожденного орбитального состояния
t	— обозначение трехкратно вырожденного орбитального уровня
x, y, z	— оси системы координат
Y	— амплитуда кривой поглощения
$Y'_{\text{макс}}$	— половина амплитуды первой производной кривой поглощения
Z	— заряд ядра
α	— угол; спин с проекцией $+1/2$
β	— магнетон Бора; спин с проекцией $-1/2$
β_N	— ядерный магнетон
Δ	— расщепление между уровнями энергии d -электронов в поле лигандов октаэдрической симметрии
δ	— расщепление между уровнями энергии d -электронов, связанное с тетрагональным искажением октаэдрической симметрии поля лигандов; интервал сканирования
λ	— константа спин-орбитального взаимодействия; коэффициент смешивания состояний
μ ($\equiv \mu_S$)	— спиновый магнитный момент электрона
μ_L	— орбитальный магнитный момент электрона
μ_N	— магнитный момент ядра
ν	— частота радиочастотного поля ($\nu_0 = g\beta B_0/h$)
θ	— угол
τ	— время жизни
ω	— угловая частота
ω_S	— частота триплет-синглетного перехода
ω_T	— частота триплет-триплетного перехода
ξ	— константа спин-орбитального взаимодействия
$ \psi_0 ^2$	— спиновая плотность неспаренного электрона в точке ядра
ζ	— угол между направлениями квантования ядерного спина

ВВЕДЕНИЕ

Значительный объем информации о структуре стабильных молекул и неустойчивых интермедиатов исследователи получают при изучении резонансных переходов между различными энергетическими состояниями этих частиц при поглощении энергии внешнего излучения. Диапазон энергии кванта излучений, используемых для получения спектров поглощения разными методами, может изменяться в интервале более десяти порядков величины: от $\sim 10^5$ эВ для γ -излучения до $\sim 10^{-6}$ эВ при использовании радиоизлучения ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 2,418 \cdot 10^8 \text{ МГц}$). Уровни энергетических состояний частиц могут быть как собственными, так и появляющимися в них в результате использования внешних воздействий, например, при помещении системы во внешнее поле, т.е. уровни отражают как внутренние взаимодействия в частицах, так и их взаимодействия с внешней средой.

Открытие Е.К. Завойским в 1944 г. явления резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными солями (хлоридом марганца, сульфатом меди и т.п.) в постоянном магнитном поле при строго определенных отношениях индукции постоянного магнитного поля к частоте электромагнитного излучения послужило основой метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот метод является в настоящее время одним из самых распространенных, поскольку дает возможность выяснения структуры и химических свойств парамагнитных частиц, принимающих участие в различных процессах.

Метод ЭПР (в англоязычной литературе используется аббревиатура ESR, electron spin resonance, или EPR, electron paramagnetic resonance) используется при исследовании систем, содержащих частицы, электронные оболочки которых обладают магнитными моментами. Даже краткое перечисление объектов исследования методом ЭПР свидетельствует о возможности его широкого использования. Такими объектами могут быть радикалы и ион-радикалы (частицы, обладающие одним неспаренным электроном), бирадикалы и молекулы в триплетном состоянии (частицы, содержащие два взаимодействующих между собой неспаренных электрона), полирадикалы и ионы элементов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - и $5f$ -групп, которые могут иметь в своем составе несколько взаимодействующих между собой неспаренных электронов. Парамагнетизм обнаруживают также системы, содержащие дефекты в твердых телах с избыточной или недостаточной электронной плотностью.

1. МАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНА И ЯДЕР

1.1. Магнитный момент и момент количества движения

Несмотря на то, что, по мнению Р.Фейнмана «с точки зрения классической механики честным путем понять магнитные эффекты невозможно, поскольку эти эффекты — явления целиком квантовомеханические», использование классических представлений в определенной их части для понимания сути явления является полезным.

С точки зрения классической механики при движении электрона по круговой орбите вокруг ядра под действием кулоновских сил между магнитным моментом μ_L электрона на орбите — величина μ_L равна произведению тока I положительного заряда на площадь:

$$\mu_L = I\pi r^2 = [ev/2\pi r] \cdot \pi r^2 = evr/2,$$

и орбитальным моментом количества движения L ($L = mvr$) существует соотношение:

$$\mu_L = \frac{eL}{2m}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{\mu_L}{L} = \frac{e}{2m},$$

где e и m — абсолютные величины заряда и массы покоя электрона, а v — скорость движения электрона по орбите радиуса r . Для электрона, заряд которого отрицателен, векторы магнитного момента и момента количества движения направлены в противоположные стороны по одной прямой перпендикулярно плоскости орбиты (рис. 3.1). По классическим представлениям, электрон совершает еще и вращение вокруг собственной оси, результатом чего являются возникающие спиновый магнитный момент μ_S и спиновый момент количества движения S , причем $\mu_S/S = e/m$.

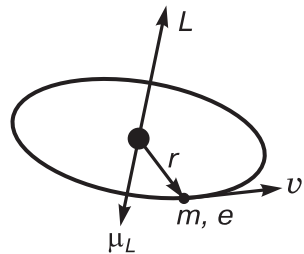


Рис. 3.1. Магнитный момент μ_L и момент количества движения L при вращении электрона по круговой орбите

Таким образом, для чисто орбитального движения электрона отношение магнитного момента к моменту количества движения, магнитомеханическое отношение, в единицах $e/2m$ равно единице, а для чисто спинового движения — двум.

Используя аналогию с классической теорией, в которой энергия магнитного момента μ в поле с величиной магнитной индукции B равна скалярному произведению $\mu \cdot B = \mu B \cos\theta$, где

θ — угол между моментом и направлением индукции магнитного поля, в квантовой механике магнитный момент можно определить как коэффициент пропорциональности, связывающий энергию системы в магнитном поле с величиной индукции этого поля.

В классической механике данному моменту количества движения отвечает бесконечное число возможных состояний с одной и той же энергией. В квантовой механике число состояний, в которых может находиться такая система, ограничено и они заданы величиной компоненты момента количества движения в некотором выбранном направлении для системы (для определенности выбирается направление, совпадающее с направлением индукции B магнитного поля, ось z). Таким образом, классический объект с моментом количества движения J в качестве z -компоненты может иметь любую величину между $-J$ и $+J$. В квантовой механике система с заданной энергией имеет характерное число j , которое может быть названо квантовым числом момента количества движения или спином, такое, что z -компонента момента количества движения принимает только одно из значений:

$$\frac{j\hbar}{2\pi}; \quad \frac{(j-1)\hbar}{2\pi}; \quad \dots \quad -\frac{(j-1)\hbar}{2\pi}; \quad -\frac{j\hbar}{2\pi},$$

где \hbar — постоянная Планка. Значение j может быть только целым или полуцелым ($2j$ должно быть целым числом), а число возможных состояний с одной и той же энергией для данного спина j будет равным $(2j + 1)$ и каждое из них столь же вероятно, как и любое другое.

В методе ЭПР при получении информации о структуре и электронном строении парамагнитных частиц лежит то обстоятельство, что электроны и некоторые ядра обладают магнитными моментами (табл. 3.1) и их поведение подчиняется законам квантовой механики. Электрон обладает спиновым магнитным моментом $\mu_S = g\beta S$, где $\beta = eh/4\pi mc = 9,2731 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл — атомная единица магнитного момента или магнетон Бора ($e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл и $m = 9,109558 \cdot 10^{-31}$ кг — заряд и масса электрона; $\hbar = 6,626196 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка; $c = 2,997925 \cdot 10^8$ м/с — скорость света), $g \approx 2$ — отношение спинового магнитного момента к механическому в единицах $e/2m$, $S = 1/2$ — квантовое спиновое число или спин электрона.

Протон, обладающий положительным зарядом, тоже имеет спиновый магнитный момент, только величина отношения магнитного момента к моменту количества движения для каждой из этих частиц будет такой, как можно было ожидать для протона, движущегося по круговой орбите вокруг электрона (начало систе-

мы координат перенесено с ядра на электрон), с соответствующей заменой величины и знака заряда и массы движущейся частицы. Спиновый магнитный момент есть и у электрически нейтральной частицы — нейтрона, для которого предполагается пространственное разделение в пределах частицы электрических зарядов разного знака, но одинаковой величины. Измерения показали, что магнитные моменты протона и нейтрона равны $2,792782 \beta_N$ и $-1,913148 \beta_N$ соответственно, где ядерный магнетон:

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi Mc} = 5,05095 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Тл},$$

$$M = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг} — \text{масса протона};$$

отметим, что $\beta_N/\beta = m/M = 0,5446 \cdot 10^{-3}$.

Состоящие из протонов и нейтронов ядра химических элементов также могут обладать магнитными моментами. Величина магнитного момента ядра равна $\mu_N = g_N \beta_N I$, где g_N — магнитомеханическое отношение для ядра, I — квантовое число результирующего спина ядра (спин ядра). Ядра с четным числом протонов (четные Z) и четным массовым числом ядра изотопа обладают нулевым спином, ядра с нечетными массовыми числами ядер имеют полуцелый спин, ядра с нечетными Z и четными массовыми числами ядер имеют целый спин.

Магнитные характеристики для большинства устойчивых изотопов химических элементов приведены в табл. 3.1. Значения $g_N \beta_N / g\beta$ в таблице есть величины, пропорциональные отношению магнитных моментов соответствующих ядер к магнитному моменту электрона; коэффициент пропорциональности равен $2I$.

1.2. Взаимодействие частиц, обладающих магнитным моментом, с постоянным магнитным полем

В отсутствие внешнего магнитного поля собственные магнитные моменты частиц ориентированы в пространстве случайным образом и средняя энергия E_0 частиц определяется только температурой системы. Во внешнем магнитном поле с величиной магнитной индукции B гаусс (или в магнитном поле с напряженностью H эрстед¹), благодаря взаимодействию магнитных

¹ Эрстед (Э) — напряженность такого магнитного поля, магнитная индукция которого в среде с магнитной проницаемостью χ , заполняющей пространство поля, равна χ гаусс (Гс): $H = B/\chi$. Напряженность магнитного поля — величина, не зависящая от среды и численно равная магнитной индукции в вакууме или в воздухе (величина χ вакуума принята равной единице, значение χ воздуха отличается от единицы на $10^{-8}\%$).

Таблица 3.1
Природное содержание и магнитные характеристики стабильных изотопов

Z	Изотоп	Природное содержание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g\beta}$	Z	Изотоп	Природное содержание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g\beta}$
1	H^1 H^2	99,985 0,0148	1/2 1	$1,519278 \cdot 10^{-3}$ $2,332185 \cdot 10^{-4}$	2	He^3	0,00014	1/2	$1,157405 \cdot 10^{-3}$
3	Li^6 Li^7	7,5 92,5	1 3/2	$2,235937 \cdot 10^{-4}$ $5,904900 \cdot 10^{-4}$	4	Be^9	100	3/2	$2,135 \cdot 10^{-4}$
5	B^{10} B^{11}	19,8 80,2	3 3/2	$1,63256 \cdot 10^{-4}$ $4,875299 \cdot 10^{-4}$	6	C^{13}	1,11	1/2	$3,82104 \cdot 10^{-4}$
7	N^{14} N^{15}	99,63 0,366	1 1/2	$1,098208 \cdot 10^{-4}$ $1,540519 \cdot 10^{-4}$	8	O^{17}	0,038	5/2	$2,06040 \cdot 10^{-4}$
9	F^{19}	100	1/2	$1,430075 \cdot 10^{-3}$	10	Ne^{21}	0,27	3/2	$1,20003 \cdot 10^{-4}$
11	Na^{23}	100	3/2	$4,021146 \cdot 10^{-4}$	12	Mg^{25}	10,00	5/2	$9,3071 \cdot 10^{-5}$
13	Al^{27}	100	5/2	$3,961878 \cdot 10^{-4}$	14	Si^{29}	4,67	1/2	$3,0208 \cdot 10^{-4}$
15	P^{31}	100	1/2	$6,15579 \cdot 10^{-4}$	16	S^{33}	0,75	3/2	$1,1672 \cdot 10^{-4}$
17	Cl^{35} Cl^{37}	75,77 24,23	3/2 3/2	$1,490302 \cdot 10^{-4}$ $1,240519 \cdot 10^{-4}$	19	K^{39} K^{41}	93,26 6,73	3/2 3/2	$7,098816 \cdot 10^{-5}$ $3,896439 \cdot 10^{-5}$
20	Ca^{43}	0,135	7/2	$1,02383 \cdot 10^{-4}$	21	Sc^{45}	100	7/2	$3,69657 \cdot 10^{-4}$
22	Ti^{47} Ti^{49}	7,4 5,4	5/2 7/2	$8,5784 \cdot 10^{-5}$ $8,58081 \cdot 10^{-5}$	23	V^{50} V^{51}	0,250 99,750	6 7/2	$1,51390 \cdot 10^{-4}$ $3,99386 \cdot 10^{-4}$
24	Cr^{53}	9,50	3/2	$8,560 \cdot 10^{-5}$	25	Mn^{55}	100	5/2	$3,7587 \cdot 10^{-4}$
26	Fe^{57}	2,15	1/2	$4,912 \cdot 10^{-5}$	27	Co^{59}	100	7/2	$3,585 \cdot 10^{-4}$
28	Ni^{61}	1,13	3/2	$1,3600 \cdot 10^{-4}$	29	Cu^{63} Cu^{65}	69,2 30,8	3/2 3/2	$4,036 \cdot 10^{-4}$ $4,319 \cdot 10^{-4}$

Окончание табл. 3.1

Z	Изотоп	Природное со- держание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g \beta}$	Z	Изотоп	Природное со- держание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g \beta}$
30	Zn ⁶⁷	4,10	5/2	$9,52830 \cdot 10^{-5}$	31	Ga ⁶⁹ Ga ⁷¹	60,1 39,9	3/2 3/2	$3,65667 \cdot 10^{-4}$ $4,64616 \cdot 10^{-4}$
32	Ge ⁷³	7,8	9/2	$5,315787 \cdot 10^{-5}$	33	As ⁷⁵	100	3/2	$2,61019 \cdot 10^{-4}$
34	Se ⁷⁷	7,61	1/2	$2,9084 \cdot 10^{-4}$	35	Br ⁷⁹ Br ⁸¹	50,69 49,31	3/2 3/2	$3,819530 \cdot 10^{-4}$ $4,117201 \cdot 10^{-4}$
36	Kr ⁸³	11,5	9/2	$5,86704 \cdot 10^{-5}$	37	Rb ⁸⁵ Rb ⁸⁷	72,17 27,83	5/2 3/2	$1,47218 \cdot 10^{-4}$ $4,98912 \cdot 10^{-4}$
38	Sr ⁸⁷	7,0	9/2	$6,6070 \cdot 10^{-5}$	39	Y ⁸⁹	100	1/2	$7475398 \cdot 10^{-5}$
40	Zr ⁹¹	11,2	5/2	$1,41831 \cdot 10^{-4}$	41	Nb ⁹³	100	9/2	$3,7296 \cdot 10^{-4}$
42	Mo ⁹⁵ Mo ⁹⁷	15,9 9,6	5/2 5/2	$9,944 \cdot 10^{-5}$ $1,016 \cdot 10^{-4}$	44	Ru ⁹⁹ Ru ¹⁰¹	12,7 17,0	5/2 5/2	$6,77 \cdot 10^{-5}$ $7,59 \cdot 10^{-5}$
45	Rh ¹⁰³	100	1/2	$4,809 \cdot 10^{-5}$	46	Pd ¹⁰⁵	22,2	5/2	$6,96 \cdot 10^{-5}$
47	Ag ¹⁰⁷ Ag ¹⁰⁹	51,83 48,17	1/2 1/2	$6,18105 \cdot 10^{-5}$ $7,11927 \cdot 10^{-5}$	48	Cd ¹¹¹ Cd ¹¹³	12,8 12,2	1/2 1/2	$3,23791 \cdot 10^{-4}$ $3,3874 \cdot 10^{-4}$
49	In ¹¹³ In ¹¹⁵	4,3 95,7	9/2 9/2	$3,34184 \cdot 10^{-4}$ $3,34904 \cdot 10^{-4}$	50	Sn ¹¹⁵ Sn ¹¹⁷ Sn ¹¹⁹	0,38 7,75 8,6	1/2 1/2 1/2	$4,9984 \cdot 10^{-4}$ $5,44555 \cdot 10^{-4}$ $5,69709 \cdot 10^{-4}$
51	Sb ¹²¹ Sb ¹²³	57,3 42,7	5/2 7/2	$3,6597 \cdot 10^{-4}$ $1,9822 \cdot 10^{-4}$	52	Te ¹²³ Te ¹²⁵	0,89 7,0	1/2 1/2	$4,0081 \cdot 10^{-4}$ $4,8323 \cdot 10^{-4}$
53	I ¹²⁷	100	5/2	$3,06076 \cdot 10^{-4}$	54	Xe ¹²⁹ Xe ¹³¹	26,4 21,2	1/2 3/2	$4,23210 \cdot 10^{-4}$ $1,25455 \cdot 10^{-4}$

Z	Изотоп	Природное со- держание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g \beta}$	Z	Изотоп	Природное со- держание, %	I	$\frac{g_N \beta_N}{g \beta}$
55	Cs ¹³³	100	7/2	$2,006907 \cdot 10^{-4}$	56	Ba ¹³⁵ Ba ¹³⁷	6,59 11,2	3/2 3/2	$1,5200 \cdot 10^{-4}$ $1,7004 \cdot 10^{-4}$
57	La ¹³⁹	99,9110	7/2	$2,1629 \cdot 10^{-4}$	59	Pr ¹⁴¹	100	5/2	$4,4 \cdot 10^{-4}$
60	Nd ¹⁴³ Nd ¹⁴⁵	12,2 8,3	7/2 7/2	$8,367 \cdot 10^{-5}$ $5,17 \cdot 10^{-5}$	62	Sm ¹⁴⁹	13,9	7/2	$5,209 \cdot 10^{-5}$
63	Eu ¹⁵¹ Eu ¹⁵³	47,9 52,1	5/2 5/2	$3,778 \cdot 10^{-4}$ $1,668 \cdot 10^{-4}$	64	Gd ¹⁵⁵ Gd ¹⁵⁷	14,8 15,7	3/2 3/2	$4,686 \cdot 10^{-5}$ $6,128 \cdot 10^{-5}$
65	Tb ¹⁵⁹	100	3/2	$3,650 \cdot 10^{-4}$	66	Dy ¹⁶¹ Dy ¹⁶³	19,0 2,49	5/2 5/2	$5,14 \cdot 10^{-5}$ $7,24 \cdot 10^{-5}$
67	Ho ¹⁶⁵	100	7/2	$3,242 \cdot 10^{-4}$	68	Er ¹⁶⁷	22,9	7/2	$4,401 \cdot 10^{-5}$
69	Tm ¹⁶⁹	100	1/2	$1,27 \cdot 10^{-4}$	70	Yb ¹⁷¹ Yb ¹⁷³	14,4 16,2	1/2 5/2	$2,689 \cdot 10^{-4}$ $7,3969 \cdot 10^{-5}$
71	Lu ¹⁷⁵ Lu ¹⁷⁶	97,39 2,61	7/2 7	$1,7392 \cdot 10^{-4}$ $1,23 \cdot 10^{-4}$	72	Hf ¹⁷⁷ Hf ¹⁷⁹	18,6 13,7	7/2 9/2	$6,166 \cdot 10^{-5}$ $3,873 \cdot 10^{-5}$
73	Ta ¹⁸¹	99,9877	7/2	$1,8422 \cdot 10^{-4}$	74	W ¹⁸³	14,3	1/2	$6,407365 \cdot 10^{-5}$
75	Re ¹⁸⁵ Re ¹⁸⁷	37,40 62,60	5/2 5/2	$3,4674 \cdot 10^{-4}$ $3,5027 \cdot 10^{-4}$	76	Os ¹⁸⁷ Os ¹⁸⁹	1,6 16,1	1/2 3/2	$3,566 \cdot 10^{-5}$ $1,33 \cdot 10^{-4}$
77	Ir ¹⁹¹ Ir ¹⁹³	37,3 62,7	3/2 3/2	$2,64 \cdot 10^{-5}$ $2,91 \cdot 10^{-5}$	78	Pt ¹⁹⁵	33,8	1/2	$3,3156 \cdot 10^{-4}$
79	Au ¹⁹⁷	100	3/2	$2,66468 \cdot 10^{-5}$	80	Hg ¹⁹⁹ Hg ²⁰¹	16,8 13,2	1/2 3/2	$2,751961 \cdot 10^{-4}$ $1,01585 \cdot 10^{-4}$
81	Tl ²⁰³ Tl ²⁰⁵	29,5 70,5	1/2 1/2	$8,824909 \cdot 10^{-4}$ $8,9089 \cdot 10^{-4}$	82	Pb ²⁰⁷	22,1	1/2	$3,1954 \cdot 10^{-4}$
83	Bi ²⁰⁹	100	9/2	$2,55 \cdot 10^{-4}$					

моментов частиц с внешним магнитным полем и в соответствии с правилами квантования компонента вектора электронного спина m_s (или ядерного спина m_I) в заданном внешнем магнитном поле направлении может принимать только одно из значений дискретного набора чисел, не превышающих по абсолютной величине S (или I), и отличающихся друг от друга на единицу.

Проекция m_s вектора электронного спина на направление индукции магнитного поля может принимать значения $+1/2$, если спин ориентирован по направлению индукции (α -спин) и $-1/2$, если спин ориентирован против направления индукции поля (β -спин). Образовавшиеся два ансамбля электронов в магнитном поле с индукцией B будут иметь энергии, равные $\mu_z B = m_s g \beta B = (\pm 1/2) g \beta B$. Следовательно, расщепление между уровнями энергии ансамблей электронов зависит только от величины индукции магнитного поля и равно $\Delta E = g \beta B$ (рис. 3.2).

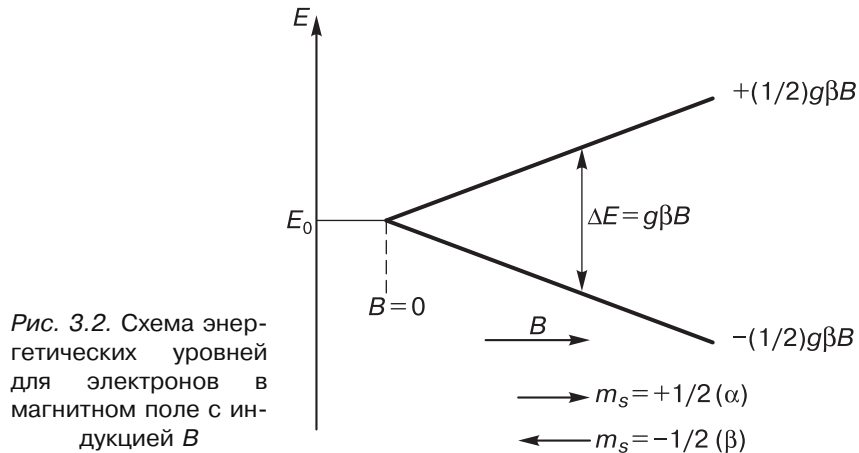


Рис. 3.2. Схема энергетических уровней для электронов в магнитном поле с индукцией B

Энергии ядерных уровней в магнитном поле с величиной индукции B могут быть определены аналогичным образом с учетом разных знаков электрических зарядов электрона и ядра: $-g_N \beta_N M_I B$, где M_I — компонента вектора спинового момента ядра в направлении индукции внешнего магнитного поля (в направлении z).

Распределение спинов электронов между двумя возможными состояниями определяется условием теплового равновесия в системе. Отношение заселенностей уровней двух ансамблей электронов задается законом Больцмана:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp\left(-\frac{g\beta B}{kT}\right),$$

где k — константа Больцмана и T — температура системы по абсолютной шкале. Следовательно, при тепловом равновесии существует небольшой избыток β -спинов (n_β) по сравнению с количеством спинов в состоянии α (n_α) и разница в заселенностях уровней увеличивается с ростом величины индукции магнитного поля и при понижении температуры системы.

1.3. Взаимодействие частиц, обладающих магнитным моментом, с переменным электромагнитным полем

Если на систему электронов в постоянном внешнем магнитном поле с индукцией B наложить переменное электромагнитное поле с энергией кванта $h\nu$, магнитная компонента которого находится в плоскости, перпендикулярной направлению B , то при выполнении условия резонанса ($h\nu = g\beta B$), в системе электронных спинов будут наблюдаться индуцированные переменным электромагнитным полем переходы между состояниями α и β . Вероятности переходов между дискретными невырожденными уровнями энергии (коэффициенты Эйнштейна) для процессов поглощения (переход $\beta \rightarrow \alpha$) и вынужденного излучения (переход $\alpha \rightarrow \beta$) равны между собой. Поскольку заселенность нижнего уровня превышает заселенность верхнего, то при наложении переменного электромагнитного поля и соблюдении условия резонанса наблюдается поглощение энергии. Однако через какой-то промежуток времени, зависящий от мощности переменного электромагнитного поля, заселенности уровней могут стать одинаковыми и поглощение энергии прекратится.

1.4. Процессы спиновой релаксации

Рассматривая систему, состоящую только из электронов, необходимо помнить, что в реальной системе всегда присутствуют ядра атомов или ионов, примесные атомы и молекулы и т.п., называемые обобщенным термином «решетка». Условие теплового равновесия требует, чтобы между электронами и «решеткой» существовало взаимодействие, обуславливающее передачу избыточной энергии спина на степени свободы «решетки» и приводящее к переориентации спина. Эти процессы, т.е. безызлучательные переходы между спиновыми состояниями α и β , приводящие систему электронных спинов в состояние теплового равновесия, называют спин-решеточной релаксацией. В действительности процессы спин-решеточной релаксации существуют всегда, при-

чем существенным является тот факт, что «решетка» всегда находится в состоянии теплового равновесия. Это означает, что вероятности самопроизвольных безызлучательных спиновых переходов между состояниями α и β не равны, как это было для индуцированных переходов, а именно, вероятность переходов, связанных с потерей энергии, существенно выше вероятности переходов, связанных с ее «накоплением». Кинетика безызлучательных переходов описывается экспоненциальной зависимостью и характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 , которое может быть определено еще как время жизни спина в более высоком по энергии состоянии.

Кроме спин-решеточной релаксации в твердых телах и жидкостях существуют процессы, вызывающие изменение относительных энергий спиновых состояний. Эти процессы могут быть охарактеризованы временем спин-спиновой релаксации T_2 . Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации связаны между собой, поскольку это характеристики релаксационных процессов, которые определяются в своей основе взаимодействиями между спинами и их окружением.

Вследствие существования процессов релаксации, линия поглощения энергии переменного электромагнитного поля не может быть описана δ -функцией, как это следует из условия резонансного поглощения энергии, а будет иметь конечную ширину. Уширение линии резонансного поглощения энергии должно подчиняться соотношению неопределенности, которое для энергии электронного уровня E и времени жизни электрона на этом уровне τ , может быть записано как $\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \hbar/2\pi$ (в качестве оценки величины $\Delta \tau$ можно использовать время релаксации).

2. ПРИРОДА МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПАРАМАГНИТНОЙ ЧАСТИЦЕ С ЭЛЕКТРОННЫМ СПИНОМ $S = 1/2$, СОДЕРЖАЩЕЙ ЯДРА С МАГНИТНЫМИ МОМЕНТАМИ

Основными магнитными взаимодействиями в парамагнитных частицах с величиной $S = 1/2$, содержащих ядра с магнитными моментами I , во внешнем магнитном поле являются взаимодействия спиновых магнитных моментов электрона и ядер с внешним магнитным полем, спиновых магнитных моментов электрона и ядер между собой, орбитального магнитного момента электрона с внешним магнитным полем, спиновых и орбитальных моментов электронов.

Снятие вырождения энергетических уровней неспаренных электронов и ядер, обладающих спиновыми магнитными моментами, при взаимодействии с внешним магнитным полем (эффект Зеемана) и энергия взаимодействия спиновых магнитных моментов электронов и ядер с внешним магнитным полем (энергия зеемановского взаимодействия) были рассмотрены нами выше. Ниже будут рассмотрены электрон-ядерные и спин-орбитальные взаимодействия.

2.1. Электрон-ядерные взаимодействия

Энергия взаимодействия спиновых магнитных моментов электрона и ядра определяется магнитным моментом ядра и природой орбитали (s , p , d или f), на которой находится неспаренный электрон.

Известно, что s -орбиталь обладает сферической симметрией и имеет конечную плотность неспаренного электрона в точке ядра. Возможность реализации такого состояния приводит к контактному ферми-взаимодействию спиновых магнитных моментов электрона и ядра. Энергия контактного ферми-взаимодействия не зависит от ориентации парамагнитной частицы относительно направления индукции внешнего магнитного поля, т.е. является изотропной, и определяется только магнитными моментами электрона и ядра и спиновой плотностью неспаренного электрона в точке ядра, $|\psi_0|^2$:

$$E_{\text{изо}} = (8\pi/3\hbar) \cdot g \cdot \beta \cdot g_N \cdot \beta_N \cdot |\psi_0|^2.$$

Контактное ферми-взаимодействие проявляется не только тогда, когда неспаренный электрон локализован на s -орбитали, но и при локализации неспаренного электрона на p -орбитали (или d -, или f -орбиталях). Это является следствием того, что орбитали различных типов перекрываются в пространстве. На рис. 3.3 в качестве примера показаны результаты расчета пространственного перекрывания электронных орбиталей различной природы для иона Ti^{3+} .

Вследствие взаимодействия электронов между собой электрон, находящийся на p - или d -орбитали, поляризует пару s -электронов, приводя таким образом к определенной плотности неспаренного электрона на s -орбитали и к появлению соответствующего изотропного взаимодействия (рис. 3.4а, б).

Взаимное влияние электронов, находящихся на различных орбиталях, может происходить не только тогда, когда орбитали

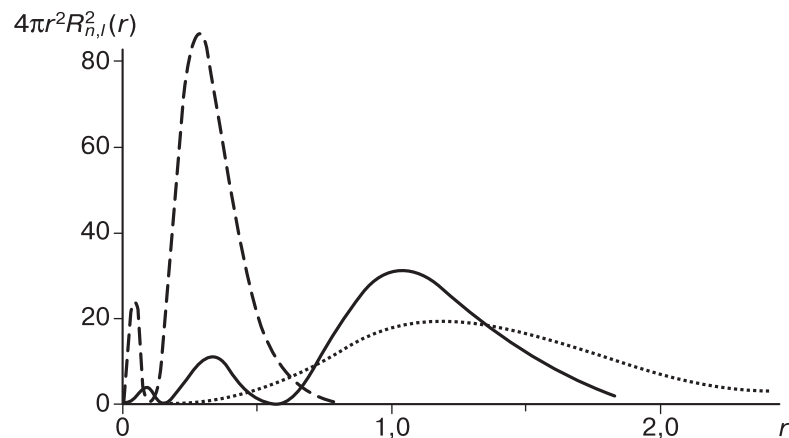


Рис. 3.3. Радиальная составляющая распределения электронной плотности на 2s- (---), 3s- (—) и 3d- (····) орбиталях иона Ti^{3+}

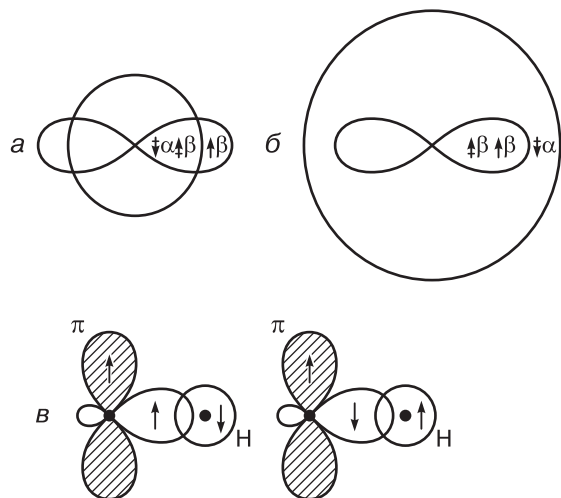


Рис. 3.4. Поляризация электронов (\uparrow), занимающих внутреннюю (а) или внешнюю (б) s-орбиталь, p- (или d-) электроном со спином β . Электронно-спиновые конфигурации для σ -орбитали во фрагменте С-Н с неспаренным электроном на $2p_z$ -орбитали атома углерода (в)

принадлежат одному атому, но и с электронами на молекулярных орбиталях. Взаимодействие неспаренного электрона, локализованного на p_z -орбитали атома углерода, с σ -электронами связи С-Н вследствие обменного взаимодействия, при котором энергетически более выгодной является конфигурация, изображенная

слева на рис. 3.4в, приводит к частичной поляризации электронов σ -связи и появлению плотности неспаренного электрона на 1s-орбитали атома водорода, т.е. к ферми-взаимодействию. Конфигурации, изображенные на рис. 3.4в, очень важны, поскольку они показывают возможность появления плотности неспаренного электрона, локализованного на p_z -орбитали атома углерода, на 1s-орбитали атома водорода, связанного σ -связью с этим атомом углерода.

Если неспаренный электрон локализован на орбитали другой природы, которая имеет нулевую спиновую плотность в точке ядра, и находится на каком-то расстоянии от ядра, взаимодействие между спиновыми магнитными моментами электрона и ядра осуществляется по диполь-дипольному механизму и такое взаимодействие является анизотропным. Энергия этого взаимодействия зависит не только от величины магнитного момента ядра и среднего расстояния между ядром и неспаренным электроном, но и от ориентации орбитали неспаренного электрона в пространстве относительно направления внешнего магнитного поля:

$$E_{\text{анизотроп}} = g\beta g_N \beta_N m_I m_S \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\langle r^3 \rangle} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle,$$

где r — радиус-вектор, соединяющий электрон и ядро, α — угол между r и главной осью орбитали, θ — угол между главной осью орбитали и направлением магнитного момента ядра (рис. 3.5); скобки $\langle \rangle$ означают среднюю величину. Значения $\langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle$ для $p_{x,y,z}$ -орбиталей равны $+4/5$, а для d-орбиталей — $+4/7$ (для d_{z^2}), $+2/7$ (для d_{xz} , yz) и $-4/7$ (для $d_{x^2-y^2}$, xy).

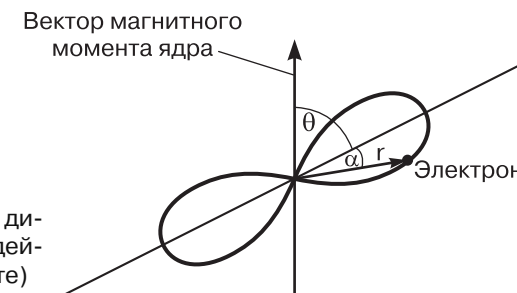


Рис. 3.5. К расчету энергии диполь-дипольного взаимодействия (объяснения в тексте)

Таким образом, значение изотропного сверхтонкого взаимодействия определяется долей s-состояния в волновой функции неспаренного электрона, а величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия дает информацию об электронной плотности на угловых орбиталях (p-, d- и f-типов).

2.2. Спин-орбитальное взаимодействие

Составляющими углового момента электрона являются его спиновый и орбитальный моменты. Важно знать, в какой степени эти магнитные моменты взаимодействуют между собой. Для неспаренного электрона в радикале, стабилизированного в матрице, вклад орбитального момента незначителен, поскольку орбитали фиксированы в системе молекулярных связей сильными электростатическими взаимодействиями и вырождение между ними полностью снято. Таким образом, для большинства радикалов в основном необходимо рассматривать только спиновый магнитный резонанс, а орбитальный момент практически «заморожен». Практически, но не полностью. Спин-орбитальное взаимодействие (взаимодействие спинового и орбитального моментов электрона) является возмущением, смешивающим волновые функции основного состояния с волновыми функциями возбужденных орбитальных состояний радикала, что приводит к отклонению величин g -факторов радикалов от чисто спинового значения. Это отклонение может быть как положительным, так и отрицательным. Энергия спин-орбитального взаимодействия может быть охарактеризована некоторым усредненным числовым коэффициентом — константой спин-орбитального взаимодействия λ , рассчитанные величины которых для некоторых атомов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Константы спин-орбитального взаимодействия
для некоторых атомов

Атом	λ , см ⁻¹	Атом	λ , см ⁻¹	Атом	λ , см ⁻¹	Атом	λ , см ⁻¹
Li	0,2	F	270	S	382	Ge	940
Be	1,0	Na	17	Cl	586	As	1550
B	10	Mg	20	K	58	Se	1688
C	28	Al	75	Ca	105	Br	2460
N	76	Si	149	Zn	386	Rb	237
O	151	P	299	Ga	551	Cs	554

Наиболее значимо спин-орбитальное взаимодействие проявляется в многоэлектронных атомах или ионах (см. раздел 5.1).

3. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР ПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ СО СПИНОМ $S = 1/2$

3.1. Формализм построения сверхтонкой структуры изотропных спектров

В постоянном магнитном поле с магнитной индукцией B неспаренные электроны парамагнитных частиц разделятся на две группы: с величиной проекции магнитного момента электрона на направление индукции постоянного магнитного поля $S = +1/2$ и $S = -1/2$. Разность энергий между этими зеемановскими уровнями зависит от величины магнитной индукции B и равна $\Delta E = g\beta B$. В определенном приближении можно считать, что ядра, обладающие магнитными моментами μ_N и спином I , будут ориентированы в постоянном внешнем магнитном поле таким образом, чтобы проекция магнитного момента ядра на направление индукции постоянного магнитного поля изменялась от $+I$ до $-I$ через единицу. Каждая из $2I + 1$ различных ориентаций магнитного момента ядра создает в месте расположения электронного спина локальное магнитное поле и таким образом в системе будет $2I + 1$ разных локальных магнитных полей, соответствующих разным по величине и знаку проекциям магнитных моментов ядер на направление внешнего магнитного поля. Величины этих локальных полей составят a , $(I - 1)a$, ..., $(-I + 1)a$, $(-I)a$, где a — величина изменения локального магнитного поля при изменении проекции магнитного момента ядра на единицу. Энергии различных ядерных ориентаций при величинах индукции постоянного внешнего магнитного поля, используемых в экспериментах по наблюдению спектров ЭПР, практически не различаются ($\mu_N \approx 10^{-3}\mu$, где $\mu_N = g_N\beta_N I$ и $\mu = g\beta S$ — магнитные моменты ядер и электрона соответственно) и, следовательно, число неспаренных электронов, испытывающих действие каждого из $2I + 1$ разных локальных магнитных полей, будет примерно одинаковым. Если в такой системе индуцировать переходы между зеемановскими уровнями переменным электромагнитным полем, то для каждого из $2I + 1$ значений поля можно будет наблюдать линии резонансного поглощения. Эти линии будут наблюдаться при значениях индукции внешнего магнитного поля равных

$$B_0 - Ia, B_0 - (I - 1)a, \dots, B_0 - (-I + 1)a, B_0 - (-I)a,$$

где величина B_0 определяется из соотношения $B_0 = h\nu_0/g\beta$.

Таким образом, сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР системы, в которой неспаренные электроны взаимодействуют с

одним типом ядер, обладающих спином I , причем каждый неспаренный электрон взаимодействует только с одним ядром, будет состоять из $2I + 1$ равноотстоящих компонент равной интенсивности с расстоянием a между компонентами, называемой константой сверхтонкого взаимодействия, константой СТВ.

Простейшей системой, в которой обнаруживается СТВ, является атом водорода. Для магнитного момента ядра атома водорода возможны две ориентации относительно направления внешнего магнитного поля с $m_I = \pm 1/2$. Каждая из них будет давать свой вклад в величину индукции постоянного магнитного поля, в котором находится неспаренный электрон, и поэтому резонансное поглощение будет наблюдаться не при B_0 , а при $B' = B_0 - a/2$ и при $B'' = B_0 + a/2$, т.е. в спектре атомов водорода будут наблюдаться две линии резонансного поглощения равной интенсивности (рис. 3.6).

Если неспаренные электроны в парамагнитных частицах взаимодействуют с несколькими магнитноэквивалентными ядрами, т.е. ядрами с равными константами СТВ и имеющими одинаковый спин I , то схему спектра ЭПР можно получить путем по-

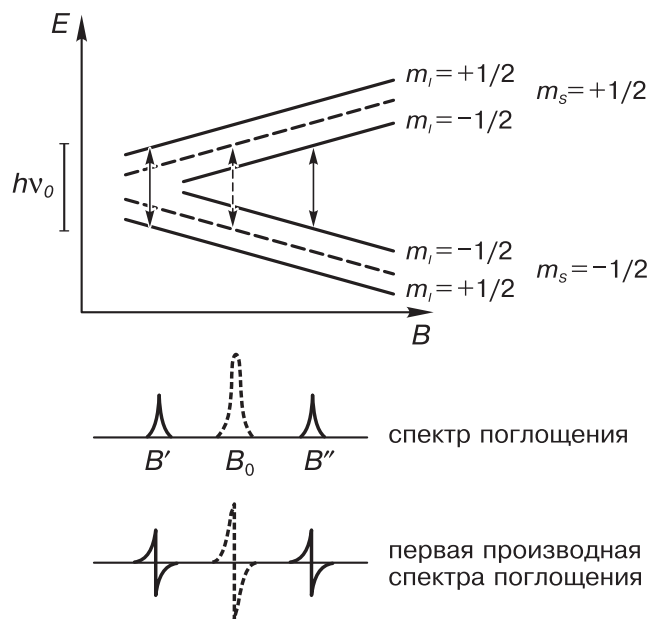


Рис. 3.6. Зависимость энергетических уровней неспаренных электронов в постоянном магнитном поле с величиной индукции B при постоянной частоте ν микроволнового излучения в присутствии ядра с $I = 0$ (-----) и с $I = 1/2$ (—)

следовательного расщепления электронных уровней на каждом из ядер, учитывая их эквивалентность в магнитном отношении. Все линии спектра в этом случае, кроме самых крайних, будут являться результатом наложения нескольких линий, т.е. спектр будет состоять из ряда равноотстоящих на константу СТВ компонент с максимальной интенсивностью в центре и симметрично убывающими интенсивностями линий к краям спектра. Как видно из рис. 3.7, спектр ЭПР частицы, в которой неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными протонами, будет состоять из трех эквидистантных линий с расстоянием между ними, равным константе сверхтонкого расщепления, и относительным распределением интенсивностей, равным 1:2:1.

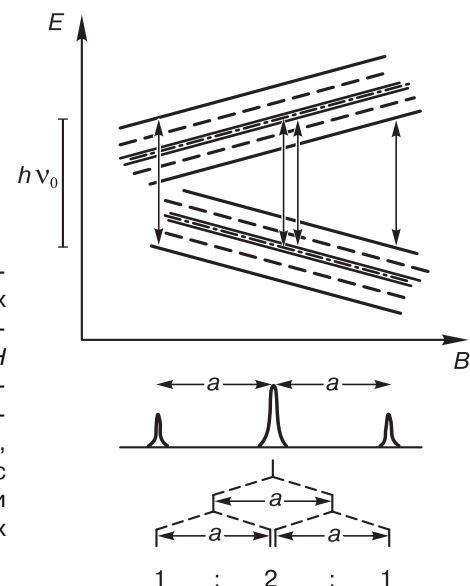


Рис. 3.7. Зависимость энергетических уровней неспаренных электронов в постоянном магнитном поле напряженностью H при постоянной частоте ν микроволнового излучения в присутствии ядра с $I = 0$ (-----), в присутствии одного ядра с $I = 1/2$ (-----) и в присутствии двух магнитноэквивалентных ядер с $I = 1/2$ (—)

Можно показать, что если известно распределение интенсивностей линий для случая $n - 1$ эквивалентных ядер со спином I , то распределение для n ядер может быть получено простым суммированием $2I + 1$ рядов, смещенных по отношению друг к другу на один шаг (на одну константу СТВ). На схеме 3.1 приведены примеры распределения интенсивностей линий в спектрах ЭПР для нескольких значений n и I .

Выше было рассмотрено построение схемы спектра ЭПР для парамагнитных частиц, содержащих одну группу магнитноэквивалентных ядер. Однако наиболее часто встречающийся случай — парамагнитные частицы с несколькими группами магнит-

дающими магнитными моментами, в этом радикале являются ^{19}F (природное содержание 100%, $I = 1/2$) и ^{14}N (>99%, $I = 1$). Можно предположить, что все шесть ядер фтора эквивалентны и, следовательно, СТС спектра ЭПР рассматриваемых радикалов должна состоять из триплета (одно ядро с $I = 1$) септетов (шесть магнитноэквивалентных ядер с $I = 1/2$) с соотношением между относительными интенсивностями линий в триплете 1:1:1, а в септете — 1:6:15:20:15:6:1; общее ожидаемое число линий должно быть равно двадцати одному. Приведенный на рисунке спектр действительно состоит из двадцати одной линии, однако отнесение предполагаемых групп линий не столь очевидно. Используя одну из констант СТС (расстояние между двумя наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления), можно выделить соответствующие группы линий. Очевидно, что наименьшее расщепление наблюдается в септете, а не в триплете, так как соотношение интенсивностей двух крайних линий равно 1:6, а не 1:1. Далее уже легко выделить все три группы из семи линий (рис. 3.8б).

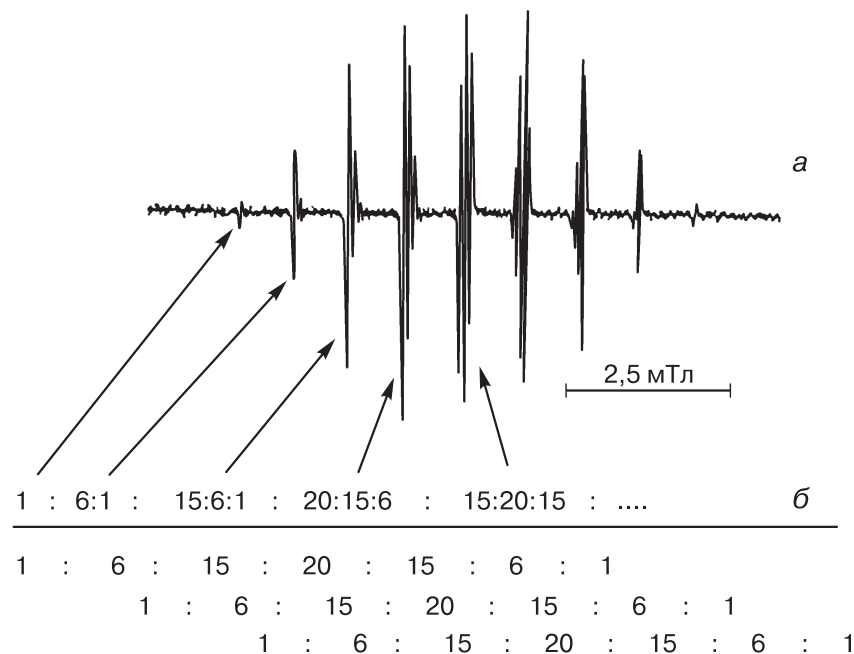


Рис. 3.8. Спектр ЭПР радикалов $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{O}^\bullet$ (а) и его интерпретация (б)

3.2. Понятие сильного и слабого внешнего магнитного поля. Особенности квантования электронного и ядерного спинов во внешнем магнитном поле

Описанный выше формализм построения и анализа СТС изотропных спектров может быть использован, если энергия СТВ значительно меньше энергии зеемановского взаимодействия. Однако реальность состоит в том, что и электрон и ядра находятся в магнитных полях, являющихся для электрона результатом векторной суммы напряженности внешнего магнитного поля H (выше использовался более адекватный термин «индукция внешнего магнитного поля», B , но, учитывая, что $B = H/\chi$, где $\chi \cong 1$ — магнитная проницаемость воздуха, будет использоваться термин «напряженность внешнего магнитного поля») и напряженности магнитного поля, созданного ядром, а для ядра — результатом векторной суммы H и напряженности магнитного поля, созданного электроном в точке ядра. Энергия взаимодействия ядерного спина с магнитным полем, создаваемым неспаренным электроном в точке ядра, есть энергия сверхтонкого взаимодействия, поэтому возможно обозначение второго слагаемого векторной суммы как $H_{\text{ст}}$. Величины вторых слагаемых этих векторных сумм могут существенно различаться. Если $H > H_{\text{ст}}$, то это — случай сильного магнитного поля, если $H < H_{\text{ст}}$ — случай слабого магнитного поля; возможны также и промежуточные варианты.

Для многих органических радикалов, у которых из ядер, обладающих магнитными моментами, основными являются протоны (магнитный момент протона существенно превышает магнитные моменты других ядер, встречающихся в органических радикалах, кроме ядер фтора и фосфора), типичным является случай, когда эффективное магнитное поле в точке ядра заметно отличается от величины и направления внешнего магнитного поля. Расчеты показывают, что величина магнитного поля, создаваемого неспаренным электроном, локализованным на p_z -орбитали атома углерода, в точке ядра атома водорода, связанного с этим атомом углерода, составляет величину более $H_{\text{ст}} > 11000$ Гс, тогда как величина магнитного поля, создаваемого протоном в точке локализации электрона ≈ 20 Гс. Напряженность внешнего магнитного поля при наблюдении резонансного поглощения органическими радикалами для наиболее распространенного типа ЭПР-спектрометров составляет величину $H \approx 3300$ Гс. Это приводит к тому, что для органических радикалов за ось квантования спина неспаренного электрона в хорошем приближении может быть принято направление H , принимаемое за ось z , тогда как осью кванто-

вания спина магнитного момента ядра будет направление поля $H_{\text{эфф}}$, являющегося векторной суммой H и $H_{\text{ст}}$.

Таким образом, при сравнимых значениях энергий сверхтонкого и зеемановского взаимодействий, квантование электронного и ядерного спинов происходят относительно осей с различной ориентацией и пренебречь влиянием магнитных полей, создаваемых x - и y -компонентами магнитного момента ядра на электроны, уже нельзя. Изменение направления электронного спина, происходящее при переходе электрона между зеемановскими уровнями, приводит к изменению направления $H_{\text{ст}}$ и, следовательно, к изменению направления и величины поля $H_{\text{эфф}}$, являющегося осью квантования ядерного спина (рис. 3.9).

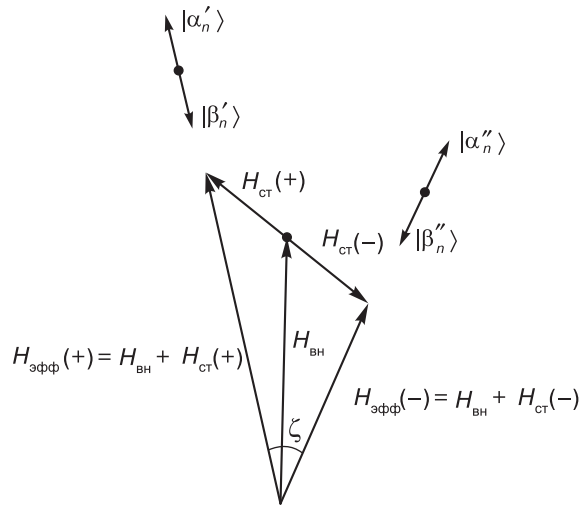


Рис. 3.9. Квантование ядерного спина с учетом локального поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием

3.3. Сдвиги линий СТС, появление запрещенных переходов и расщепления второго порядка при реализации варианта слабого внешнего магнитного поля

Важным следствием того, что направления осей квантования и энергии взаимодействия электрона и ядра при переориентации спина электрона могут существенно различаться, является уменьшение «жесткости» запрета на протекание электронных переходов с одновременной переориентацией ядерного спина. В системе, в которой взаимодействие электрона со спиновыми функциями α и β происходит только с одним ядром со спино-

выми функциями α'_N , α''_N , β'_N и β''_N , кроме «разрешенных» переходов $(\alpha\alpha'_N) \leftrightarrow (\beta\alpha''_N)$ и $(\alpha\beta'_N) \leftrightarrow (\beta\beta''_N)$ становятся возможными также «запрещенные» ранее переходы, $(\alpha\alpha'_N) \leftrightarrow (\beta\beta'_N)$ и $(\alpha\beta'_N) \leftrightarrow (\beta\alpha''_N)$, с одновременным изменением электронного и ядерного спинов, причем два «запрещенных» перехода в спектре ЭПР всегда будут находиться внутри соответствующих двух «разрешенных» переходов. Интенсивности линий в спектре ЭПР «разрешенных» переходов пропорциональны $\cos^2(\zeta/2)$, а «запрещенных» переходов — $\sin^2(\zeta/2)$, где ζ — угол между направлениями квантования ядерного спина.

В качестве иллюстрации на рис. 3.10 приведена схема уровней для атома водорода ($S = 1/2$, $I = 1/2$) и переходов при постоянной напряженности внешнего магнитного поля без учета и с учетом дополнительных сдвигов энергетических уровней состояний при изменении величины и направления эффективного поля, являющегося осью квантования ядерного спина. Другими словами, схема энергетических уровней для атома водорода рассчитана в первом (без учета) и втором (с учетом) порядке теории возмущений. Энергии уровней в первом порядке теории возмущений можно записать как

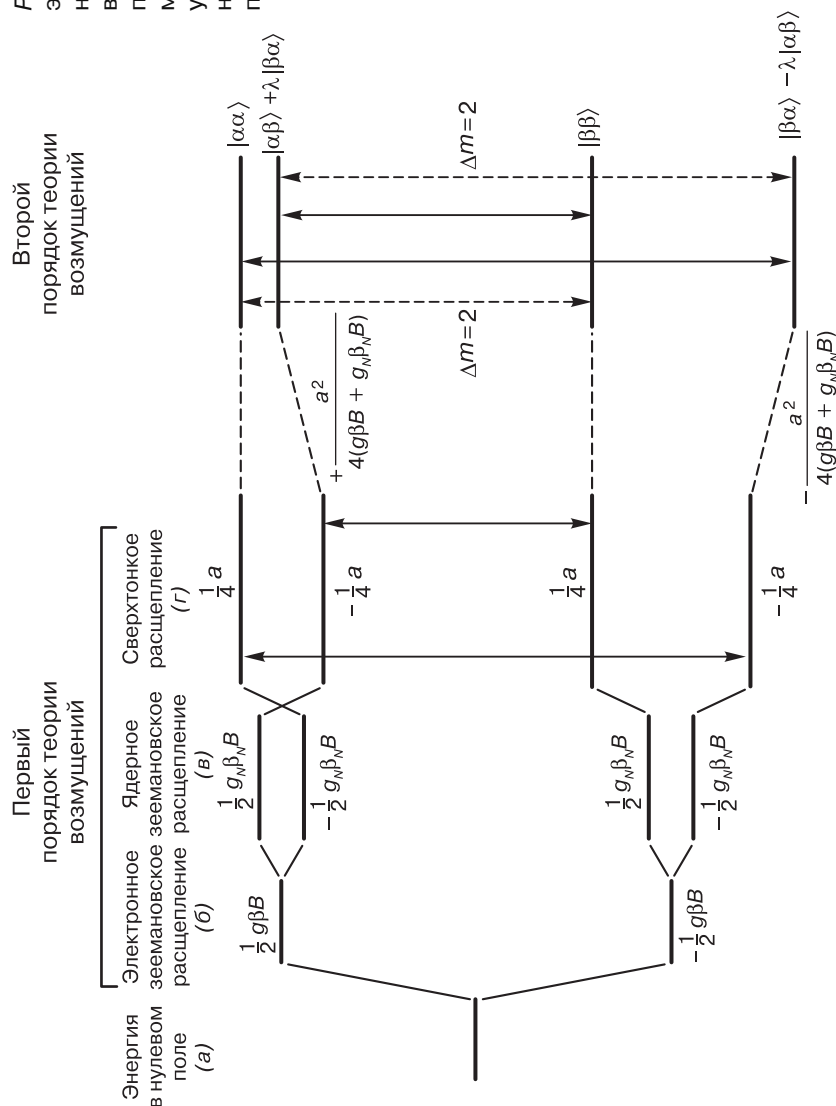
$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{g\beta B}{2} - \frac{g_N\beta_N B}{2} + \frac{a}{4}, \\ E_2 &= \frac{g\beta B}{2} + \frac{g_N\beta_N B}{2} - \frac{a}{4}, \\ E_3 &= -\frac{g\beta B}{2} - \frac{g_N\beta_N B}{2} - \frac{a}{4}, \\ E_4 &= -\frac{g\beta B}{2} + \frac{g_N\beta_N B}{2} + \frac{a}{4}, \end{aligned}$$

где a — константа СТВ с протоном, а B — величина индукции внешнего магнитного поля.

Учет влияния магнитных полей, создаваемых x - и y -компонентами магнитного момента ядра на электроны, не изменяет энергий уровней 1 ($|\alpha_e\alpha_N\rangle$) и 4 ($|\beta_e\beta_N\rangle$) и приводит к уточненным значениям энергий уровней 2 ($|\alpha_e\beta_N\rangle + \lambda|\beta_e\alpha_N\rangle$) и 3 ($|\beta_e\alpha_N\rangle - \lambda|\alpha_e\beta_N\rangle$):

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{g\beta B}{2} + \frac{g_N\beta_N B}{2} - \frac{a}{4} + \frac{a^2}{4B(g\beta + g_N\beta_N)}, \\ E_3 &= -\frac{g\beta B}{2} - \frac{g_N\beta_N B}{2} - \frac{a}{4} - \frac{a^2}{4B(g\beta + g_N\beta_N)}. \end{aligned}$$

Рис. 3.10. Схема энергетических уровней атома водорода в первом и во втором порядке теории возмущений. Стрелками указаны «разрешенные» (\longleftrightarrow) и «запрещенные» (\dashrightarrow) переходы ЭПР



Видно, что для рассмотренного случая «разрешенные» линии в спектре ЭПР (переходы $E_1 \leftrightarrow E_3$ и $E_2 \leftrightarrow E_4$), рассчитанные во втором порядке теории возмущений смещаются в сторону больших энергий (или в сторону более низких полей), но расщепление между линиями не изменяется по сравнению с рассчитанным в первом порядке теории возмущений. Смешивание состояний 2 и 3 приводит к некоторой, отличной от нуля, вероятности перехода между состояниями $1 \leftrightarrow 4$ и $2 \leftrightarrow 3$, которая пропорциональна величине $\approx a^2/4B^2$, и интенсивности «запрещенных» линий, составляющей величину $\approx a/2B$ от интенсивности «разрешенных» линий спектра.

В спектрах радикалов с несколькими эквивалентными ядрами при условии слабого внешнего магнитного поля наблюдается уменьшение вырождения некоторых линий. Спектр ЭПР радикалов $^{12}\text{C}^*\text{F}_3$, имеющих три эквивалентных ядра фтора ($I = 1/2$), является иллюстрацией необходимости учета поправок в рамках теории возмущений второго порядка, поскольку ядра фтора обладают одним из самых больших магнитных моментов. В рамках теории возмущений первого порядка спектр ЭПР этих радикалов будет представлять собой квартет равноотстоящих друг от друга линий с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Расчет поправки Δ к энергии СТВ в рамках теории возмущений второго порядка приводит к выражению

$$\Delta = a^2 \frac{I(I+1) - I_z^2}{2g\beta B},$$

где a — константа СТВ с ядром фтора, I и I_z — полный ядерный спин радикала для определенной ядерной конфигурации и его z -компонента (если $I_z = 3/2$, то $I = 3/2$, и если $I_z = 1/2$, то $I = 1/2$ и $3/2$), т.е. состояния с одним и тем же значением I_z будут иметь разную поправку, а, следовательно, и энергию, в зависимости от значения I . Легко получить, что обе внешние линии квадруплета, для которых $I_z = \pm 3/2$, смещены в сторону низких полей на $3(a^2/4g\beta B)$, а каждая из внутренних линий, для которых $I_z = \pm 1/2$, расщеплена на две компоненты: линии, для которых $I = 1/2$, смещены в сторону низких полей на $a^2/4g\beta B$, а линии, для которых $I = 3/2$, смещены в сторону низких полей на $7(a^2/4g\beta B)$ (рис. 3.11б).

Поправки к энергии СТВ по теории возмущений второго порядка невелики и дополнительные расщепления наблюдаются экспериментально для парамагнитных частиц, имеющих в своем составе ядра с большими константами (ядра H, ^{19}F , ^{31}P и т.п.)

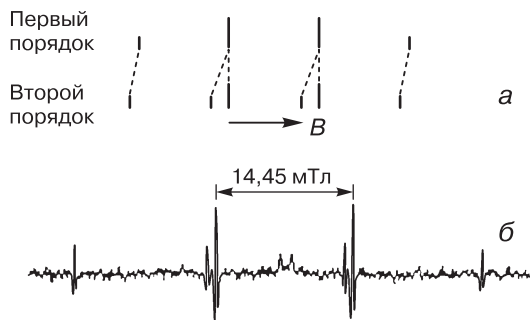


Рис. 3.11. Расщепление второго порядка для квартета 1:3:3:1 от трех эквивалентных ядер с $I = 1/2$ (а); б — спектр ЭПР (в виде второй производной) радикала F_3C^\bullet

только в жидкой фазе, когда линии спектра достаточно узкие. Учет СТВ второго порядка при анализе спектров необходим во избежание возможных ошибок при определении природы и точного значения g -фактора таких парамагнитных частиц.

Величины сдвигов линий СТС спектра от одного ядра со спином I , рассчитанные по теории возмущений второго порядка в единицах $a^2/4B$ (a — константа СТВ), приведены на схеме 3.2.

Схема 3.2

$I = 0$																			0							
$I = 1/2$																			1	1						
$I = 1$																			2	4	2					
$I = 3/2$																			3	7	7	3				
$I = 2$																			4	10	12	10	4			
$I = 5/2$																			5	13	17	17	13	5		
$I = 3$																			6	16	22	24	22	16	6	
$I = 7/2$																			7	19	27	31	31	27	19	7

3.4. Представление свойств анизотропных взаимодействий в виде тензора

Анализ спектров ЭПР в предположении скалярности g -факторов и констант СТВ так, как это было описано выше, возможен лишь в условиях высокой подвижности парамагнитной частицы, например в невязком растворителе. Однако, весьма часто экспериментатору приходится анализировать спектры ЭПР парамагнитных частиц, стабилизированных, например, в твердых веществах при действии различного типа излучений (фотолиз, ионизирующие излучения) или при механических воздействиях. В условиях ограниченной подвижности парамагнитных частиц

предположение о скалярности величин, характеризующих взаимодействие магнитных моментов электронов и ядер между собой и с внешним магнитным полем, использовать нельзя.

Зеемановское и сверхтонкое взаимодействия в парамагнитной частице характеризуются величинами g -фактора, g , и констант СТВ, A , зависящими от ориентации парамагнитной частицы относительно направления внешнего магнитного поля, т.е. эти величины являются анизотропными.

Отклик анизотропной системы на внешнее физическое воздействие (спектр ЭПР является откликом системы на воздействие внешнего магнитного и переменного электромагнитного полей) нельзя описать одной постоянной. Для большинства физических свойств ζ такое описание возможно лишь с использованием девяти параметров и может быть представлено в виде симметричной матрицы, которая является тензором второго ранга:

$$\begin{vmatrix} \zeta_{ii} & \zeta_{ij} & \zeta_{ik} \\ \zeta_{ji} & \zeta_{jj} & \zeta_{jk} \\ \zeta_{ki} & \zeta_{kj} & \zeta_{kk} \end{vmatrix}$$

Как правило, для анизотропных систем может быть найдено три особых направления, называемых главными осями, для которых отклик системы ζ_{ii} , ζ_{jj} , или ζ_{kk} совпадает по направлению с внешним воздействием. Если же величины $\zeta_{ii} = \zeta_{jj}$ и отличны от ζ_{kk} , то говорят об аксиальной симметрии такого физического свойства и при его описании используются следующие обозначения: $\zeta_{ii} = \zeta_{jj} = \zeta_{\perp}$ и $\zeta_{kk} = \zeta_{\parallel}$.

3.5. Анизотропия зеемановского взаимодействия

В условии резонанса ($h\nu = g\beta B$) фигурирует величина g -фактора парамагнитной частицы и, как правило, она не равна g -фактору свободного электрона $g_e \cong 2,0023$. Как уже говорилось ранее, в атоме или молекуле неспаренный электрон обладает не только спиновым, но и определенным орбитальным магнитным моментом. Взаимодействие орбитального момента с внешним магнитным полем приводит к появлению орбитального движения в плоскости, перпендикулярной направлению вектора B . Существование в парамагнитной частице системы молекулярных орбиталей приводит к тому, что в зависимости от ориентации частицы относительно направления постоянного магнитного поля индуцируются «возбужденные» состояния, связанные с пе-

переходом неспаренного электрона на орбитали с различающимися энергиями. Результатом взаимодействия орбитального магнитного момента с внешним магнитным полем является изменение эффективного значения g -фактора парамагнитной частицы в зависимости от ее пространственной ориентации относительно направления индукции внешнего магнитного поля.

В качестве примера рассмотрим фрагмент $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ азотокисного радикала (рис. 3.12); для простоты рассмотрения примем, что неспаренный электрон находится на p_z -орбитали атома кислорода¹.

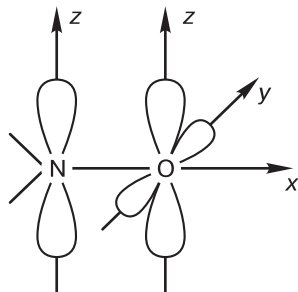


Рис. 3.12. Схема орбиталей фрагмента $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ азотокисных радикалов

Если вектор B направлен вдоль оси x , то орбитальный момент возникает за счет переходов $p_z \leftrightarrow p_y$, если вдоль оси y , то орбитальный момент наблюдается за счет переходов $p_z \leftrightarrow p_x$, а если вдоль оси z , то орбитальный момент равен нулю (в плоскости xy незаполненных орбиталей нет). Поскольку p_y -орбиталь является орбиталью неподеленной пары электронов, а p_x -орбиталь участвует в образовании σ -связи между атомами азота и кислорода,

то энергии возбуждения переходов $p_z \leftrightarrow p_x$ и $p_z \leftrightarrow p_y$ будут различными и g -фактор азотокисного радикала будет иметь разную величину в зависимости от ориентации парамагнитной частицы относительно направления индукции внешнего магнитного поля.

Следовательно, анизотропия зеемановского взаимодействия возникает вследствие взаимодействия спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, индуцированным изменением его орбитального момента электрона.

В случае произвольной ориентации молекулярной системы координат радикала, эффективное значение g -фактора может быть описано девятью коэффициентами, связывающими отклик системы по осям координат в зависимости от направления вектора индукции внешнего магнитного поля. Набор этих коэффициентов, записанный в виде матрицы, называется g -тензором и является тензором 2-го ранга².

¹ Неспаренный электрон в азотокисных радикалах занимает разрыхляющую π -орбиталь, образованную p_z -орбиталями атомов азота и кислорода.

² Истинным симметричным тензором второго ранга, т.е. тензором, у которого $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$, описывается величина g^2 и соответствующие элементы тензора являются квадратами искомых значений. (То же самое можно сказать и о тензоре сверхтонкого взаимодействия A , т.е. истинным симметричным тензором второго ранга описывается величина A^2 .)

Можно определить молекулярную систему координат, в которой матрица g -тензора будет диагональной; диагональные элементы являются главными компонентами g -тензора и обозначаются как g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} .

Анализ g -тензора азотокисного радикала приводит к следующим выражениям для главных компонент в молекулярной системе координат:

$$g_{xx} = 2 \left\{ 1 - \frac{\lambda}{E_{py} - E_0} \right\}, \quad g_{yy} = 2 \left\{ 1 - \frac{\lambda}{E_{px} - E_0} \right\} \text{ и } g_{zz} = 2,$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия для атома кислорода, а E_{px} и E_{py} — энергии p_x - и p_y -орбиталей радикала соответственно, E_0 — энергия p_z -орбитали, на которой локализован неспаренный электрон. Величины $E_{px} - E_0$ и $E_{py} - E_0$ отрицательны и близки по абсолютным величинам энергиям $\sigma \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Следовательно, главные значения g -тензора азотокисного радикала можно записать в вид

$$g_{xx} = 2 \left(1 + \frac{\lambda}{E_{n\pi^*}} \right), \quad g_{yy} = 2 \left(1 + \frac{\lambda}{E_{\sigma\pi^*}} \right) \text{ и } g_{zz} = 2,$$

т.е. компоненты g_{xx} и g_{yy} превосходят g_e ($= g_{zz}$) на величины $2\lambda/E_{n\pi^*}$ и $2\lambda/E_{\sigma\pi^*}$ соответственно.

Увеличение или уменьшение главных значений g -тензора зависит от знака разности энергий в знаменателе члена, учитывающего спин-орбитальное взаимодействие. Если появление орбитального момента происходит при переходе электронов заполненных оболочек (в рассмотренном примере это электроны на p_x - или p_y -орбиталях), то разность энергий отрицательна, если появление орбитального момента происходит при переходе электронов незаполненных оболочек, например при возбуждении неспаренного электрона на разрыхляющие σ^* -орбитали (энергии таких переходов близки по абсолютным величинам к энергии $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов), то разность энергий — величина положительная.

Связь между величиной g -фактора радикала с главными значениями g -тензора может быть выражена следующим образом:

$$g = \sqrt{g_{xx}^2 \cos^2 \alpha + g_{yy}^2 \cos^2 \beta + g_{zz}^2 \cos^2 \gamma},$$

где $\cos \alpha$, $\cos \beta$ и $\cos \gamma$ — косинусы углов между направлением вектора B и соответственно осями x , y и z молекулярной системы координат парамагнитной частицы.

Таким образом, g -тензор содержит информацию о симметрии области делокализации неспаренного электрона, о наличии в радикале неподеленных пар электронов, об их ориентации относительно орбитали неспаренного электрона и т.п.

3.6. Анизотропия диполь-дипольного взаимодействия

В парамагнитных частицах взаимодействия между электронными спинами, если суммарный электронный спин частицы $S \geq 1$, и между электронным и ядерным спинами, за исключением Ферми-взаимодействия, осуществляются по диполь-дипольному механизму.

В классическом описании диполь с магнитным моментом μ создает на расстоянии r локальное магнитное поле напряженностью $H_{\text{лок}} = \pm \mu/r^3$. Энергия диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных диполей равна:

$$D = \frac{\mu_1 \mu_2 - \frac{3(\mu_1 \mathbf{r})(\mu_2 \mathbf{r})}{r^2}}{r^3},$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, направленный от одного диполя к другому, а $\mu_1 \mu_2$, $\mu_1 \mathbf{r}$ и $\mu_2 \mathbf{r}$ — скалярные произведения соответствующих векторных величин.

Ранее было приведено выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия электрон-ядерных состояний с m_S и m_I :

$$E_{\text{аниз}} = g\beta g_N \beta_N m_I m_S \frac{3\cos^2\theta - 1}{\langle r^3 \rangle} < 3\cos^2\alpha - 1 >.$$

Следовательно, константа анизотропного СТВ (энергия перехода между состояниями m_S , m_I и m_S , $m_I - 1$) равна:

$$A_{\text{аниз}} = \frac{g\beta g_N \beta_N}{2} \frac{< 3\cos^2\alpha - 1 >}{\langle r^3 \rangle} (3\cos^2\theta - 1),$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, соединяющий электрон и ядро, α — угол между \mathbf{r} и главной осью p -орбитали, на которой локализован неспаренный электрон, θ — угол между главной осью орбитали и направлением магнитного момента ядра, а скобки $< >$ обозначают среднюю величину. Это выражение получено в предположении сильного магнитного поля. В предположении слабого внешнего магнитного поля энергия диполь-дипольного взаимодействия зависит от θ как $(3\cos^2\theta + 1)^{1/2}$.

Следовательно, константа анизотропного взаимодействия зависит от ориентации парамагнитной частицы относительно направления индукции внешнего магнитного поля и изменяется в интервале от $A_{\parallel} = a + 2b$ до $A_{\perp} = a - b$ (в случае сильного внешнего магнитного поля) и в интервале от $a + 2b$ до $a + b$ (в случае слабого внешнего магнитного поля). Зависимость эффективного значения анизотропной константы описывается выражением:

$$A_{\text{эфф}}^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 \sin^2\theta,$$

где $A_{\parallel} = a + 2b$, $A_{\perp} = a - b$ (в случае сильного внешнего магнитного поля) или $a + b$ (в случае слабого внешнего магнитного поля); b — абсолютное значение перпендикулярной компоненты анизотропной части аксиальносимметричного тензора сверхтонкого взаимодействия. Для неспаренного электрона, находящегося на p_z -орбитали, атома значение

$$b = \frac{2}{5} \frac{g\beta g_N \beta_N}{\langle r^3 \rangle}.$$

Напомним, что константа изотропного СТВ

$$a = (8\pi/3) \cdot g\beta g_N \beta_N |\psi_0|^2,$$

где $|\psi_0|^2$ — спиновая плотность неспаренного электрона в точке ядра.

3.7. Экспериментальное определение компонент тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий

Определение магнитно-резонансных параметров (компонент тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий) возможно лишь в том случае, когда подвижность парамагнитной частицы мала настолько, что не происходит усреднения анизотропных взаимодействий. В растворах, когда радикал за промежуток времени, малый по сравнению с временем пребывания электрона в состоянии с определенной энергией (для радикалов в растворах времена релаксации T_1 , $T_2 \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ с), принимает все возможные ориентации относительно направления вектора индукции внешнего магнитного поля, анизотропные части магнитно-резонансных параметров усредняются до нуля. Ситуация, когда не происходит усреднения анизотропных взаимодействий, может быть реализована, если радикалы стабилизированы в матрице, исключаяющей или сильно ограничивающей вращательную и поступательную диффузионную подвижность частиц; кроме

того желательно, чтобы молярное соотношение частиц парамагнитного соединения и матрицы составляло величины порядка 10^{-7} – 10^{-5} (при таких разбавлениях практически исключается взаимодействие парамагнитных частиц друг с другом).

Максимальный объем информации может быть получен, если матрицей является монокристалл, в котором парамагнитные частицы выступают в роли «допирующей» добавки. Поскольку компоненты тензоров анизотропных взаимодействий, обусловленные молекулярной структурой парамагнитной частицы, однозначно связаны с системой осей кристалла, метод определения основывается на анализе угловых зависимостей эффективной величины g -фактора парамагнитных частиц при различных ориентациях монокристалла, осуществляемых его поворотом в трех плоскостях, из которых как минимум две должны быть взаимно перпендикулярны. Наиболее простым является случай, когда и третья плоскость перпендикулярна двум остальным. Задача такого рода решается, если нет препятствий для получения «допированного» монокристалла, но достаточно трудоемка.

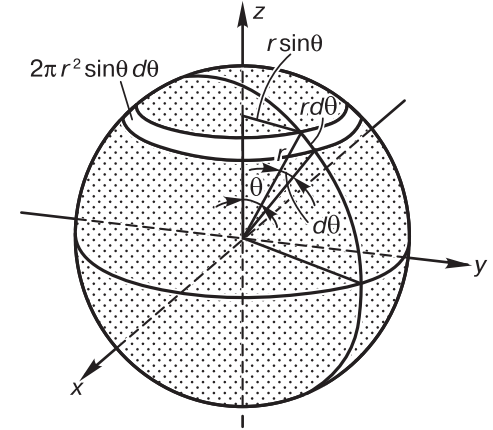
Если необходимо знание только главных значений магнитно-резонансных параметров, то возможно использование растворов парамагнитных соединений в диамагнитных стеклообразных или поликристаллических матрицах, что существенно упрощает задачу, поскольку отпадает необходимость в получении «допированного» монокристалла с заданной примесью парамагнитного соединения.

3.8. Форма линий в спектрах ЭПР неориентированных систем

Спектр ЭПР парамагнитных частиц в диамагнитных стеклообразных или поликристаллических матрицах является огибающей большого количества спектров, соответствующих всем возможным ориентациям радикалов, и результирующий спектр должен распространяться на весь интервал значений индукции внешнего магнитного поля B , который определяется величинами компонент g -тензора парамагнитной частицы. Как будет показано ниже, линии не распределяются по всему интервалу значений B равномерно, что дает возможность в большинстве случаев наблюдать спектры ЭПР достаточной интенсивности.

Для того чтобы представить себе вид спектра ЭПР при равновероятной ориентации магнитных диполей проанализируем возможный эксперимент. Поместим малый поликристалличе-

ский образец, содержащий парамагнитные частицы, магнитные свойства которых могут быть описаны в определенном приближении свойствами магнитных диполей, в центре некоторой сферы (рис. 3.13). В качестве меры ориентации удобно воспользоваться понятием телесного угла, в котором ориентированы оси симметрии магнитных диполей. Для поликристаллического образца можно утверждать, что при равновероятной ориентации осей в пространстве, количество магнитных диполей, содержащихся в единичном телесном угле, одинаково.



Если система имеет ось симметрии выше третьего порядка, то говорят об аксиальной симметрии системы, которая предполагает равенство двух из трех главных значений g -тензора:

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}, \quad g_{zz} = g_{\parallel}.$$

Тогда

$$g_{\text{эфф}} = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta},$$

где θ — угол между направлением индукции внешнего магнитного поля и осью симметрии парамагнитной частицы, и в любом поле с величиной магнитной индукции между $B_{\perp} = h\nu_0/(\beta g_{\perp})$ и $B_{\parallel} = h\nu_0/(\beta g_{\parallel})$ резонансное поглощение будет иметь место в тех системах, для которых выполняется условие

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{\beta \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}}.$$

Доля частиц, у которых угол θ находится в интервале от θ до $\theta + d\theta$, равна

$$dN = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{\sin \theta d\theta}{2}.$$

При условии, что вероятность переходов не зависит от угла θ , и принимая во внимание, что $dN = A(B)dB$, где $A(B)$ — функция

формы линии поглощения от величины индукции внешнего магнитного поля, получим, что

$$A(B) = \frac{1}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dB}.$$

Определив производную $dB/d\theta$, можно получить явный вид функции $A(B)$.

Вид линии поглощения для случайным образом ориентированных в пространстве частиц с аксиальной симметрией g -тензора и не имеющих в своем составе ядер, обладающих магнитными моментами, представлен на рис. 3.14.

Форма линии поглощения спектра ЭПР случайным образом ориентированных в пространстве парамагнитных частиц, характеризующихся тремя главными значениями g -фактора ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$)

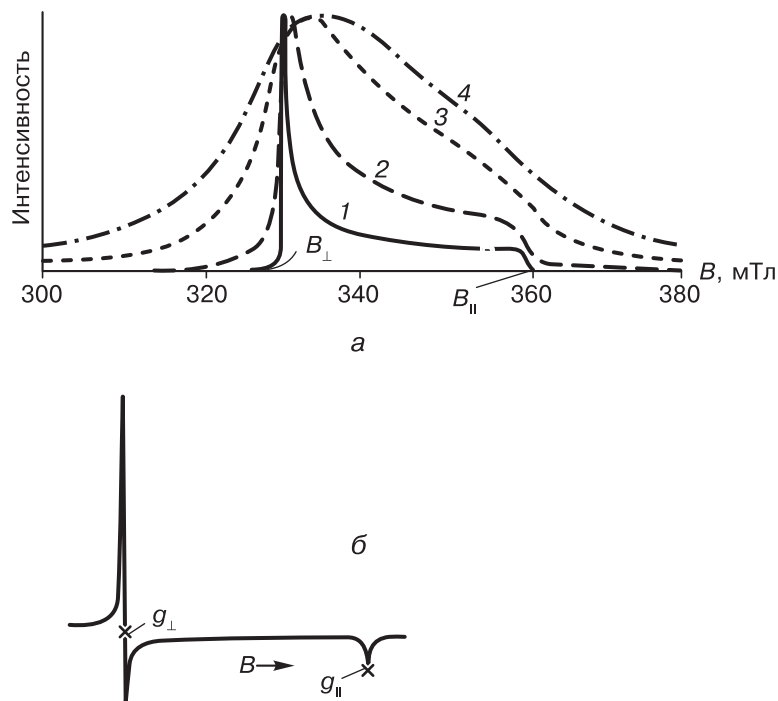


Рис. 3.14. а — Расчетные формы линий поглощения для беспорядочно ориентированных парамагнитных частиц, имеющих ось симметрии порядка $n \geq 3$ ($g_{\perp} > g_{\parallel}$), в отсутствие СТВ и в предположении различных ширин составляющих лоренцевых линий: 1, 10, 50 и 100 Гс (1–4 соответственно); б — спектр ЭПР «электронной вакансии» в порошковом образце кристаллического MgO, имеющего тетрагональную симметрию

и не имеющих в своем составе ядер, обладающих магнитными моментами, и ее первой производной, а также характеристические точки, соответствующие g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , приведены на рис. 3.15.

Процедура определения элементов тензора СТВ тождественна рассмотренной выше процедуре определения элементов g -тензора. Заметим, что энергию СТВ в твердых телах принято выражать в мегагерцах, потому что единицы частоты, умноженные на значение постоянной Планка представляют собой истинные единицы энергии, тогда как соотношение между единицами индукции магнитного поля и энергетическими единицами зависит от эффективной величины g -фактора для рассматриваемого направления. Для парамагнитных ионов часто энергию сверхтонкого взаимодействия выражают также в см^{-1} :

$$\begin{aligned} A \text{ МГц} &= 0,280247(g/g_e) a \text{ мТл}, \\ 1 \text{ МГц} &= 6,6252 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} = \\ &= 3,3356 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

При наличии одного или нескольких ядер, обладающих магнитными моментами, спектры становятся более сложными и при их интерпретации могут возникнуть неоднозначности. Одной из причин этого является то, что определенные из угловых зависимостей компоненты тензора A^2 дают возможность определения только абсолютных значений (с точностью до знака) компонент тензора сверхтонкого взаимодействия A . На рис. 3.16 приведены несколько примеров спектров ЭПР и даны возможные интерпретации для радикалов с одним ядром с $I = 1/2$ (рис. 3.16а) и 1 (рис. 3.16б) и анизотропными магниторезонансными параметрами.

Когда радикалы содержат ядра с наличием изотопов в заметной естественной пропорции, то регистрируемый спектр является суперпозицией спектров для каждого изотопа с интегральными интенсивностями, соответствующими их природному содержанию.

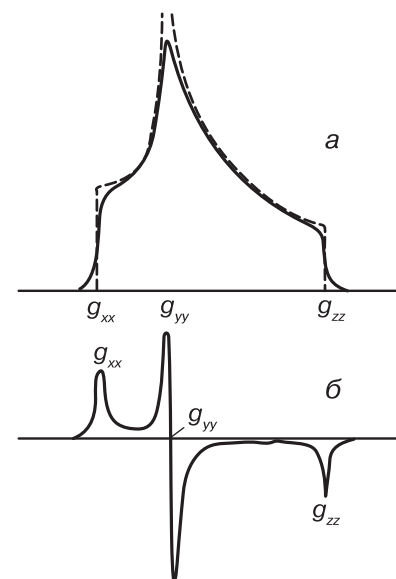


Рис. 3.15. Расчетные формы линий поглощения (а) и первой производной линии поглощения (б) для беспорядочно ориентированных парамагнитных частиц, не имеющих оси симметрии порядка $n \geq 3$, в отсутствие СТВ и в предположении, что $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$

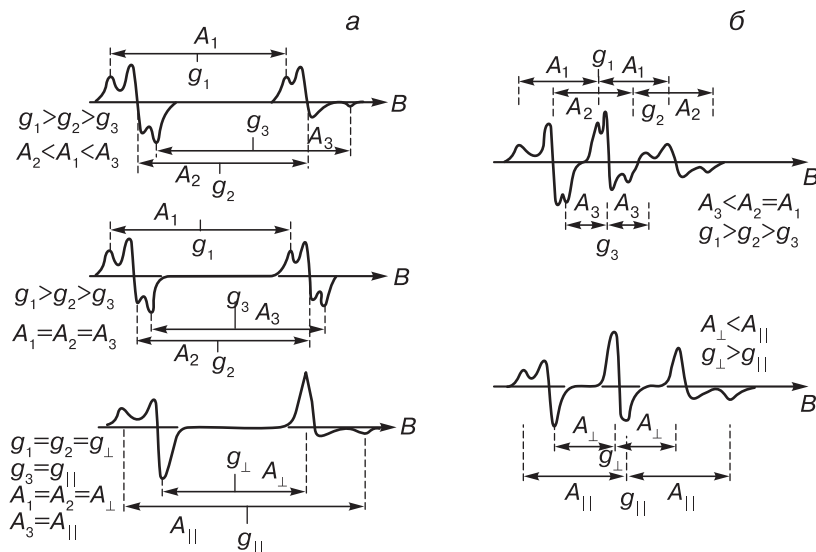


Рис. 3.16. Типичные спектры ЭПР радикалов, содержащих одно ядро со спином 0,5 (а) или 1 (б) с различными соотношениями компонент тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий

3.9. Некоторые причины, приводящие к изменению ширины отдельных линий в спектрах ЭПР

До сих пор нами предполагалось, что все линии в спектре ЭПР имеют одинаковую ширину, и в таком случае амплитуда линии $2Y'$ (см. раздел 6.2) в спектре, записанном в виде первой производной, действительно пропорциональна интенсивности (P) перехода, которая, в свою очередь, определяется вероятностью реализации соответствующего ядерного состояния в радикале. Существует несколько причин, приводящих к тому, что ширины линий ($\Delta B_{\text{макс}}$) в пределах одного спектра имеют различные значения. Поскольку в хорошем приближении связь между указанными величинами задается как $P \sim 2Y'(\Delta B_{\text{макс}})^2$, то становится понятным, что прямая пропорциональность между амплитудой производной и интенсивностью перехода не может быть соблюдена.

Основной причиной, приводящей к различиям в ширинах линий в спектре ЭПР, является анизотропия зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в радикалах, различие в ориентациях g -тензора и тензора СТВ и временная зависимость энергии этих взаимодействий, которая определяется интенсивностью броуновского движения радикала как целого и его отдельных групп.

В общем случае было показано, что ширины линий в спектре ЭПР могут быть приближенно определены как

$$\Delta B_{\text{макс}} \approx W + \sum_i C_i M_i + \sum_i E_i M_i^2,$$

где M_i — суммарная z -компонента квантового числа ядерного спина для i -ой группы полностью эквивалентных ядер, W , C и E — коэффициенты. Для случая парамагнитной частицы с СТС, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с одним ядром, зависимость ширины линии от спинового квантового числа m_I в спектре может быть представлена как

$$\Delta B_{\text{макс}} \approx \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2,$$

где α — член, включающий все эффекты уширения, одинаковые для всех линий спектра; β — коэффициент, который зависит от анизотропии g -тензора и тензора СТВ и определяется произведением анизотропных частей g -тензора и тензора СТВ; γ — коэффициент, который зависит только от анизотропии СТВ и определяется квадратом анизотропной части тензора СТВ. Оба эти коэффициента содержат в себе также параметр (время корреляции), характеризующий интенсивность броуновского движения парамагнитной частицы. Достаточно простым примером, иллюстрирующим сказанное, является спектр иона ванадила ($S = 1/2$, $I = 7/2$), имеющий аксиальносимметричные g -тензор и тензор СТВ (рис. 3.17).

Часто на практике наблюдается изменение ширины лишь некоторых линий в спектре ЭПР, что приводит к существенному изменению формы спектра и может привести к его неверной интерпретации. Это явление, называемое альтернированием линий,

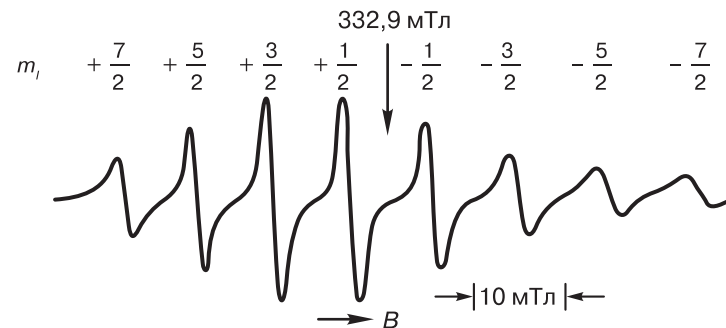


Рис. 3.17. Спектр ЭПР раствора ионов VO_2^+ ($S = 1/2$, $I = 7/2$) в толуоле, зарегистрированный при 236 К

наблюдается когда зависящее от времени сверхтонкое расщепление на идентичных ядрах модулируется броуновским движением в противофазе. Явление альтернирования линий можно проиллюстрировать на примере анион-радикала динитродурола, сверхтонкая структура спектра ЭПР которого образуется за счет взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами двух эквивалентных, т.е. имеющих равные усредненные во времени константы СТВ, ядер ^{14}N (рис. 3.18). Для анион-радикалов такого строения минимуму энергии соответствует состояние с одной нитрогруппой в плоскости ароматического кольца (константа СТВ на ядре ^{14}N этой нитрогруппы $\sim 1,4$ мТл), а другой — в плоскости, перпендикулярной ароматическому кольцу (константа СТВ на ядре ^{14}N этой нитрогруппы $\sim 0,05$ мТл). Следовательно, анион-радикалы динитродурола могут существовать в двух эквивалентных состояниях А и Б, а изменение констант СТВ определяется выводом нитрогруппы из плоскости ароматического кольца при повороте.

В области медленного превращения $A \leftrightarrow B$ должен наблюдаться спектр, приведенный на рис. 3.18а. При увеличении скорости превращения линии, соответствующие одинаковым ядерным конфигурациям А и Б (одинаковые $M = m_{I_1} + m_{I_2}$), будут смещаться к среднему (средневзвешенному) значению, как показано на рис. 3.18б. Видно, что три линии, с $M = 0$ (0, 0) и $M = \pm 2$, не смещаются и остаются узкими, линии с $M = \pm 1$ станут шире, так как они характеризуются заметным сдвигом, две линии с $M = 0$ ($-1, +1$) смещаются особенно сильно и практически не наблюдаются в спектре, а вместо них наблюдается одна узкая несмещенная линия с $M = 0$ (0, 0). Вид спектра ЭПР динитродурола при комнатной температуре показан на рис. 3.18в.

В настоящее время широко применяются методы парамагнитного зонда и парамагнитной метки для тестирования свойств окружения в некоторой микрообласти вблизи парамагнитной «репортерной» группы при изучении ее подвижности. Такими «репортерными» зондами и метками в подавляющем большинстве случаев служат радикалы, имеющие в своем составе парамагнитный азотокисный фрагмент $>\text{N}-\text{O}^\bullet$. Как правило используемые радикалы являются стабильными и структура их такова, что заместители при атоме азота имеют одинаковые или близкие электронные свойства и не содержат в ближайшем окружении азотокисного фрагмента (в β -положении к атому азота) ядра с магнитными моментами. Сверхтонкая структура спектра таких радикалов является результатом взаимодействия магнитного мо-

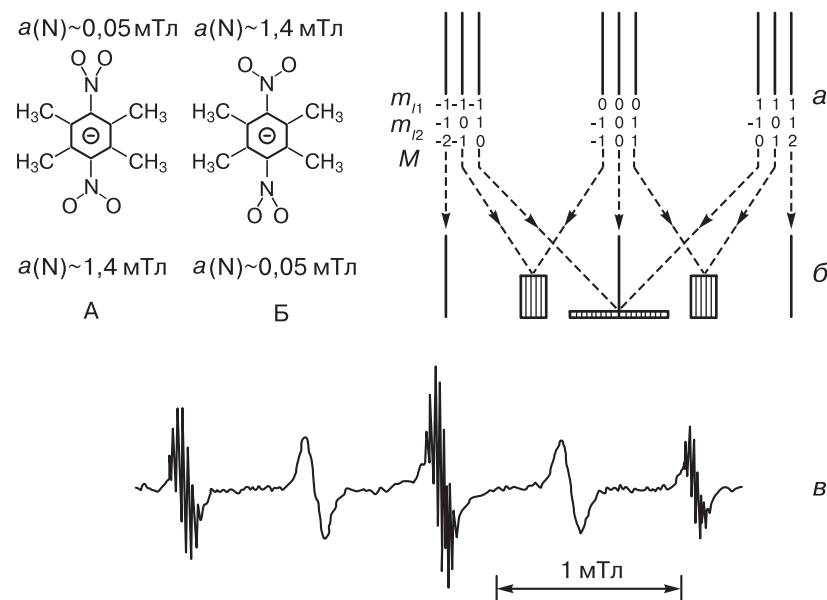


Рис. 3.18. Схема спектра радикала, содержащего два ядра с $m_{I_1} = m_{I_2} = 1$, при модуляции констант СТВ в противофазе в случае, когда частота взаимного превращения много меньше частоты переменного электромагнитного поля радиоспектрометра (а); при сравнимых частотах взаимного превращения и переменного электромагнитного поля (б); в — спектр ЭПР анион-радикала динитродурола в ДМФА, зарегистрированный при комнатной температуре

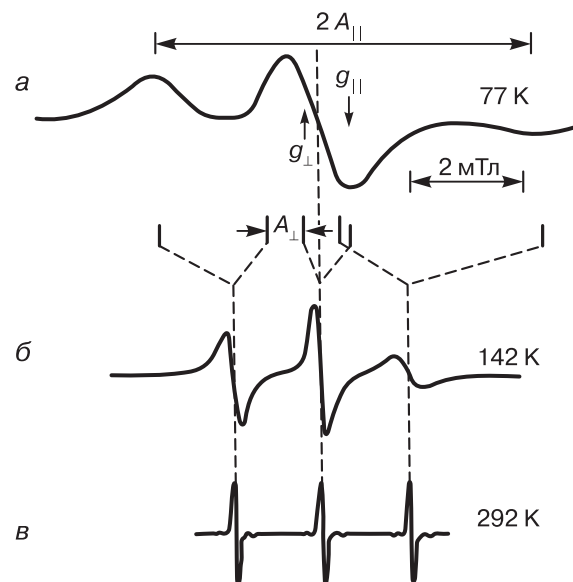


Рис. 3.19. Спектры ЭПР раствора ди-трет-бутил-азотокисного радикала в этаноле: а — при 77 К (стеклообразная матрица); б — при 142 К (вязкий раствор); в — при 292 К (раствор низкой вязкости)

мента неспаренного электрона с магнитным моментом одного ядра (^{14}N , $I = 1$) и ориентация главных осей практически аксиальносимметричных g -тензора и тензора СТВ в пространстве совпадает. В растворах умеренной вязкости скорость вращения радикала достаточна для полного усреднения анизотропных взаимодействий, однако существенно отличающиеся между собой смещения линий параллельной и перпендикулярной ориентаций, соответствующих $m_I = 0, +1$ и -1 , приводят к различным ширинам всех трех линий (рис. 3.19), причем вид спектра ЭПР существенным образом зависит от интенсивности и характера движения «репортерной» группы.

Из сказанного выше становится понятным, что одинаковая ширина линий по всему спектру — идеализированное представление. Причины, приводящие к неодинаковому уширению линий спектра ЭПР, осложняют спектры ЭПР и их интерпретацию, однако анализ уширений зачастую дает возможность получения важных сведений кинетического характера.

4. СИСТЕМЫ С $S = 1$ (БИРАДИКАЛЫ И РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ, МОЛЕКУЛЫ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ)

4.1. Бирадикалы и радикальные пары

Для частиц с $S = 1$, к которым принадлежат бирадикалы и радикальные пары, молекулы в основном и возбужденном триплетных состояниях (ионы в d^2 -состоянии будут рассмотрены ниже), кроме рассмотренных ранее и характерных для систем с $S = 1/2$ зеемановского и сверхтонких взаимодействий появляются дополнительно еще два существенных по энергии взаимодействия: обменное и диполь-дипольное взаимодействия между неспаренными электронами. Энергия обменного взаимодействия приводит к разделению уровней синглетного и триплетного состояний (рис. 3.20а), а энергия диполь-дипольного взаимодействия снимает вырождение между триплетными уровнями с разными значениями m_S даже в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 3.20б).

Механизм обменного взаимодействия имеет квантовомеханическую природу и связан со способностью электронов к делокализации и взаимодействию между двумя делокализованными в пространстве электронными спинами путем их обмена. Энергия триплетного состояния бирадикала отличается от энергии его синглетного состояния на величину энергии обменного взаимодействия. Энергия такого взаимодействия равна величине

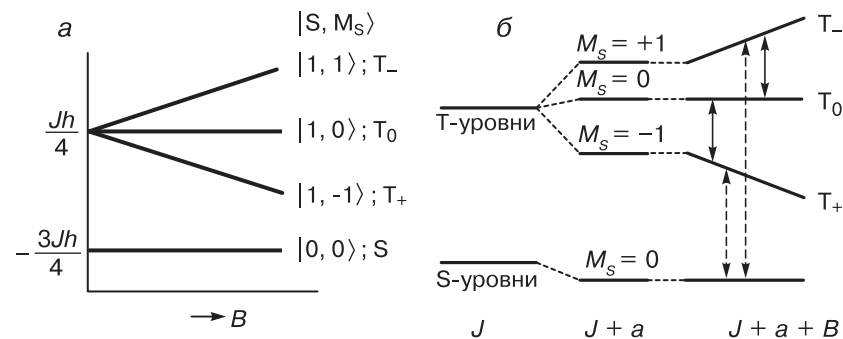


Рис. 3.20. Энергии состояний для системы из двух взаимодействующих электронов: а — при наличии только обменного взаимодействия; б — при наличии обменного и сверхтонкого взаимодействий; \longleftrightarrow — переходы между триплетными состояниями («разрешенные» Т-переходы), $\leftarrow \rightarrow$ — переходы между синглетным и триплетными состояниями («запрещенные» S-переходы)

обменного интеграла J и характеризует степень перекрытия орбиталей электронов (на расстоянии ковалентной связи величина $J \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$ и убывает по мере увеличения расстояния между спинами по закону, близкому к экспоненциальному). Поведение систем с обменным взаимодействием зависит от соотношения величины обменного интеграла и энергии теплового движения.

Рассмотрим структуру спектра ЭПР бирадикалов, состоящих из двух соединенных между собой органическим фрагментом одинаковых азотокисных радикалов, учитывая только изотропные зеемановское, обменное и сверхтонкое взаимодействия, при условии, что энергия обменного взаимодействия J является постоянной величиной.

На рис. 3.20 показана упрощенная картина энергий состояний системы из двух взаимодействующих электронов в предположении положительной величины J (величина J положительна, когда более низкую энергию имеет синглетное состояние, и отрицательна, когда более низкую энергию имеет триплетное состояние) и при условии сильного внешнего магнитного поля. Для такого «нулевого» приближения, полагая что константа изотропного СТВ $|a| \ll |J|$ (для азотокисных радикалов константа СТВ на ядре ^{14}N составляет величину $\approx 1,4\text{--}1,6 \text{ мТл} \approx 40\text{--}45 \text{ МГц} \approx 0,00133\text{--}0,00150 \text{ см}^{-1}$), зависимость энергий двух из трех триплетных уровней от B может быть определена как $E_{1,\pm 1} = \pm g \beta B + hJ/4$ (величина J выражена в единицах частоты), энергия триплетного уровня с нулевой проекцией суммарного электронного спина на

направление B — как $E_{1,0} = hJ/4$ и энергия синглетного уровня — как $E_{0,0} = -3hJ/4$.

Случай, когда $|a| \gg |J|$, можно рассматривать как две невзаимодействующие системы с $S = 1/2$ и $I = 1$, и изотропный спектр ЭПР таких бирадикалов будет идентичен спектру аналогичных монарадикалов: три равноотстоящих линии равной интегральной интенсивности с расстоянием между ними равным константе СТВ. Если энергией сверхтонкого взаимодействия по сравнению с энергией обменного взаимодействия пренебречь нельзя, т.е. когда $|a| \sim |J|$ (рис. 3.20б), то происходит смешивание триплетного T_0 и синглетного S -состояний и для каждой пары значений m_1 и m_2 (m_1 и m_2 — проекции ядерных спинов двух ядер ^{14}N , каждое из которых может принимать значения $\pm 1, 0$) наблюдается по четыре перехода с изменением общего электронного спина бирадикальной частицы на единицу: «разрешенные» переходы $T_{\pm} \leftrightarrow T_0$ (Т-переходы) и «запрещенные» переходы $T_{\pm} \leftrightarrow S$ (S-переходы).

Частоты Т- и S-переходов равны:

$$\omega_T = \omega_0 - a \frac{m_1 + m_2}{2} \pm \frac{J - \sqrt{J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2}}{2}$$

и

$$\omega_S = \omega_0 - a \frac{m_1 + m_2}{2} \pm \frac{J + \sqrt{J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2}}{2},$$

где $\omega_0 = g \beta B_0/h$. Энергии этих переходов равны $h\omega_T$ и $h\omega_S$ соответственно, а интенсивности их пропорциональны величинам $\{1 + \varepsilon\}$ для Т-переходов и $\{1 - \varepsilon\}$ для S-переходов, где

$$\varepsilon = \frac{J}{\sqrt{J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2}}.$$

Как уже было отмечено, при $J/a \approx 0$ ($|a| \gg |J|$) спектр ЭПР состоит из трех линий, соответствующих монарадикальному фрагменту. С увеличением отношения J/a вид спектра непрерывно меняется: линии, соответствующие одинаковым проекциям обоих ядерных спинов ^{14}N (для них $m_1 - m_2 = 0$) не изменяют своего положения и находятся всегда при $(\omega - \omega_0)/a = \pm 1, 0$, четыре линии (с $m_1 - m_2 = \pm 1$), расположенные попарно и симметрично относительно центра спектра, смещаются к предельному (при $J/a \rightarrow \infty$) положению $(\omega - \omega_0)/a = \pm 0,5$ и две линии с $m_1 - m_2 = \pm 2$ смещаются симметрично от своих первоначальных положений при $(\omega - \omega_0)/a = \pm 1$ к предельному положению $(\omega - \omega_0)/a = 0$. (Линии S-переходов при увеличении J быстро

смещаются к краям спектра сильно уменьшаясь в интенсивности и при $J/a \geq 2$ они практически не наблюдаются в спектре.) Схема линий изотропного спектра ЭПР азотокисного бирадикала показана на рис. 3.21.

В качестве иллюстрации на рис. 3.22 приведены спектры ЭПР бирадикалов с различными значениями J/a .

Таким образом, вид изотропного спектра бирадикала зависит от энергии обменного взаимодействия и определяется абсолютной величиной отношения энергии обменного взаимодействия к энергии сверхтонкого взаимодействия: в изотропном спектре ЭПР бирадикала с одинаковыми радикальными фрагментами всегда присутствуют основные компоненты, соответствующие

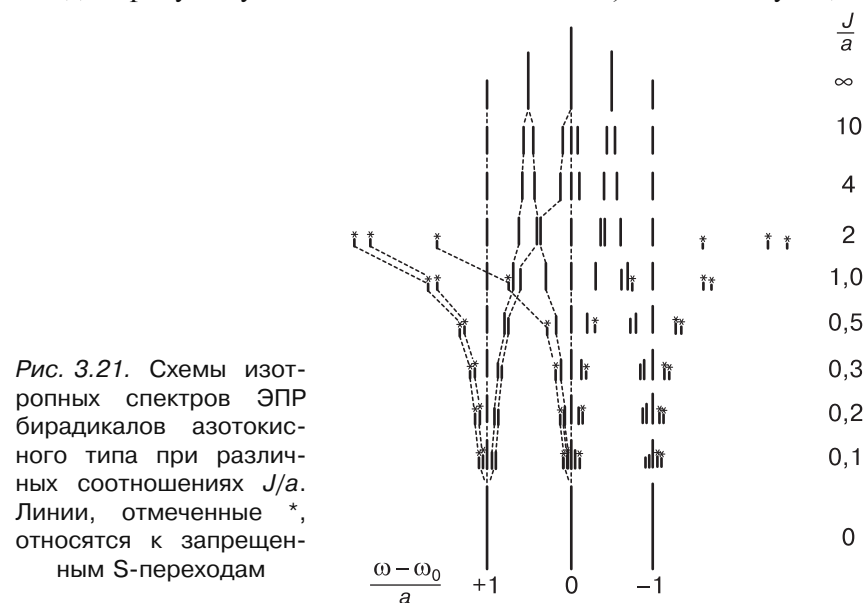


Рис. 3.21. Схемы изотропных спектров ЭПР бирадикалов азотокисного типа при различных соотношениях J/a . Линии, отмеченные *, относятся к запрещенным S-переходам

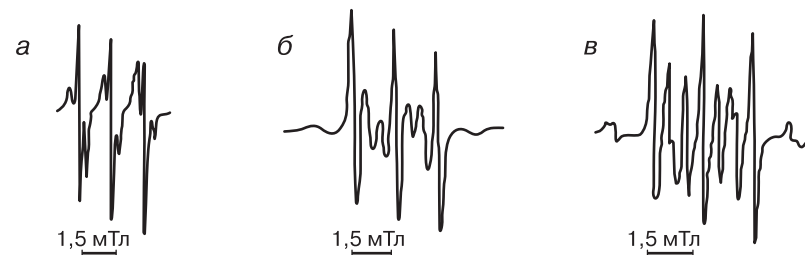


Рис. 3.22. Спектры ЭПР растворов бирадикалов в бензоле при комнатной температуре: а — $^*\text{ROSOR}^*$ ($J/a \approx 0,2$); б — $^*\text{RCOOCOOR}^*$ ($J/a \approx 0,5$); в — $^*\text{ROCONHCOOR}^*$ ($J/a \approx 1,0$)

спектру монадиального фрагмента, причем каждая основная линия СТС оказывается окруженной дублетом линий, обусловленных существованием обменного взаимодействия, с расщеплением в дублете, равным $|J|$.

Интерпретация анизотропных спектров ЭПР бирадикалов является сложной задачей, поскольку кроме изотропных взаимодействий необходимо учитывать другие факторы (анизотропные зеемановское, обменное и сверхтонкое взаимодействия, магнитное диполь-дипольное взаимодействие радикальных фрагментов).

4.2. Диполь-дипольное взаимодействие между электронами, тонкая структура спектра

Электрон со спиновым магнитным моментом $\mu = -g\beta S$, создает на расстоянии r от себя локальное магнитное поле напряженностью $H_{\text{лок}} = \pm\mu/r^3$ (рис. 3.23).

От взаимодействующих между собой по диполь-дипольному механизму электронов, принадлежащих двум центрам радикальной пары, при фиксированных значениях r и θ , в спектре ЭПР будут наблюдаться две линии (рис. 3.24а). Эти линии — тонкая структура спектра ЭПР, являющаяся результатом взаимодействия магнитных моментов электронов, в отличие от СТС спектра

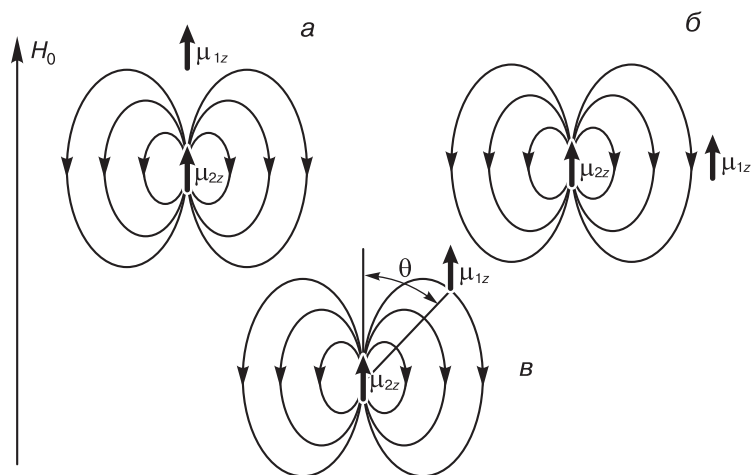


Рис. 3.23. Различное расположение магнитных диполей двух взаимодействующих электронов: а — μ_{1z} параллелен $H_{\text{лок}}$; б — μ_{1z} антипараллелен $H_{\text{лок}}$; в — угол θ между μ_{1z} и $H_{\text{лок}}$ ($90^\circ < \theta < 0^\circ$); направление $H_{\text{лок}}$ показано замкнутыми линиями

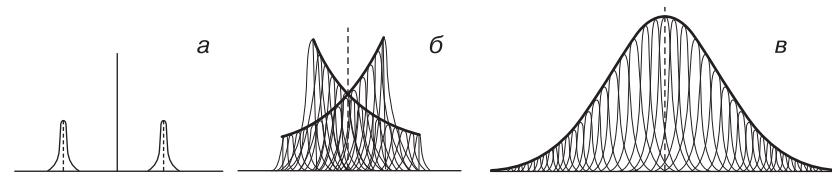


Рис. 3.24. Изменение формы линии поглощения при диполь-дипольном взаимодействии в зависимости от взаимной ориентации диполей и расстояния между ними: а — при фиксированных r и θ ; б — при фиксированных r ; в — при нефиксированных r и θ

ЭПР, являющейся результатом взаимодействия магнитных моментов неспаренного электрона и ядер. Величина расщепления D' (в единицах поля) или D (в единицах энергии) между линиями тонкой структуры, возникшей вследствие диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов электронов в паре, равна

$$D' = \frac{D}{g\beta} = \frac{3g\beta(3\cos^2\theta - 1)}{2r^3} \approx \frac{3\beta(3\cos^2\theta - 1)}{r^3},$$

поскольку $g \approx 2$. Видно, что в зависимости от взаимной ориентации диполей в паре, которая определяется углом θ , величина расщепления между линиями тонкой структуры может меняться в широких пределах: от $D_{\parallel} \approx 6\beta/r^3$ до $D_{\perp} \approx -3\beta/r^3$ (рис. 3.24б).

Линии тонкой структуры спектров радикальных пар могут быть существенно уширены как вследствие анизотропии электрон-электронного взаимодействия, так и из-за разброса расстояний между центрами локализации неспаренных электронов в паре (рис. 3.24в).

Анализ тонкой структуры спектра для радикальных пар, состоящих из одинаковых (или близких по магнитным характеристикам) радикалов аналогичен анализу тонкой структуры спектра для молекул в триплетном состоянии в предположении их аксиальной симметрии.

4.3. Молекулы в триплетном состоянии, параметры D и E

Если энергетический промежуток между триплетным и ближайшим синглетным состояниями таков, что не происходит смешивания этих двух состояний, можно рассматривать переходы только между триплетными уровнями. Для системы из двух взаимодействующих электронов в магнитном поле возможны три возможные ориентации пары электронов с проекциями m_S суммарного спинового момента на направление индукции внешнего

постоянного магнитного поля равными +1, 0 и -1. Если не принимать во внимание существование внутренних электрических полей в кристаллических и аморфных веществах, то для обоих разрешенных переходов ($m_S = 0 \leftrightarrow m_S = +1$ и $m_S = -1 \leftrightarrow m_S = 0$) условие резонанса будет иметь место при одном и том же значении напряженности внешнего магнитного поля (рис. 3.25а).

В реальных кристаллах и в аморфных веществах всегда существуют внутренние электрические поля, которые снимают вырождение уровней с разными квантовыми числами (эффект Штарка), но вырождение уровней с одинаковыми квантовыми числами разного знака не снимается. В результате два разрешенных перехода будут регистрироваться при разных значениях индукции внешнего магнитного поля (рис. 3.25б). Для систем с орторомбической и более низкой симметрией все три состояния будут невырожденными (рис. 3.25в).

Энергии уровней триплетной молекулы могут быть выражены с использованием двух независимых параметров D и E :

$$W_x = \frac{D}{3} - E, \quad W_y = \frac{D}{3} + E \quad \text{и} \quad W_z = -2 \frac{D}{3}.$$

Параметры D и E , зависящие только от расстояния между двумя электронами с параллельными спинами, называются параметрами расщепления в нулевом поле и в единицах энергии могут быть выражены следующим образом:

$$D = \frac{3g^2\beta^2}{4} \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \quad \text{и} \quad E = \frac{3g^2\beta^2}{4} \left\langle \frac{y^2 - x^2}{r^5} \right\rangle,$$

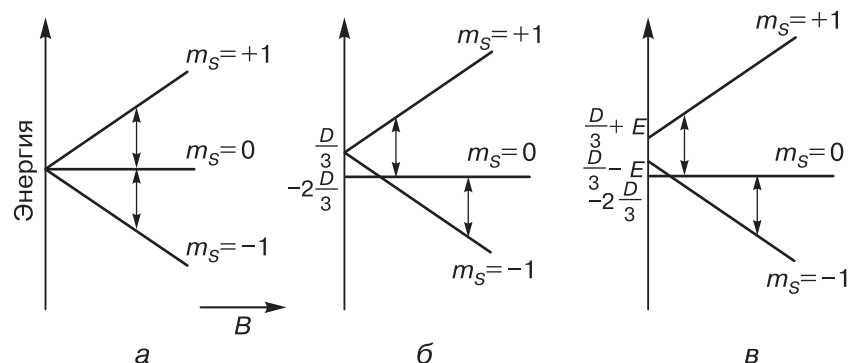


Рис. 3.25. Энергии состояний и переходы для системы с суммарным электронным спином $S = 1$: а — в отсутствие расщепления в нулевом поле; б — при наличии расщепления в нулевом поле, аксиальной симметрии и $B \parallel Z$; в — при наличии расщепления в нулевом поле и $B \parallel Z$

где r — расстояние между электронами. Из приведенных выражений видно, что параметр D характеризует отклонение симметрии дипольного взаимодействия между электронами от сферической симметрии, а параметр E — от аксиальной симметрии.

На рис. 3.26 приведены схемы уровней энергии для возбужденного триплетного состояния нафталина и возможные переходы между уровнями. Для каждой ориентации, когда направление внешнего магнитного поля совпадает с одной из осей молекулярной системы координат (X , Y и Z), возможны по два «разрешенных» ($\Delta m_S = \pm 1$) и один «запрещенный» ($\Delta m_S = \pm 2$) переходы. Отметим, что в зависимости от величин D и E и энергии кванта радиочастотного поля $h\nu_0$, который определяется типом используемого радиоспектрометра, некоторые переходы могут не регистрироваться.

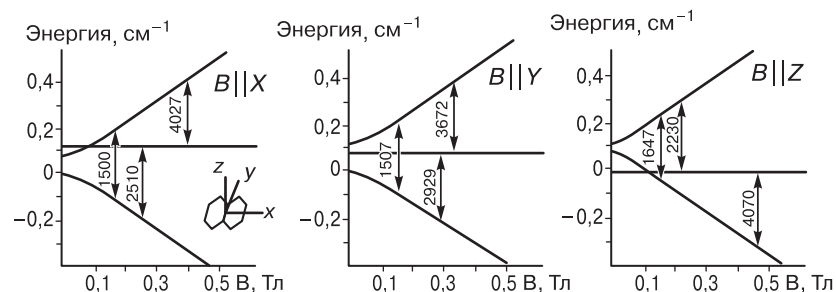


Рис. 3.26. Зависимость энергий состояний от индукции внешнего магнитного поля для молекул нафталина в низшем триплетном состоянии (указаны резонансные значения переходов, $\text{Тл} \cdot 10^4$)

4.4. Форма спектра ЭПР для триплетных молекул в неориентированных системах

На рис. 3.27 приведен спектр ориентированных случайным образом триплетных молекул с параметрами D' и E' . Структура спектра может быть описана без учета электрон-ядерных взаимодействий, энергия которых много меньше энергии электрон-электронных взаимодействий, и является тонкой структурой спектра ЭПР. Параметры D' и E' для триплетных молекул пердеитеронафталина можно определить из экспериментального спектра, представленного на этом же рисунке (переходы $\Delta m_S = \pm 2$, располагающиеся примерно в «половинном» поле, имеют малую угловую зависимость, обычно не разрешены и регистрируются как один переход).

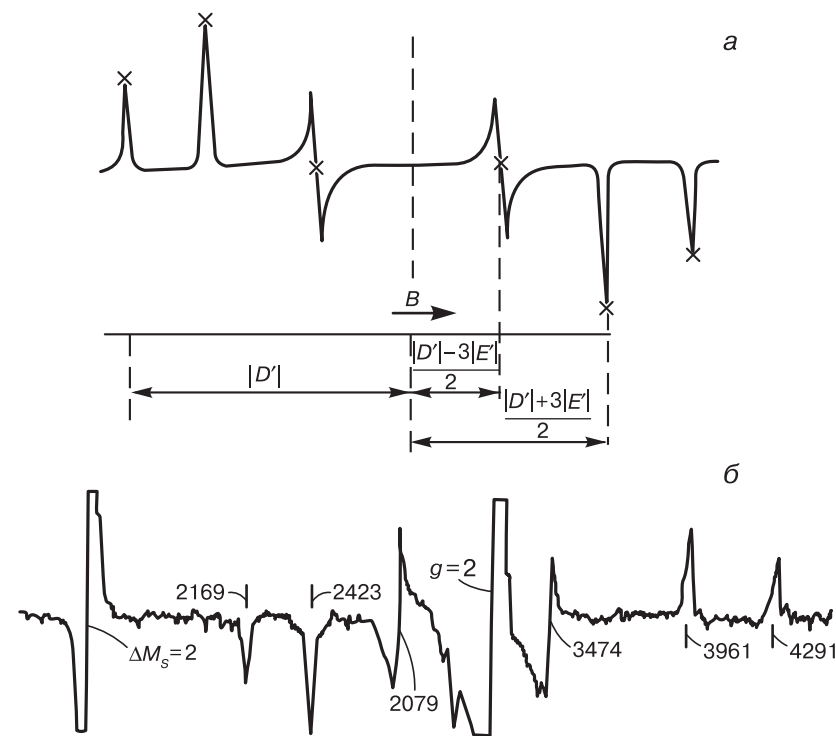


Рис. 3.27. а — Кривая производной линии поглощения для беспорядочно ориентированных триплетных систем при данных D' , E' . Показана только область «разрешенных» переходов ($\Delta M_S = \pm 1$); точки, отмеченные «х», соответствуют резонансным значениям поля, когда оно ориентировано вдоль одной из главных осей систем; б — спектр ЭПР возбужденных триплетных состояний пердеутеронафталина в стеклообразной углеводородной матрице при 77 К ($\Delta M_S = \pm 2$ — область, соответствующая «запрещенным» переходам; линии в области $g \approx 2$ принадлежат свободным радикалам, образовавшимся из пердеутеронафталина; указаны резонансные значения переходов, Тл $\cdot 10^4$)

Параметр E отличен от нуля для систем с орторомбической или с более низкой симметрией, для систем с симметрией выше орторомбической — $E = 0$.

На рис. 3.28 приведен теоретически рассчитанный спектр ЭПР ориентированных случайным образом триплетных молекул, имеющих аксиальную симметрию, определение параметра D' для которых из спектра представляется очевидным.

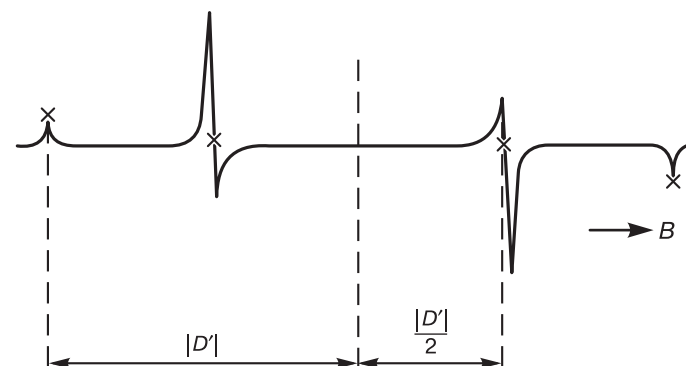


Рис. 3.28. Кривая производной линии поглощения для беспорядочно ориентированных триплетных систем при данном значении D' ($E' = 0$). Показана только область, соответствующая «разрешенным» переходам; точки, отмеченные «х», соответствуют резонансным значениям поля, когда оно ориентировано вдоль оси Z (колоколообразная форма) или перпендикулярно оси Z

5. $3d^n$ -ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Существует большой класс парамагнитных систем, для которых даже качественное понимание спектров невозможно без рассмотрения не только параметров парамагнитной частицы, но и свойств ее окружения. Примерами таких систем служат ионы элементов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - и $5f$ -групп с незаполненными d - и f -электронными оболочками. Поскольку интерпретация спектров ЭПР парамагнитных ионов требует знания специальных разделов физики и математики, рассмотрим только основные особенности этих спектров ЭПР в кристаллической фазе на примере имеющих частично заполненные d -орбитали ионов элементов nd -групп, когда положительно заряженный ион металла находится в окружении отрицательно заряженных или нейтральных лигандов.

5.1. Векторная модель орбитального и спинового магнетизма оболочки многоэлектронных атомов, спин-орбитальное взаимодействие

Описание квантовых состояний электронной оболочки многоэлектронных атомов, кроме задания чисел электронов с главным и орбитальным квантовыми числами требует знания ее полных векторов орбитального (L) и спинового (S) моментов. (Сразу же

заметим, что векторная модель — лишь способ описания, используемый для наглядности.)

Орбитальное квантовое число L , определяющее суммарный вектор орбитального момента \mathbf{L} , в случае для двух электронов с квантовыми числами l_1 и l_2 имеет следующие возможные значения:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 \quad (l_1 \geq l_2).$$

Величины вектора \mathbf{L} и суммарного орбитального магнитного момента μ_L равны

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)} \quad \text{и} \quad \mu_L = \frac{eh}{4\pi mc} \sqrt{L(L+1)}$$

соответственно. Проекции этих векторов на направление индукции внешнего магнитного поля определяются в единицах $h/2\pi$ орбитальными магнитными квантовыми числами

$$m_L = -L, -(L-1), \dots, (L-1), L.$$

Для суммарного спинового момента и соответствующего ему магнитного момента имеют место соотношения:

$$S = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}, \quad \mu_S = \frac{eh}{2\pi mc} \sqrt{S(S+1)}$$

и $m_S = -S, -(S-1), \dots, (S-1), S.$

Для большинства элементов периодической системы полный угловой момент количества движения \mathbf{J} многоэлектронной оболочки является векторной суммой результирующего орбитального и результирующего спинового моментов: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Полное угловое квантовое число J принимает следующие значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S + 1, L - S,$$

число которых равно $2S + 1$ если $L \geq S$, и

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L + 1, S - L,$$

число которых равно $2L + 1$ если $L < S$. Величина вектора

$$J = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)},$$

проекция вектора на направление индукции \mathbf{B} внешнего магнитного поля в единицах $h/2\pi$ определяются результирующими квантовыми числами

$$m_J = -J, -(J-1), \dots, (J-1), J.$$

Как видно из рис. 3.29, сложение механических (\mathbf{S} и \mathbf{L}) и магнитных

$$\mu_S = \frac{eh}{2\pi mc} \sqrt{S(S+1)} \quad \text{и} \quad \mu_L = \frac{eh}{4\pi mc} \sqrt{L(L+1)}$$

моментов электронной оболочки атома из-за магнитомеханической аномалии спина вектор суммарного магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ составляет с суммарным вектором механического движения \mathbf{J} угол

$$\cos \angle \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} = \frac{m_J}{\sqrt{J(J+1)}},$$

отличающийся от 180° (μ_J — проекция суммарного магнитного момента на направление вектора \mathbf{J}).

Прецессия векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} вокруг направления вектора \mathbf{J} приводит к прецессии вокруг этого же направления и магнитных моментов μ_L и μ_S . Если каждый из векторов магнитных моментов разложить на параллельную и перпендикулярную составляющие относительно направления вектора \mathbf{J} , то эффективный магнитный момент электронной оболочки атома будет равен сумме параллельных проекций орбитального и спинового магнитного моментов

$$\mu_J = \mu_L \cos \angle \mathbf{L} \wedge \mathbf{J} + \mu_S \cos \angle \mathbf{S} \wedge \mathbf{J},$$

поскольку значения перпендикулярных составляющих каждого из векторов в среднем во времени за период вращения будут равны нулю. Используя стандартные тригонометрические формулы можно получить, что

$$\cos \angle \mathbf{L} \wedge \mathbf{J} = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)J(J+1)}}$$

и

$$\cos \angle \mathbf{S} \wedge \mathbf{J} = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)J(J+1)}}.$$

Тогда

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \frac{eh}{4\pi mc},$$

где величина

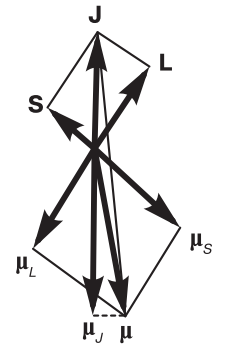


Рис. 3.29. Сложение механических и магнитных моментов электронной оболочки атома

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

называется фактором Ланде электронной оболочки¹.

Правила векторного сложения орбитальных и спиновых моментов для электронов в многоэлектронной оболочке (сначала складываются орбитальные и спиновые моменты электронов, а затем результирующие моменты — в полный угловой момент) соответствуют LS -связи Рассела—Саундерса (теореме Рассела—Саундерса), которая определяет, что если атом, например, имеет два электрона со спиновыми угловыми моментами s_1 и s_2 и орбитальными угловыми моментами l_1 и l_2 , то существует возможность взаимодействия двух спиновых моментов (s_1 с s_2) и двух орбитальных моментов (l_1 с l_2), также как и возможность взаимодействия s_1 с l_2 и s_2 с l_1 , и тогда рассмотренные взаимодействия можно расположить в ряд $s_1 s_2 > l_1 l_2 \gg s_1 l_1 = s_2 l_2 \gg s_1 l_2 = s_2 l_1$. При таком рассмотрении разности энергий состояний электронной оболочки с различными моментами \mathbf{L} и \mathbf{S} больше, чем разности энергий с данными \mathbf{L} и \mathbf{S} , но различными \mathbf{J} , т.е. с различными взаимными ориентациями заданных по величине векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} . В отсутствие других, кроме электростатических, взаимодействий между электронами каждый энергетический уровень с данными \mathbf{L} и \mathbf{S} в соответствии с возможными ориентациями этих векторов относительно направления вектора индукции внешнего магнитного поля был бы $(2L+1)(2S+1)$ -кратно вырожден. Под влиянием существующих в многоэлектронной оболочке магнитных взаимодействий электронов может происходить расщепление $(2L+1)(2S+1)$ -кратно вырожденного уровня с заданными \mathbf{L} и \mathbf{S} на совокупность близких по энергии уровней с различными значениями полного момента \mathbf{J} ; число таких уровней равно $2S+1$, если $L \geq S$, или $2L+1$, если $L < S$.

Как и следовало ожидать, если орбитальный момент электронной оболочки отсутствует ($L=0$), то $J=S$ и $g_J=g_S=2$, а для чисто орбитального момента ($S=0$), то $J=L$ и $g_J=g_L=1$. Кроме того легко видеть, что для различных уровней мультиплета (при данных L и S) фактор Ланде изменяется по своей величине в определенных пределах, соответствующих экстремальным значениям квантового числа J : если $L > S$, то $J = L \pm S$ и

$$1 + \frac{S}{L+S} \geq g_J \geq 1 - \frac{S}{L-S+1}$$

¹ Формула для фактора Ланде не применима к состоянию 0D_5 , для которого $S=2$, $L=2$ и $J=0$ (см. ниже табл. 3.6; для $J=0$ значение $g_J = L+2$).

и если $L < S$, то $J = S \pm L$ и

$$1 + \frac{S}{S+L} \geq g_J \geq \frac{S+1}{S-L+1}.$$

Энергия спин-орбитального взаимодействия представляется некоторым усредненным числовым коэффициентом — константой спин-орбитального взаимодействия. В многоэлектронных атомах, у которых наблюдается существенное экранирование заряда ядра электронами внутренних оболочек, эффективность спин-орбитальной связи характеризуется параметром спин-орбитального взаимодействия ξ (параметр Гриффита), пропорциональным эффективному заряду ядра $Z_{\text{эфф}}$, на орбитали которого локализован неспаренный электрон, и обратно пропорциональным величине $\langle r^3 \rangle$:

$$\xi = \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{2m^2 c^2 \langle r^3 \rangle},$$

где m и e — масса и заряд электрона, c — скорость света, r — среднее расстояние неспаренного электрона от ядра. При анализе влияния спин-орбитальной связи на квантовое состояние атома, или терм, как правило, используется параметр λ , который описывает свойства данного терма и меняется при описании свойств другого терма: $\lambda = \pm \xi/2S$, где $S = \sum s_i$ — спиновая мультиплетность состояния (знак «+» используется, когда внешняя оболочка заполнена менее чем на половину, знак «—» — когда внешняя оболочка заполнена более чем на половину).

Вклад орбитального момента к спиновому приводит к смешиванию близлежащих термов различной симметрии, поэтому его необходимо, в частности, учитывать при анализе спектров парамагнитных ионов. Главными факторами, определяющими константы спин-орбитального взаимодействия, являются заряд иона, симметрия и сила кристаллического поля, определяющие порядок расположения и природу термов, на которых находятся электроны (см. табл. 3.3).

5.2. Элементы теории кристаллического поля; энергии d -орбиталей в кристаллических полях различной симметрии

Как правило, положительно заряженный ион металла имеет в своей координационной сфере отрицательные ионы или нейтральные молекулы, которые в теории кристаллического поля

Таблица 3.3

Рассчитанные величины констант спин-орбитального взаимодействия для свободных ионов элементов 3d-группы различной валентности (ξ , см⁻¹) и в полях лигандов различной симметрии (ξ и λ , см⁻¹)

Валентность Элемент	0	1	2	3	4	5	6
Sc	67	53	80	—	—	—	—
Ti	111	88	121	155	—	—	—
V	158	136	170	210	248	—	—
Cr	223	222	230	273	327	380	—
Mn	239	254	300	352	402	475	540
Fe	391	356	400	460	514	590	665
Co	517	456	515	580	650	715	790
Ni	603 (d^9s^1)	603	630	715	790	865	950
Cu	817 (d^9s^2)	828 (d^9s^1)	830	890	960	1030	1130

Ион	ξ	Слабое октаэдрическое		Сильное октаэдрическое		Слабое тетраэдрическое	
		Терм основного состояния*	λ	Терм основного состояния*	λ	Терм основного состояния*	λ
Ti ³⁺	155	² T _{2g}	155	² T _{2g}	155	² E	155
V ³⁺	210	³ T _{1g}	105	³ T _{2g}	105	³ A ₂	105
V ²⁺	170	⁴ A _{2g}	57	⁴ A _{2g}	57	⁴ A _{2g}	57
Cr ²⁺	230	⁵ E _g	58	³ T _{1g}	-115	⁵ T ₂	58
Mn ²⁺	300	⁶ A _{1g}	—	² T _{2g}	-300	⁶ A ₁	—
Fe ²⁺	400	⁵ T _{2g}	-100	¹ A _{1g}	—	⁵ E	-100
Co ²⁺	515	⁴ T _{1g}	-172	² E _g	-515	⁴ A ₂	-172
Ni ²⁺	630	³ A _{2g}	-313	³ A _{2g}	-315	³ T ₁	-315
Cu ²⁺	830	² E _g	-830	² E _g	-830	² T ₂	-830

* Обозначения A(a), E(e) и T(t) — невырожденные, дважды вырожденные и трижды вырожденные состояния (орбитали), соответственно. Индексы g и u используются для обозначения четной и нечетной симметрии соответственно; индексы 1 и 2 обозначают соответственно четную и нечетную симметрию по отношению к операции поворота на 90° вокруг осей x, y или z.

рассматриваются как точечные отрицательные заряды или диполи. Лиганды действуют на электроны внешней оболочки иона металла (d-электроны) двумя возможными путями: созданием электростатического поля отрицательных зарядов и образовани-

ем связи между орбиталями лигандов и d-электронов. Вследствие взаимодействия заселенных орбиталей с орбиталями окружающих ион лигандов и неравномерности этих взаимодействий, возникает неравномерность в распределении электронной плотности, энергии различных d-орбиталей становятся различными. Таким образом, лиганды приводят к снятию вырождения энергетических уровней d-электронов центрального иона в поле лигандов.

Для большинства соединений переходных металлов характерна октаэдрическая геометрия лигандного окружения центрального иона. В соединениях с такой геометрией лигандного окружения энергии орбиталей d_{z²} и d_{x²-y²} увеличиваются (орбитали направлены прямо на лиганды) по сравнению с энергией орбиталей d_{xy}, d_{yz} и d_{xz} (рис. 3.30); разность между энергиями орбиталей этих типов (Δ) — расщепление в поле лигандов. Практика показывает, что идеальные структуры координационного окружения с группой симметрии O_h в комплексах встречаются редко. На идеальную октаэдрическую структуру координационного окружения, как правило, накладываются тетрагональное, ромбическое или тригональное искажения. При тетрагональном искажении лиганды, расположенные по оси z могут быть ближе к иону металла или дальше от него, чем четыре лиганда в плоскости xy; при ромбическом — к тетрагональному искажению добавляется смещение лигандов, лежащих на оси x или оси y; при тригональном искажении лиганды на двух треугольных гранях, перпендикулярных

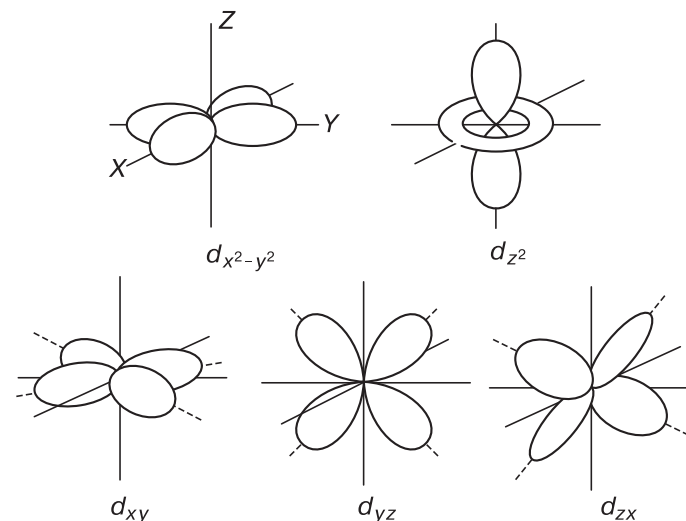


Рис. 3.30. Формы одноэлектронных d-орбиталей

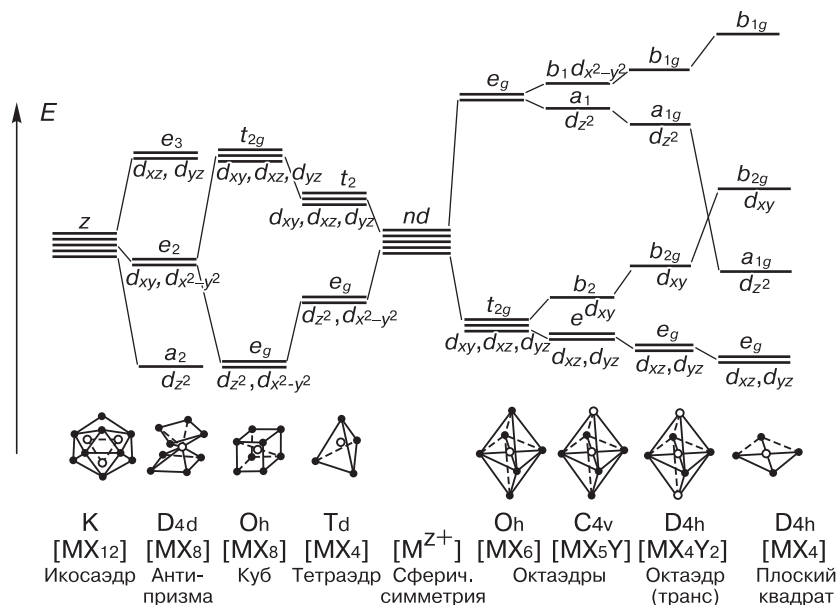


Рис. 3.31. Расщепление d -орбиталей в полях различной симметрии

оси третьего порядка, смещаются к иону металла или от него. На рис. 3.31 приведены схемы расщепления d -орбиталей в поле лигандов с различной симметрией.

Последовательность заполнения электронами *d*-орбиталей иона зависит от силы поля лигандов (табл. 3.4). Если поле лиган-

Таблица 3.4

Расположение спинов *d*-электронов в высокоспиновых и низкоспиновых октаэдрических комплексах

Число элект- ронов	Высокоспиновые						Низкоспиновые					
	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	Спин S	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	Спин S
1	↑	—	—	—	—	1/2	↑	—	—	—	—	1/2
2	↑	↑	—	—	—	1	↑	↑	—	—	—	1
3	↑	↑	↑	—	—	3/2	↑	↑	↑	—	—	3/2
4	↑	↑	↑	↑	—	2	↑	↑	↑↓	—	—	1
5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	↑	↑↓	↑↓	—	—	1/2
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	↑↓	↑↓	↑↓	—	—	0
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑	—	1/2
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	1/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	1/2

дов слабое и величина Δ меньше, чем кулоновская и обменная энергии электронов в свободном ионе, то в поле лигандов электронные конфигурации ионов будут высокоспиновыми. Если поле лигандов сильное и значение Δ существенно превышает кулоновскую и обменную энергии электронов, то электроны сначала будут занимать три орбитали с более низкой энергией, при этом электронный спин достигает максимального значения, равного $3/2$, и только тогда, когда число d -электронов будет больше шести, они начнут занимать орбитали d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$, при этом электронный спин достигает другого максимального значения, равного 1 , т.е. электронные конфигурации ионов в сильном поле лигандов будут низкоспиновыми.

5.3. Обозначения и свойства термов основных состояний $3d^n$ -ионов в поле лигандов октаэдрической симметрии

В табл. 3.5 приведены обозначения симметрии орбиталей атомов переходных металлов для различной геометрии координационного окружения (см. пояснение к табл. 3.3).

Для парамагнитных ионов важнейшим взаимодействием является спин-орбитальное, и основными величинами, определяющими их свойства, являются суммарные спиновый и орбитальный моменты. Для указания значения суммарного электронного орбитального момента для атома (или иона) применяют обозначения, принятые в спектроскопии: S , P , D , F и т.д. Для обозначения терма состояния иона применяется символ, соответствующий

Таблица 3.5

Симметрия орбиталей переходных металлов в комплексах

Атомные орбитали	Октаэдр O_h	Тетраэдр T_d	Квадрат D_{4h}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}
p_x	t_{1u}	t_2	e
p_y	t_{1u}	t_2	e
p_z	t_{1u}	t_2	a_{2u}
d_{xy}	t_{2g}	t_2	b_{2g}
d_{xz}	t_{2g}	t_2	e_g
d_{yz}	t_{2g}	t_2	e_g
d_{z^2}	e_g	e	a_{1g}
$d_{x^2-y^2}$	e_g	e	b_{1g}
f_{xyz}	a_{2u}	a_2	a_{2u}

щий L этого иона (L — сумма максимально возможных значений орбитальных квантовых чисел l для d -электронов, если $L = 0$, то S , если $L = 1$, то P , если $L = 2$, то D , если $L = 3$, то F и т.д.). Индекс слева вверху указывает на мультиплетность ($2S + 1$), а справа внизу — на значение квантового числа J полного момента иона. Величина J может принимать значения от $L + S$ до $|L - S|$; частицы, находящиеся с состояниях с разными значениями J характеризуются различающимися энергиями взаимодействия между спиновым и орбитальным моментами. (Индексы S и J используются также для обозначения полного спинового квантового числа парамагнитной частицы и величины обменного интеграла, однако из контекста всегда понятен смысл обозначений S и J в конкретном случае). Орбитальное вырождение каждого терма можно определить, используя принцип Паули, согласно которому в атоме (или ионе) не может быть электронов с одинаковым набором квантовых чисел (главного, орбитального и спинового): орбитальное вырождение терма с квантовым числом полного ор-

Таблица 3.6

Свойства свободных $3d^n$ -ионов в основном состоянии и термов основных состояний в поле лигандов октаэдрической симметрии

Число d -электронов	Квантовые числа основного состояния			Орбитальное вырождение	Спектроскопический символ	Конфигурация нижнего уровня	Терм основного состояния в комплексе	Возможность вклада орбитального движения
	S	L	J					
1	1/2	2	3/2	5	$^2D_{3/2}$	t_{2g}^1	$^2T_{2g}$	да
2	1	3	2	7	3F_2	t_{2g}^2	$^3T_{1g}$	да
3	3/2	3	3/2	7	$^4F_{3/2}$	t_{2g}^3	$^4A_{2g}$	нет
4	2	2	0	5	5D_0	$t_{2g}^3 \cdot e_g^1$	5E_g	нет
						t_{2g}^4	$^3T_{1g}$	да
5	5/2	0	5/2	1	$^6S_{5/2}$	$t_{2g}^3 \cdot e_g^2$	$^6A_{1g}$	нет
						t_{2g}^5	$^2T_{2g}$	да
6	2	2	4	5	5D_4	$t_{2g}^4 \cdot e_g^2$	$^5T_{2g}$	да
						t_{2g}^6	$^1A_{1g}$	нет
7	3/2	3	9/2	7	$^4F_{9/2}$	$t_{2g}^5 \cdot e_g^2$	$^4T_{1g}$	да
						$t_{2g}^6 \cdot e_g^1$	2E_g	нет
8	1	3	4	7	3F_4	$t_{2g}^6 \cdot e_g^2$	$^3A_{2g}$	нет
9	1/2	2	5/2	5	$^2D_{5/2}$	$t_{2g}^6 \cdot e_g^3$	2E_g	нет

битального момента S равно 1, терма D — 5, терма F — 7. Если d -оболочка иона заполнена менее чем наполовину, то основным, низшим по энергии, является состояние иона с минимальным значением J , если более чем наполовину, то низшим по энергии является состояние иона с максимальным значением J (см. табл. 3.6).

5.4. Иерархия взаимодействий в ионе, находящемся в поле лигандов. Теоремы Крамерса и Яна–Теллера

При наличии в частице нескольких взаимодействий различного типа важно представлять их иерархию по энергии. Для ионов элементов $3d$ -группы возмущения, действующие на электронную оболочку центрального атома, имеют следующие величины энергии: электростатическое взаимодействие между ионами (кристаллическое поле или поле лигандов) — $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, спин-орбитальное — 10^2 – 10^3 см^{-1} , электрон-электронное дипольное — 10^{-1} – 1 см^{-1} , электрон-ядерные анизотропное и изотропное — 10^{-2} – 10^{-4} см^{-1} ($1 \text{ см}^{-1} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ МГц}$, если энергия взаимодействия сравнивается с константами расщепления, выраженными в Тл, то для парамагнитных частиц с $g \approx 2$ энергия взаимодействия в 1 см^{-1} приблизительно равна константе расщепления в 1 Тл).

В отличие от органических радикалов, для которых разница в энергиях основного и возбужденных состояний велика и вклад спин-орбитального взаимодействия выражается лишь в малой поправке к значениям главных значений g -тензора радикала, для ионов соотношение между энергиями кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия имеет решающее значение и спин-орбитальное взаимодействие, смешивающее основное состояние с возбужденными, является важным механизмом расщепления электронных уровней энергии иона в нулевом поле. Характер расщепления энергетических уровней парамагнитных ионов кристаллическим полем (полем лигандов) в сильной степени зависит от симметрии этого поля.

Две важных теоремы (теорема Крамерса и теорема Яна–Теллера) определяют вероятный вид спектра ионов элементов переходных групп. Согласно общей теореме Крамерса электрические силы (силы поля лигандов) не в состоянии полностью снять вырождение энергетических уровней системы, содержащей нечетное число электронов, которое может быть снято только при наложении магнитного поля. Следовательно, для любой системы с нечетным числом электронов можно получить спектр ЭПР.

Теорема Яна–Теллера утверждает, что наиболее устойчивым состоянием нелинейной системы атомов является такое, которое обладает возможно меньшей степенью вырождения.

В большинстве случаев действующее кристаллическое поле можно разложить на две составляющих: сильное поле кубической симметрии и слабое поле более низкой симметрии (тригональной или тетрагональной). Кубическое поле создается лигандами, расположенными в вершинах октаэдра, центр которого занимает парамагнитный ион. Для $3d^n$ элементов размеры октаэдра определяются диаметром парамагнитного иона и слабо изменяются при переходе от одного элемента к другому; следовательно, сила поля кубической симметрии также практически не изменяется. Тригональное и тетрагональное поля создаются всеми ионами «решетки» и имеют симметрию последней и, кроме этого, они возникают из-за деформации октаэдра вследствие неэквивалентности лигандов и/или вследствие понижения симметрии координационного окружения.

Так у $3d^1$ -иона в поле октаэдрической симметрии нижним орбитальным уровнем будет триплетный, а верхним — дублетный. Электронная конфигурация $3d^6$ -иона отличается от $3d^1$ -иона добавлением пяти d -электронов. Так как конфигурации d^5 соответствует терм 6S , на который действие кубического поля практически не сказывается, картина расщепления орбитальных уровней для обоих случаев ($3d^1$ и $3d^6$) будет одинакова. Конфигурацию $3d^9$ можно рассматривать как заполненную оболочку с одной «дыркой». Аналогичное соответствие будет между конфигурациями $3d^6$ и $3d^4$. Поэтому в случае $3d^9$ и $3d^4$ последовательность энергетических уровней будет обратной.

Для конфигураций, образующих F -термы, в случае $3d^3$ и $3d^8$ нижним орбитальным уровнем будет синглетный, конфигурациям $3d^7$ и $3d^2$ соответствует обратная последовательность уровней и поэтому нижним является триплетный уровень.

Поскольку в методе ЭПР нас может интересовать только самый нижний электрический уровень, возникающий в поле октаэдрической симметрии, важно, является ли данный уровень простым или вырожденным.

5.5. Тонкая структура спектров ЭПР d^n -ионов в кристаллических полях симметрии O_h и D_{4h}

На рис. 3.32 приведены схемы, показывающие изменение энергий нижних уровней для d^n -ионов в кристаллических полях симметрии O_h и D_{4h} . Предварительно заметим, что изменение положений уровней не следует простым соотношениям, кроме тех случаев, когда вектор индукции внешнего магнитного поля направлен параллельно или перпендикулярно главной оси (оси z). В целях упрощения рассмотрения в приведенных на рис. 3.32 схемах рассматриваются только энергетические уровни, характеризующие основные состояния ионов, у которых $I = 0$, а вектор индукции внешнего магнитного поля направлен по оси z , т.е. $g = g_{||}$.

$3d^1$ -Ионы (например, ионы Sc^{2+} , Ti^{3+} , VO^{2+} , Cr^{5+} , Mn^{6+} , Mo^{5+}), для которых электронный спин $S = 1/2$ (рис. 3.32а). Орбитальное вырождение энергетических уровней свободных ионов равно 5. Основное расщепление Δ в поле лигандов октаэдрической симметрии, дополнительное расщепление δ , связанное с тетрагональным искажением основной симметрии, и спин-орбитальное взаимодействие приводят к локализации единственного неспаренного электрона на нижнем крамеровском уровне. Снятие вырождения в крамеровском дублетном уровне происходит только при наложении внешнего магнитного поля. Спектр ЭПР наблюдается при условии большой величины δ и при низких температурах, поскольку энергия спин-орбитального взаимодействия, сделавшая нижний уровень крамеровским, как правило, невелика ($\approx 100 \text{ см}^{-1}$).

$3d^2$ -Ионы (например, ионы Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+} , Mo^{4+}), для которых электронный спин $S = 1$ (рис. 3.32б). Орбитальное вырождение энергетических уровней свободных ионов равно 7. Основное расщепление в поле лигандов октаэдрической симметрии приводит к трехкратно вырожденному по энергии нижнему по энергии уровню 3T_1 (орбитали x_y , x_z и y_z). Тетрагональное искажение октаэдра (растяжение по оси z) приводит к дополнительному расщеплению δ и сдвигает орбитали x_z и y_z ниже уровня x_y . Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что состояния с $m_s = \pm 1$ остаются вырожденными вследствие аксиальной симметрии лигандного окружения, но между этими состояниями и состоянием с $m_s = 0$ имеется расщепление в нулевом поле, характеризующееся величиной D . При наложении внешнего магнитного поля снимается вырождение уровней с $m_s = \pm 1$ и в зависи-

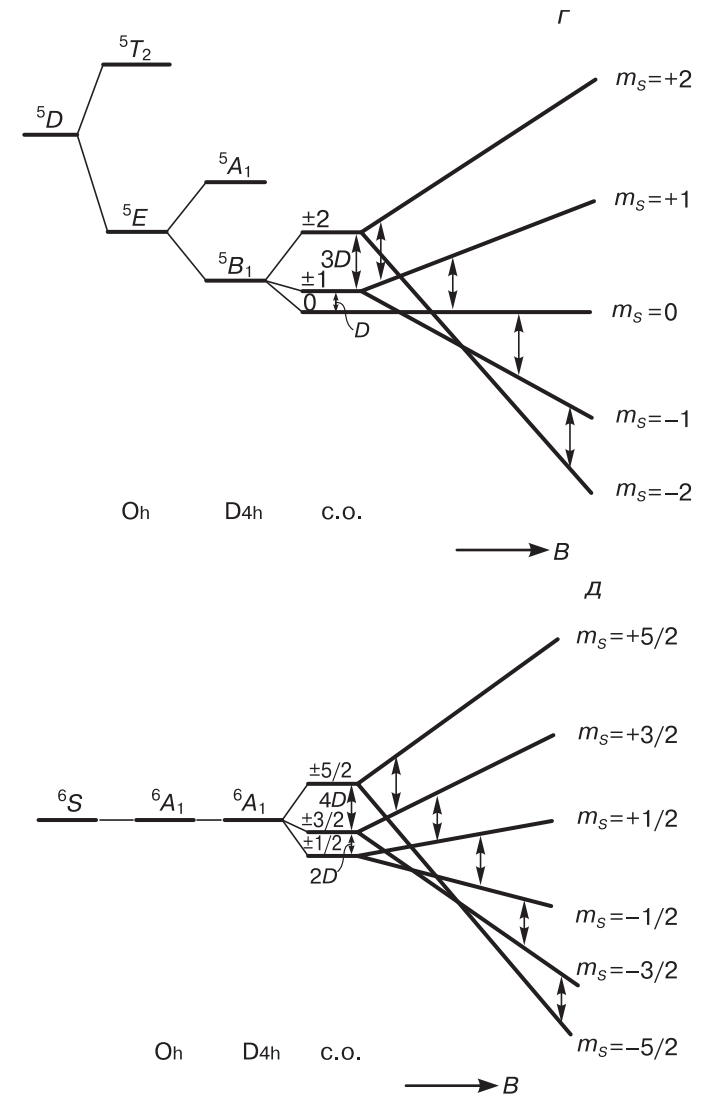
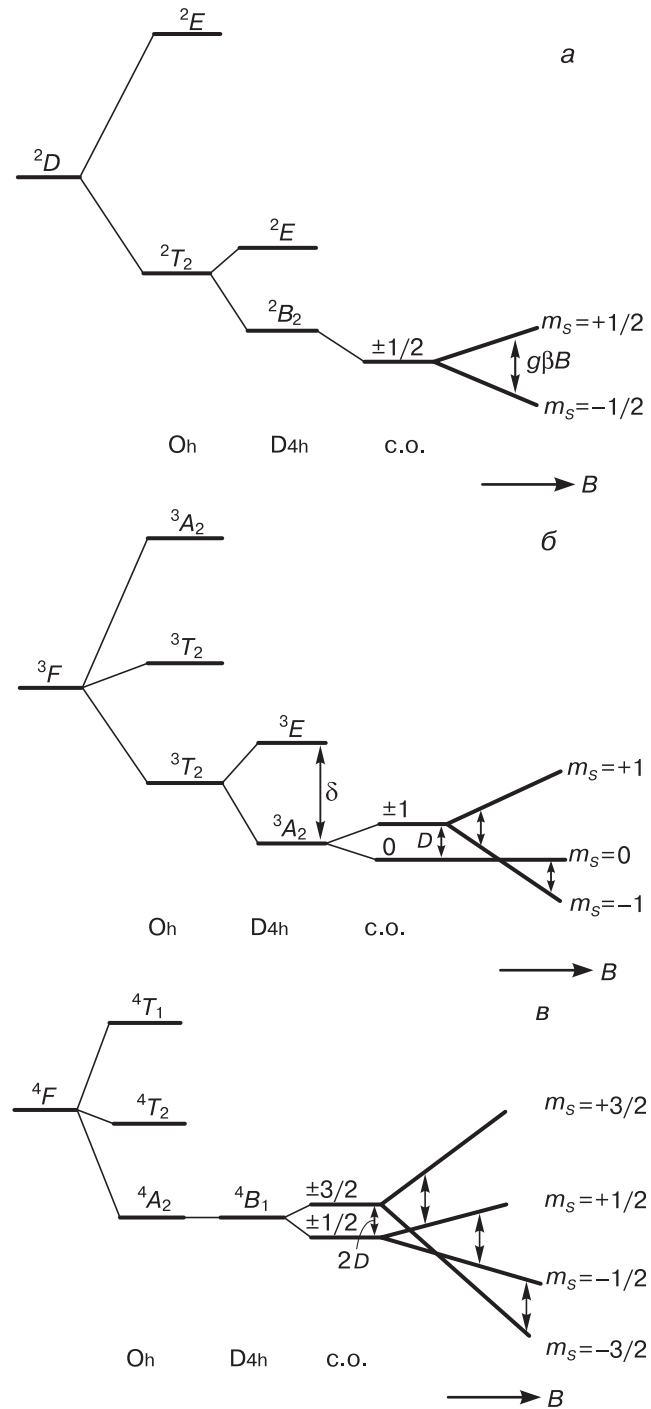


Рис. 3.32. Влияние кристаллических полей симметрии O_h и D_{4h} , спин-орбитальной связи и индукции внешнего магнитного поля на нижние уровни энергии d^n -ионов (стрелками \leftrightarrow показаны ЭПР-переходы в направлении индукции внешнего магнитного поля): а — d^1 ; б — d^2 , уровни $m_s \pm 1$ — кramerсовские дублеты; в — d^3 , уровни $m_s \pm 3/2$ и $\pm 1/2$ — кramerсовские дублеты; г — d^4 , уровни $m_s \pm 2$ и ± 1 — кramerсовские дублеты; д — d^5 , уровни $m_s \pm 5/2$, $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ — кramerсовские дублеты

мости от величины D могут наблюдаться все или часть переходов (на схеме показан один «разрешенный» и один «запрещенный» переходы).

$3d^3$ -Ионы (например, ионы Ti^{+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mo^{3+}), для которых электронный спин $S = 3/2$ (рис. 3.32в). Орбитальное вырождение энергетических уровней свободных ионов равно 7. Основное расщепление в поле лигандов октаэдрической симметрии приводит к четырехкратно вырожденному нижнему по энергии уровню 4A_2 . Основным механизмом снятия вырождения является спин-орбитальное взаимодействие и уровнями энергии в нулевом поле являются два крамерсовых дублетных уровня. Магнитное поле снимает вырождение и при условии, что расщепление в нулевом поле не слишком велико, возможно наблюдение трех линий поглощения. Если расщепление в нулевом поле большое, то переход $(+1/2 \leftrightarrow +3/2)$ наблюдать нельзя, переход $(-1/2 \leftrightarrow -3/2)$ наблюдается в высоких полях, а переход $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$ наблюдается всегда.

$3d^4$ -Ионы (например, ионы Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{4+} , Mo^{2+}), для которых электронный спин $S = 2$ (рис. 3.32г). Орбитальное вырождение энергетических уровней свободных ионов равно 5. Значения m_s могут принимать значения ± 2 , ± 1 и 0. В кристаллическом поле низкой симметрии, вследствие спин-орбитального взаимодействия и при наложении внешнего магнитного поля вырождение между уровнями полностью снимается. Возможны четыре разрешенных перехода, однако отметим, что поскольку для иона с $S = 2$ крамерсовское вырождение отсутствует, то резонансного поглощения вообще может не наблюдаться, если расщепление в нулевом поле достаточно велико.

$3d^5$ -Ионы (например, ионы Cr^{+} , Mo^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}), для которых электронный спин $S = 5/2$ (рис. 3.32д). Орбитальное вырождение энергетических уровней свободных ионов равно 1. Высокоспиновые комплексы с пятью неспаренными электронами имеют одну конфигурацию, так как пять электронов занимают пять d -орбиталей иона металла. В этом случае можно ожидать, что спин-орбитальное взаимодействие будет несущественным, а расщепление в нулевом поле малым, но не равным нулю, так как d^5 -ионах наблюдается значительное электрон-электронное диполь-дипольное взаимодействие. В результате этого в нулевом поле шестикратное спиновое вырождение частично снимается до трех крамерсовских дублетных уровней. В спектре ЭПР в зависимости от величины расщепления в нулевом поле возможно

наблюдение либо всех, либо части линий тонкой структуры; переход $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$ наблюдается всегда.

Если энергия $g\beta B$ велика по сравнению с величинами расщеплений в нулевом поле, можно наблюдать резонансное поглощение энергии в результате переходов $m_s \leftrightarrow (m_s + 1)$. Энергии $2S + 1$ уровней приближенно даются соотношением:

$$E = g\beta B m_s + D \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \frac{m_s^2 - S(S+1)}{3},$$

где θ — угол между B и осью z . Интенсивности линий тонкой структуры в спектре ЭПР для переходов $m_s \leftrightarrow (m_s + 1)$ пропорциональны величинам $(S + m_s + 1)(S - m_s)$; так для $S = 3/2$ должны наблюдаться три линии с относительными интенсивностями 3 : 4 : 3. Регистрация полных спектров ЭПР ионов, содержащих более одного неспаренного электрона часто сопряжена с определенными сложностями, поскольку экспериментально может регистрироваться только часть тонкой структуры спектра, а СТС спектра может быть неразрешена.

Таким образом, из спектров может быть получена информация о параметрах расщепления в нулевом поле, параметрах D и E , а в случае $S = 5/2$ может быть получена константа СТВ. Величина $D = \xi^2/48$ — мера искажения симметрии координационного окружения центрального иона, пропорциональна квадрату константы спин-орбитального взаимодействия и обратно пропорциональна разнице энергий основного и возбужденного состояний, которые могут быть смешаны спин-орбитальным взаимодействием. Величина E — мера асимметричного искажения; параметр E равен нулю, если существует аксиальная симметрия координационного окружения, т.е. если имеется ось симметрии C_n ($n \geq 3$).

Рассмотрение схем для ионов в высокоспиновых состояниях $3d^6$ (например, ионы Fe^{2+} , для которых электронный спин $S = 2$), $3d^7$ (например, ионы Fe^{+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , для которых $S = 3/2$), $3d^8$ (например, ионы Co^{+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , для которых спин $S = 1$) и $3d^9$ (например, ионы Ni^{+} , Cu^{2+} , для которых $S = 1/2$) аналогично проведенному ранее для ионов в состояниях $3d^4$, $3d^3$, $3d^2$ и $3d^1$ с той лишь разницей, что теперь знак потенциала кристаллического поля должен быть изменен на противоположный, поскольку вместо электронов рассматриваются «дырки», и порядок уровней необходимо изменить на обратный.

Анализ влияния тетраэдрического поля на ионы в тех же самых конфигурациях необходимо делать при инверсной последовательности энергетических уровней в кристаллическом поле

тетраэдрической симметрии по сравнению с последовательностью энергетических уровней в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

5.6. СТС от ядер металлов

Так как многие ядра металлов $3d$ -группы обладают большими магнитными моментами, то в спектрах ЭПР часто наблюдается также и СТС, которая, если спин ядра равен I , состоит из $2I + 1$ линии одинаковой интенсивности, находящихся на приблизительно равных расстояниях друг от друга. Тензор, описывающий СТВ, как правило, является анизотропным. Изотропная часть тензора СТВ обусловлена конфигурационным взаимодействием, при котором основное состояние $3s^2 3d^n$ смешивается с возбужденными состояниями типа $3s^1 3d^{n+1} 4s^1$, в результате чего возникает необходимая для появления изотропного СТВ спиновая плотность неспаренного электрона на s -орбиталях. Анизотропная часть тензора СТВ является результатом электрон-ядерного диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов электрона и ядер и взаимодействия между орбитальным моментом электрона и магнитным моментом ядра; вклад последнего взаимодействия в анизотропную часть тензора СТВ зависит от эффективности спин-орбитальной связи. Следовательно, комплексы, которые имеют анизотропный g -тензор, всегда обладают и анизотропным СТВ.

Кроме СТС в спектрах ЭПР комплексов переходных металлов нередко наблюдаются расщепления, обусловленные взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер лигандов при образовании ковалентной связи между d -электронами центрального атома и орбиталями лиганда, а также вследствие прямого диполь-дипольного взаимодействия, которые в литературе называются дополнительной сверхтонкой структурой (ДСТС).

5.7. Отличие ионов редкоземельных элементов и актиноидов от ионов переходных металлов

$4f$ -Электроны ионов лантаноидов хорошо экранированы от электрических полей лигандов заполненными оболочками $3d$ -, $5s$ - и $5p$ -электронов и отличаются от ионов элементов групп md^n ($m = 3-5$; $n = 1-9$) слабым взаимодействием с кристаллическим полем, однако в этих системах реализуется достаточно сильное

спин-орбитальное взаимодействие за счет большого заряда ядра иона. Ионы актиноидов проявляют многие из свойств, характерных для ионов лантаноидов, но константы спин-орбитального взаимодействия для ионов актиноидов имеют несколько большую величину и в отличие от $4f$ -электронов, $5f$ -электроны принимают участие в образовании связей с лигандами. Для металлов актиноидной группы характерны ионы типа $(O-M-O)^{n+}$, которые представляют собой линейные комплексы с доминирующим влиянием кислородных атомов. В частности, у центрального иона в UO_2^{2+} (электронная конфигурация $5f^1 6d^1 7s^2$) все четыре электрона используются для образования ковалентных связей и у него нет «магнитных» электронов.

6. АППАРАТУРНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА ЭПР

6.1. Устройство радиоспектрометра

Прибор для обнаружения резонансного поглощения в системе, содержащей частицы с ненулевым электронным спином, должен включать в себя источники постоянного (внешнего) магнитного поля и переменного электромагнитного поля, а также устройство для детектирования поглощения в образце. Излучение используемого в спектрометрах ЭПР источника переменного электромагнитного поля (микроволнового излучения) является монохроматическим. Поскольку расстояние между энергетическими уровнями зависит от магнитного поля, спектр ЭПР получают сканированием величины индукции внешнего магнитного поля. В зависимости от частоты/длины волны переменного электромагнитного поля существует несколько типов радиоспектрометров, работающих на частотах: $\sim 250,0$ ГГц/ $\sim 0,12$ см, $\sim 150,0$ ГГц/ $\sim 0,2$ см (D -полоса частотного диапазона), $\sim 34,2$ ГГц/ $\sim 0,8$ см (Q -полоса), $\sim 18,3$ ГГц/ $\sim 1,5$ см (K -полоса), $\sim 9,2$ ГГц/ $\sim 3,2$ см (X -полоса), $\sim 2,7$ ГГц/ ~ 10 см (S -полоса).

Вследствие ряда экспериментальных и технических требований наиболее распространенными являются радиоспектрометры X -диапазона. Блок-схема такого прибора представлена на рис. 3.33.

1 — «Система магнита» обеспечивает стабильное, однородное магнитное поле и состоит из тонко регулируемого блока питания магнита, позволяющего линейно изменять величину индукции магнитного поля во времени; для непосредственного детектиро-



Рис. 3.33. Блок-схема радиоспектрометра ЭПР X-диапазона

вания изменений индукции магнитного поля и его стабилизации используются датчики на основе эффекта Холла.

2 — «Блок источника СВЧ-излучения» включает в себя источник микроволнового излучения (клистрон), его блок питания и устройства, управляющие частотой и интенсивностью микроволнового излучения и измеряющие эти параметры.

3 — «Система резонатора» состоит из устройств, предназначенных для размещения образца, а также для направления пучка микроволнового излучения на образец и контроля за мощностью падающего и исходящего из резонатора излучения (резонатор, волноводы, детектор).

4 — «Системы детектирования и модуляции» принимают, усиливают и регистрируют сигнал, отвечающий поглощению образцом микроволнового излучения.

В спектрометрах для уменьшения вклада в регистрируемый сигнал низкочастотных шумов используется модулирование статического магнитного поля переменным магнитным полем с малой амплитудой, что позволяет ограничить вклад шума частотами, близкими к частоте модуляции. Модуляция на обычно используемой частоте в 100 кГц (на этой частоте вклад собственного шума детектора является минимальным) достигается помещением катушек Гельмгольца с каждой стороны резонатора вдоль оси индукции внешнего статического магнитного поля. Если амплитуда модуляции мала по сравнению с шириной линии, то амплитуда детектируемого сигнала будет примерно пропорциональна наклону кривой поглощения в центральной точке модулирующего поля (рис. 3.34) и, следовательно, для малых амплитуд модуляции выходной сигнал будет представлять собой первую производную сигнала поглощения (индукция внешнего статического магнитного поля модулируется в пределах B_a и B_b , при этом ток через детектор изменяется в пределах i_a и i_b).

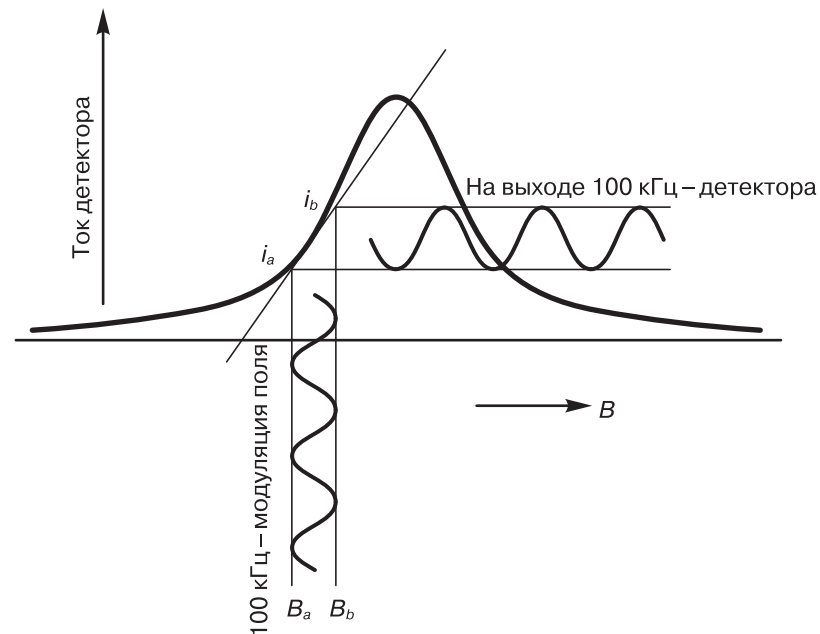


Рис. 3.34. Влияние низкоамплитудной 100 кГц-модуляции на выходной ток детектора

6.2. Форма линии поглощения спектра ЭПР

Линия резонансного поглощения в растворах имеют лоренцеву форму, $Y = a/(1 + bx^2)$. Линия резонансного поглощения радикалов, стабилизированных в твердых матрицах, часто представляют собой суперпозицию многих линий и ее форма близка к гауссовой форме, $Y = a \cdot \exp(-bx^2)$. В этих выражениях x и Y — величины, пропорциональные величине индукции внешнего магнитного поля и интенсивности кривой поглощения микроволновой мощности, a и b — константы, характерные для данной формы линии. Форма линии **реального** спектра ЭПР, как правило, является более сложной и может быть описана «сверткой» гауссовой и лоренцевой форм линий.

Поскольку спектры ЭПР регистрируются обычно в виде первой производной кривой поглощения, аналитические выражения для некоторых параметров, характеризующих нормированные лоренцеву и гауссову формы линии в виде кривых поглощения и их первых производных (рис. 3.35), приведены в табл. 3.7.

Аналитические выражения для некоторых параметров нормированных лоренцевой и гауссовой форм линий

Параметр	Лоренцева форма	Гауссова форма
Уравнение для кривой поглощения	$Y = \frac{\Delta B_{1/2}}{\pi [(\Delta B_{1/2})^2 + (B - B_0)^2]}$	$Y = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi} \frac{\exp \left[-\frac{\ln 2 (B - B_0)^2}{(\Delta B_{1/2})^2} \right]}{\Delta B_{1/2}}$
Ширина линии между точками максимального наклона	$\Delta B_{\text{макс}} = \frac{2\Delta B_{1/2}}{\sqrt{3}}$	$\Delta B_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}} \Delta B_{1/2}$
Уравнение для первой производной кривой поглощения	$Y' = -\frac{2}{\pi} \frac{\Delta B_{1/2} (B - B_0)}{[(\Delta B_{1/2})^2 + (B - B_0)^2]^2}$	$Y' = -\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2 \ln 2 (B - B_0)}{(\Delta B_{1/2})^3} \exp \left[-\frac{\ln 2 (B - B_0)^2}{(\Delta B_{1/2})^2} \right]$
Амплитуда первой производной	$2Y'_{\text{макс}} = \frac{\sqrt{27}}{4\pi (\Delta B_{1/2})^2}$	$2Y'_{\text{макс}} = 2\sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{\ln 2}{(\Delta B_{1/2})^2}$

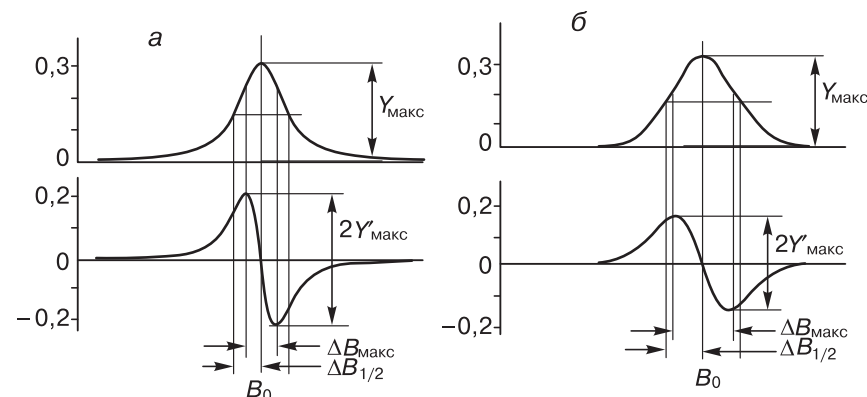


Рис. 3.35. Кривые поглощения и их первые производные лоренцевой (а) и гауссовой (б) форм линий

6.3. Выбор экспериментальных условий записи спектров

Выбор экспериментальных условий записи спектров включает в себя как определение тривиальных условий, таких как необходимый диапазон сканирования индукции внешнего магнитного поля и усиление сигнала, так и выбор амплитуды высокочастотной модуляции индукции внешнего магнитного поля и уровня микроволновой мощности, оптимальные величины которых могут определяться требованиями эксперимента.

Оптимальную величину амплитуды модуляции можно определить в 1/3–1/4 от значения расстояния между точками максимального наклона самой узкой линии регистрируемого в конкретных экспериментальных условиях спектра.

Оптимальное значение уровня микроволновой мощности для конкретных условий эксперимента может быть определено как максимальное, при котором соблюдается линейная зависимость амплитуды сигнала от корня квадратного из значения мощности микроволнового излучения. Необходимый уровень мощности достигается ослаблением излучения клистрона аттенуатором. Ослабление измеряется в децибелах (дБ или dB) и измеренная в децибелах разность уровней мощности определяется как

$$10 \lg (P_1/P_2),$$

где P_1 и P_2 — мощность излучения клистрона и мощность излучения в резонаторе радиоспектрметра соответственно.

6.4. Определение g -фактора

Определение g -фактора из экспериментальных спектров, зарегистрированных на радиоспектрометрах ЭПР, оборудованных магнетометрами и частотомерами, позволяющими измерять в условиях эксперимента одновременно индукцию B магнитного поля и рабочую частоту ν прибора, не представляет особых сложностей. Если радиоспектрометр не имеет таких приборов, то определение g -фактора проводят относительным методом, при котором сигнал исследуемого вещества записывается одновременно с сигналами двух эталонов, g -факторы которых известны. Такими эталонами могут быть α, α' -дифенил- β -пикрилгидразил (ДФПГ, $g = 2,0037 \pm 0,0002$), дифенилоксись азота ($g = 2,0065 \pm 0,0002$) или ионы Mn^{2+} в MgO ($g = 2,0023 \pm 0,0002$). Если разность индукции магнитных полей между центрами спектров стандарта и образца, $\Delta B_{x-ст}$, не превышает 1% по сравнению с индукцией магнитного поля $B_{ст}$, то g -фактор исследуемого образца, g_x , можно определить как

$$g_x = g_{ст} - \Delta B_{x-ст} \cdot g_{ст} / B_{ст}.$$

Часто, при определении g -фактора неизвестного сигнала используются известные эффективные значения g -факторов третьей и четвертой компонент сверхтонкой структуры спектра ЭПР диамагнитноразбавленного твердого раствора ионов Mn^{2+} в MgO , зарегистрированного при комнатной температуре, и известного расстояния между компонентами ($g_3 = 2,0328 \pm 0,0001$, $g_4 = 1,9812 \pm 0,0001$, $\Delta B_{3-4} = 8,676 \pm 0,005$ мТл). Если $g_3 > g_x > g_4$, можно показать, что

$$g_x = \frac{\frac{g_3 g_4 \Delta B_{3-4}}{g_3 - g_4}}{\frac{g_4 \Delta B_{3-4}}{g_3 - g_4} + \Delta B_{x-3}},$$

где ΔB_{x-3} — расстояние между сигналом образца и третьей компонентой, поскольку при одновременной записи сигналов стандарта и образца $gB = \text{const}$; аналогичное выражение можно вывести и при использовании четвертой компоненты в качестве «опорной». Известны и другие системы, в которых возможна генерация парамагнитных частиц с g -факторами, измеренными с хорошей точностью (табл. 3.8).

Спектром диамагнитноразбавленного твердого раствора ионов Mn^{2+} в MgO можно воспользоваться и для калибровки разветки поля, поскольку с точностью $\pm 0,005$ мТл измерены рас-

Таблица 3.8

Эталонные парамагнитные частицы для абсолютного определения g -фактора

Ион-радикалы	Растворитель	g -Фактор
Анион-радикал нафталина	Диметоксиэтан/Na (-58°C)	$2,002757 \pm 0,000006$
Анион-радикал перилена	Диметоксиэтан/Na	$2,002671 \pm 0,000003$
Катион-радикал перилена	H_2SO_4 (98%)	$2,002583 \pm 0,000006$
Катион-радикал тетрацена	H_2SO_4 (98%)	$2,002604 \pm 0,000007$
Анион-радикал n -бензосемихинона	C_4H_9OH с КОН (23°C)	$2,004679 \pm 0,000006$
Катион-радикал Вюрстера голубого	C_2H_5OH (абсолютный, 23°C)	$2,003051 \pm 0,000012$

стояния между компонентами сверхтонкой структуры спектра, зарегистрированного при комнатной температуре: $\Delta B_{1-2} = 8,238$, $\Delta B_{2-3} = 8,457$, $\Delta B_{3-4} = 8,676$, $\Delta B_{4-5} = 8,901$ и $\Delta B_{5-6} = 9,119$ мТл.

6.5. Измерение количества парамагнитных центров в образце

Обычно количество парамагнитных центров в образце измеряют относительным способом путем сравнения интенсивностей сигналов ЭПР изучаемого объекта и стандарта с известным количеством парамагнитных частиц $N_{ст}$, приведенных к одинаковым условиям регистрации. Одинаковые условия регистрации подразумевают, по меньшей мере, выполнение следующих условий: а) растворители или матрицы у стандарта и образца, а также их геометрические формы должны быть одинаковыми для того, чтобы распределение СВЧ-поля в резонаторе было идентичным при записи сигналов образца и стандарта; б) амплитуды сигналов ЭПР стандарта и исследуемого образца должны быть пропорциональны $\sqrt{P_0}$ (P_0 — мощность СВЧ-поля), т.е. ни стандарт, ни образец не должны насыщаться.

Условие «растворители или матрицы у стандарта и образца должны быть одинаковыми» часто трудно выполнимо и для того, чтобы учесть при регистрации спектров различие, а также для учета других возможных изменений условий, таких как коэф-

коэффициент заполнения резонатора и изменение резонансной частоты поглощения, в резонаторе устанавливается «промежуточный» стандарт. Этот стандарт находится в резонаторе постоянно (в частности, он может быть закреплен на боковой стенке прямоугольного резонатора); кроме того, сигнал «промежуточного» стандарта должен быть стабильным и иметь такую ориентацию, чтобы его линия поглощения не перекрывалась с сигналом изучаемого образца. Одним из удобных вариантов такого «промежуточного» эталона может быть кристалл корунда (оксид алюминия с примесью ионов Cr^{3+}). Линии тонкой структуры ионов хрома обладают значительной анизотропией и две из них расположены в спектре, зарегистрированном на радиоспектрометре X-диапазона, примерно при 0,23 и 0,43 Тл, т.е. оставляют свободным от сигналов диапазон в области регистрации органических радикалов и ион-радикалов ($g \approx 2$) в интервале $\sim 0,2$ Тл.

В качестве основного эталона может быть использован монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором количество парамагнитных ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), $N_{\text{ст}}$, определяется по результату взвешивания монокристалла на прецизионных весах (количество парамагнитных центров в эталоне должно определяться обязательно независимым методом).

При соблюдении этих условий количество парамагнитных центров в образце с хорошей точностью может быть определено по уравнению:

$$N_x = N_{\text{ст}} \frac{A_x}{(l_{\text{пр}})_x} \cdot \frac{(l_{\text{пр}})_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}} \cdot \frac{\delta_x^2}{\delta_{\text{ст}}^2} \cdot \frac{G_{\text{ст}} M_{\text{ст}}}{G_x M_x} \cdot \left(\frac{g_{\text{ст}}}{g_x} \right)^2 \cdot \frac{(T - T_c)_x}{(T - T_c)_{\text{ст}}} \cdot \frac{[S(S+1)]_{\text{ст}}}{[S(S+1)]_x},$$

где A — площадь под кривой поглощения; $l_{\text{пр}}$ — амплитуда сигнала «промежуточного» эталона; δ — цена деления координаты индукции постоянного магнитного поля (или интервал сканирования); G — относительное усиление сигнала; M — амплитуда модуляции; g — g -фактор; T — температура образца; T_c — температура Кюри; S — электронный спин парамагнитной частицы.

Значение A при регистрации первой производной сигнала поглощения находится двойным интегрированием. Можно показать, что замена интегрирования суммированием по формуле прямоугольников (процедура графического интегрирования) с постоянной величиной шага суммирования, принимаемой равной единице, даст выражение:

$$A = \sum_i i \cdot h_i + \sum_j j \cdot h_j,$$

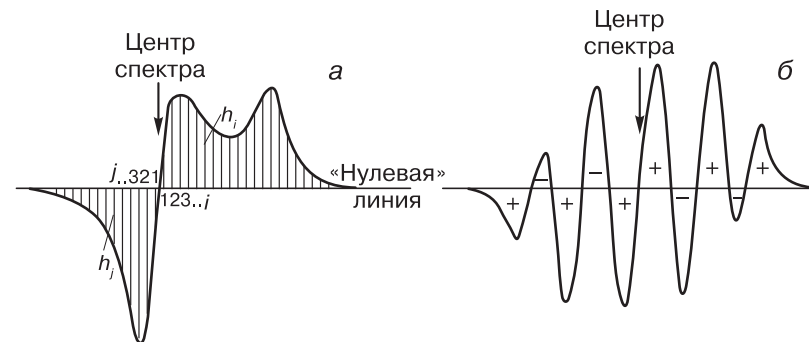


Рис. 3.36. Схема графического интегрирования при однократном (а) и многократном (б) пересечении линией спектра «нулевой» линии

где i и j — номера шагов в соответствующих частях спектра, h_i и h_j — амплитуды первой производной в точках i и j (рис. 3.36). Для уменьшения ошибки графического интегрирования минимальные значения i и j берутся вблизи центра спектра, т.е. вблизи наиболее интенсивных линий спектра, а величина шага интегрирования не должна быть больше $1/4$ расстояния между точками максимального наклона самой узкой линии спектра. Если линия спектра по одну сторону от центра спектра пересекает «нулевую» линию, то величины $h_{i,j}$ берутся с соответствующими знаками.

7. МЕТОД ЭПР-ТОМОГРАФИИ

Стандартный радиоспектрометр ЭПР после некоторого усовершенствования может быть использован для получения данных о пространственном распределении парамагнитных центров в образце (метод ЭПР-томографии, EPR Imaging). Усовершенствование предусматривает установку двух дополнительных катушек (спиралей) Гельмгольца между резонатором и полюсами электромагнита радиоспектрометра и системы их питания. Установка дополнительных катушек позволяет создавать в зависимости от величины тока, протекающего через катушки, известный градиент электромагнитного поля.

Суть метода может быть легко понята на примере рассмотрения его одномерного варианта. Возьмем образец, две малые области которого, содержащие парамагнитные центры одной природы, имеют координаты $z_1 = -\Delta z$ и $z_2 = +\Delta z$, в магнитном поле с постоянным градиентом магнитной индукции вдоль оси z , т.е.

$$B(z) = B_0 + \frac{\partial B}{\partial z} z.$$

Условие резонанса для этих двух точек образца будет соблюдаться при различных магнитных полях

$$B_1 = B_0 + \frac{\partial B}{\partial z} \Delta z \text{ и } B_2 = B_0 - \frac{\partial B}{\partial z} \Delta z.$$

Тогда

$$\Delta B = 2 \frac{\partial B}{\partial z} \Delta z$$

есть расстояние между сигналами в единицах величины индукции магнитного поля (рис. 3.37).

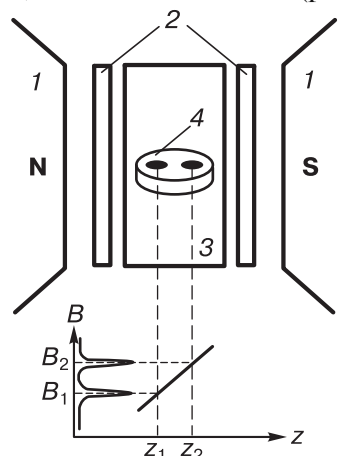


Рис. 3.37. Простейшая схема ЭПР-томографического эксперимента: 1 — электромагнит радиоспектрометра; 2 — катушки Гельмгольца, необходимые для получения градиента индукции внешнего магнитного поля; 3 — резонатор радиоспектрометра; 4 — модельный образец I, изготовленный из диамагнитного материала, содержащий две области с высокой локальной концентрацией парамагнитного вещества (дифенилпикрилгидразил)

Таким образом, если известен градиент магнитного поля, то может быть определено расстояние между этими областями, или, если известно расстояние, то может быть установлена зависимость градиента магнитного поля от величины тока через катушки Гельмгольца. На рис. 3.38 показаны спектры ЭПР дифенилпикрилгидразила, сосредоточенного в двух областях образца, показанного на предыдущем рисунке.

Регистрация спектров при различных углах поворота исследуемого образца в плоскости после соответствующей обработки дает возможность получения двумерной томограммы, а интенсивность сигнала спектра в точке с соответствующими координатами позволяет получить профиль распределения парамагнитных частиц в объеме образца, не разрушая его (рис. 3.39).

На рис. 3.40 в качестве примера приведено пространственное распределение 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-1-пиперидин-1-оксида в цилиндрической грануле пористого материала, являющееся результатом процесса массопереноса из раствора радикала внутрь гранулы предварительно вымоченной в чистом растворителе [1].

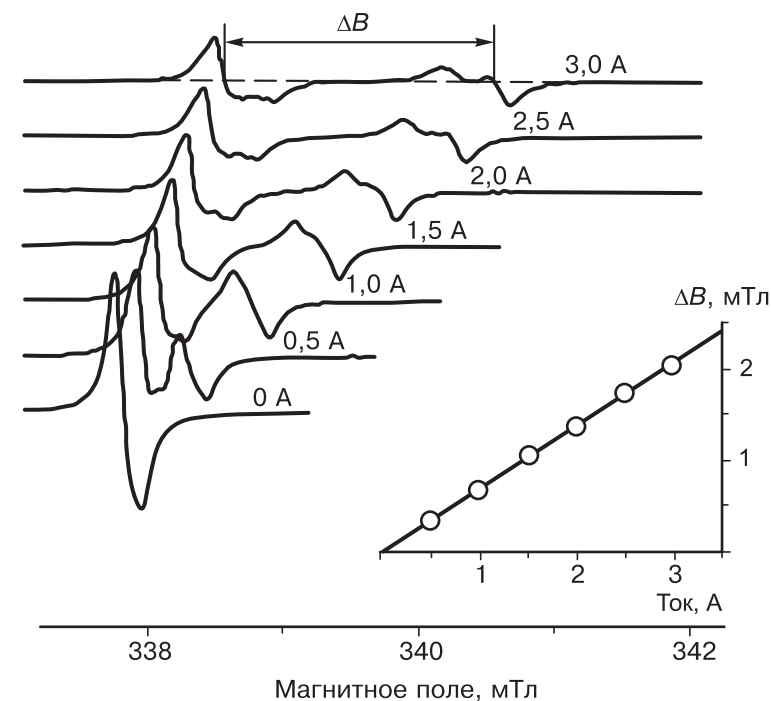


Рис. 3.38. Спектры ЭПР образца I, ориентированного в резонаторе как показано на рис. 3.37, при различных величинах тока, протекающего через катушки Гельмгольца

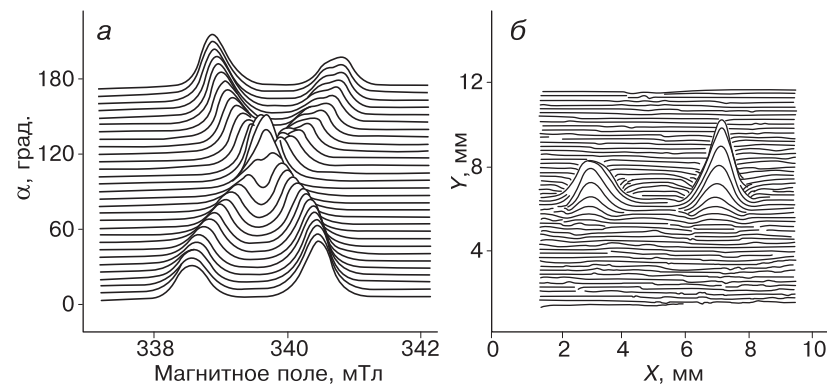


Рис. 3.39. Угловая зависимость интегральных экспериментальных спектров, полученных для образца I (а); б — реконструированная томограмма

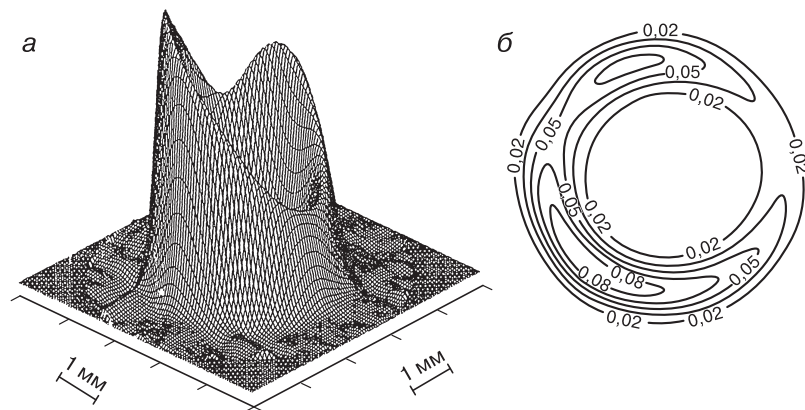


Рис. 3.40. Пространственное распределение радикала в образце: а — рельеф поверхности с амплитудой, пропорциональной спиновой плотности; б — карта контурных линий

8. МЕТОДЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНОГО И ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗОНАНСА

На основе метода ЭПР были развиты еще два метода исследования: метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР, в англоязычной литературе используется аббревиатура ENDOR) и метод двойного электрон-электронного (ДЭЭР, ELDOR) резонанса. В методе ДЭЯР образец, помещенный в магнитное поле, подвергается одновременному действию двух излучений различной частоты, стимулирующих переходы между электронными уровнями (правила отбора $\Delta m_s = 1$ и $\Delta m_I = 0$, частота СВЧ $\approx 10^{10}$ Гц) и переходы между ядерными уровнями (правила отбора $\Delta m_s = 0$ и $\Delta m_I = 1$, частота радиоизлучения 10^6 – 10^8 Гц), в методе ДЭЭР — СВЧ-излучению на двух частотах. Основой спектрометров ДЭЯР и ДЭЭР являются спектрометры ЭПР, оборудованные специальными резонаторами: в методе ДЭЯР необходим резонатор, позволяющий подвергать образец действию радиоизлучения, а в методе ДЭЭР необходим бимодальный резонатор, который может быть одновременно настроен на две частоты.

На схеме (рис. 3.41) показаны переходы, используемые в методах ДЭЯР и ДЭЭР, на примере сверхтонких взаимодействий в азотокисных радикалах ($S = 1/2$, $I = 1$), широко используемых в экспериментальной практике. Энергии уровней в рассматриваемой системе можно выразить как

$$E = g\beta B m_s + a m_s m_I - g_N \beta_N B m_I,$$

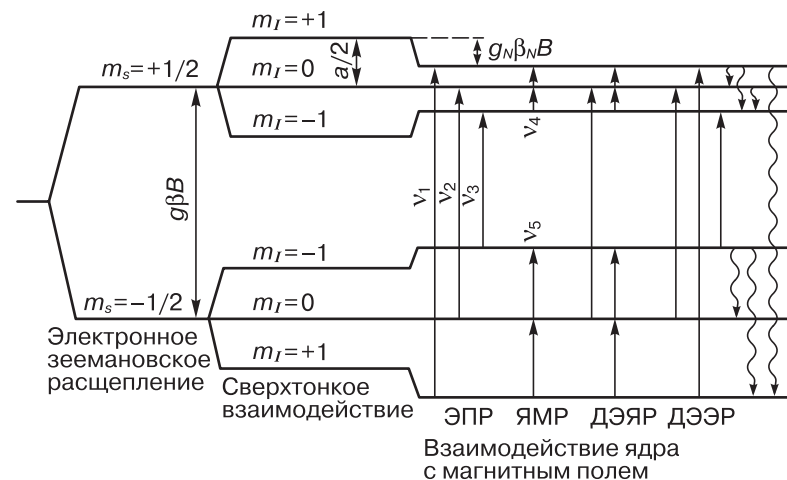


Рис. 3.41. Схема, иллюстрирующая переходы между уровнями энергии в методах ЭПР, ЯМР, ДЭЯР и ДЭЭР

где g и g_N — электронный (для азотокисного радикала $g \approx 2,006$) и ядерный (для ядра ^{14}N $g_N \approx 0,4038$) g -факторы соответственно, a — константа СТВ в азотокисном радикале ($a \approx 40,6$ МГц), $\beta_N = 0,50504$ эрг/э — ядерный магнетон, B — индукция магнитного поля, m_s и m_I — проекции электронного и ядерного спинов на направление магнитного поля ($m_s = \pm 1/2$, $m_I = 0, \pm 1$). В ЭПР наблюдаются переходы с частотами ν_1 , ν_2 и ν_3 ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$); разность энергии между переходами равна a . В ЯМР наблюдаются переходы с частотами

$$\nu_4 = a/2 - g_N \beta_N B \text{ и } \nu_5 = a/2 + g_N \beta_N B.$$

В методе ДЭЯР одна линия ЭПР (например, с частотой ν_2) насыщается сильным СВЧ-излучением, так что заселенности уровней 2 и 5 выравниваются, и сигнал ЭПР уменьшается. Если одновременно с СВЧ-излучением на образец подается сильное радиочастотное поле, частота которого равна ν_4 или ν_5 , то населенности уровней 2 и 5 возвращаются к равновесным и интенсивность линии ЭПР с частотой ν_2 увеличивается. Следовательно, спектр ДЭЯР представляет собой зависимость амплитуды насыщенной линии ЭПР от частоты радиочастотного излучения. В рассмотренном случае спектр ДЭЯР состоит из двух линий на частотах ν_4 и ν_5 , зная которые можно вычислить величины a и g_N . Преимущество метода проявляется при анализе сложных, плохо разрешенных спектров ЭПР, позволяя с высокой точностью определять константы СТС и природу ядер.

В методе ДЭЭР одна линия ЭПР (например, с частотой ν_2) наблюдается при слабом СВЧ-излучении, а другой переход (например, с частотой ν_3) насыщается сильным СВЧ-излучением. Если в системе возможны переходы, показанные волнистыми стрелками, то насыщение линии с частотой ν_3 вызовет насыщение линии с частотой ν_2 и уменьшение ее интенсивности. Следовательно, спектр ДЭЭР представляет собой зависимость амплитуды линии ЭПР от частоты второго, более мощного СВЧ-излучения. В рассмотренном случае спектр ДЭЭР состоит из двух линий отличающихся по энергии на $2a$. Метод ДЭЭР позволяет изучать механизмы релаксации заселенностей уровней (в отсутствие этих механизмов сигнал ДЭЭР равен нулю) и увеличивает разрешающую способность метода ЭПР.

9. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

9.1. Определение g -фактора

Определите компоненты g -тензора из зарегистрированного при комнатной температуре спектра ЭПР поликристаллического образца для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, используя в качестве эталона запаянный в стеклянный капилляр поликристалл α, α' -дифенил- β -пикрил-гидразида, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, (ДФПГ, $g_{\text{ДФПГ}} \cong 2,0037 \pm \pm 0,0002$).

Получите угловую зависимость эффективной величины g -фактора синглетного сигнала монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $g_{\text{эф}}$, помещенного в ампулу для ЭПР-измерений вместе с эталоном (ДФПГ). Длинную ось монокристалла необходимо сориентировать вдоль оси ампулы, верхний конец ампулы должен быть закреплен в гониометре или снабжен приспособлением, позволяющим определять угол поворота образца относительно направления вектора индукции внешнего магнитного поля; интервал изменения угла должен быть не менее 180° . Данные угловой зависимости $g_{\text{эф}} = f(\theta_0 + \theta)$, приняв значение $\theta_0 = 0$ при $g_{\text{эф}} \cong g_{\text{макс}}$, обрабатываются по формуле

$$g_{\text{эф}}^2 \cong g_{\text{мин}}^2 \sin \theta + g_{\text{макс}}^2 \cos \theta,$$

поскольку симметрия координационной сферы иона Cu^{2+} близка к октаэдрической и направление осей симметрии таково, что вектор индукции внешнего магнитного поля практически находится в плоскости XZ молекулярной системы координат; определяются величины $g_{\text{мин}}$ и $g_{\text{макс}}$.

Рассчитанные величины сравните с значениями компонент g -тензора, полученными при анализе спектра поликристаллического образца $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: $g_{\text{мин}} \cong g_{\perp} \cong 2,23$, $g_{\text{макс}} \cong g_{\parallel} \cong 2,04$.

9.2. Определение количества парамагнитных центров в образце. (ЭПР-дозиметрия ионизирующего излучения с использованием L - α -аланина [2])

Действие γ -излучения изотопа ^{60}Co , на поликристаллический L - α -аланин, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, при 77 К приводит при комнатной температуре к стабилизации в веществе радикалов $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HCOOH}$ ($a^{\text{H}}(\text{CH}_3) \approx a^{\alpha-\text{H}} \approx 2,30$ мТл, $g \approx 2,003$).

Для выполнения задания необходимо приготовить образец чистого поликристаллического L - α -аланина (≈ 200 мг) в ампуле для ЭПР-измерений из специального сорта стекла («Луч» или СК-4Б), не дающего сигнала ЭПР при облучении; возможно использование коммерческих D-аланина, DL-аланина, L-аланина или β -аланина с чистотой более 99% без дополнительной очистки. Высота образца аланина должна быть равна высоте эталона, используемого при определении абсолютного числа парамагнитных центров. Облучение проводится при комнатной температуре.

Из полученной зависимости числа стабилизированных радикалов в образце от времени облучения рассчитать мощность дозы поглощенного излучения от использованного источника, считая, что для доз в интервале от $2 \cdot 10^2$ до 10^4 Грей величина радиационно-химического выхода стабилизированных радикалов (выход радикалов на 100 эВ поглощенной энергии) равна 3.

9.3. Определение квантового выхода образования и времени жизни триплетных молекул коронена в этиловом спирте при 77 К

В кварцевой ампуле, использующейся при ЭПР-измерениях, готовится образец известного объема ($\sim 0,10$ – $0,12$ мл) раствора коронена в этиловом спирте с концентрацией не более $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (удаление кислорода из растворителя можно не проводить). Приготовленный образец облучается светом ртутной лампы высокого давления, снабженной узкополосным стеклянным фильтром для выделения линии с длиной волны 313 нм, в стационарном режиме при 77 К непосредственно в резона-

торе радиоспектрометра ЭПР. Регистрируются «запрещенный» ($\Delta M_S = 2$) и «разрешенные» ($\Delta M_S = 1$) переходы триплетных молекул коронена ($D \neq 0$, $E = 0$).

Для определения величины квантового выхода Φ_T и времени жизни триплетных молекул τ триплетных молекул коронена необходимо записать кинетики изменения числа триплетных молекул от времени при различной интенсивности падающего света (от I_0 до $0,2I_0$) и в темноте (после действия света). Скорость изменения числа триплетных молекул по изменению интенсивности перехода $\Delta M_S = 2$ рассчитывается как

$$\frac{dN_T}{dt} = \frac{15}{8} \frac{(hv)^2}{D^2 + 3E^2} \cdot \frac{N_{\text{эт}}}{A_{\text{эт}}} k \frac{2Y'}{dt},$$

где k — константа, равная отношению площади под интегральной кривой поглощения перехода $\Delta M_S = 2$ к величине амплитуды $2Y'$ этого перехода, параметры расщепления в нулевом поле D и E определяются известным способом по линиям спектра перехода $\Delta M_S = 1$, hv — энергия кванта микроволнового поля, $N_{\text{эт}}$ и $A_{\text{эт}}$ — число парамагнитных центров в эталоне и площадь под кривой поглощения эталона, приведенная к условиям регистрации исследуемого образца.

Величина квантового выхода триплетных молекул Φ_T рассчитывается как отношение скорости накопления триплетных молекул dN_T/dt в начальный момент времени к интенсивности поглощенного ароматическим соединением света, $I_{\text{погл}}$. Величина $I_{\text{погл}}$ вычисляется исходя из величины интенсивности падающего света I_0 , определенной методом ферриоксалатной актинометрии в условиях, аналогичных экспериментальным, и оптической плотности исследуемого образца на длине волны фотолизирующего света.

Рассчитайте для коронена величину Φ_T . Определите время жизни τ триплетных молекул коронена в изученных условиях. Постройте зависимость стационарной концентрации триплетных молекул от интенсивности падающего света. Выскажите предположение о возможной причине несоблюдения пропорциональности между этими величинами.

Ответ: $\Phi_T = 0,58 \pm 0,06$, $\tau \approx 20$ с.

9.4. Определение состава радикальных продуктов методом «спиновых ловушек»

Метод «спиновых ловушек» — способ стабилизации короткоживущих радикалов в результате реакции их с введенными в исследуемую систему диамагнитными молекулами акцепторов. При использовании метода акцептированный радикал становится фрагментом устойчивого (в экспериментальном масштабе времени) спинового аддукта, содержащего информацию о строении стабилизированного радикала.

а) Идентификация радикалов, образующихся при γ -радиолизе метанола.

Ампулы с вакуумированным до $\sim 10^{-3}$ Торр раствором $\sim 0,01$ М трет-нитрозобутана в метаноле выдерживают в течение $\sim 1,5$ часов в темноте при комнатной температуре. Облучение образцов проводят до дозы $\sim 0,01$ Мрад при температурах $-90 \dots -95^\circ$ и -196°C . Спектры ЭПР облученных образцов регистрируются при $\sim -80^\circ\text{C}$ ¹.

Определите строение образовавшихся спиновых аддуктов. Выскажите предположения о возможных причинах образования спиновых аддуктов разного состава.

Основным спиновым аддуктом в образце, облученном при температуре $\sim -90^\circ\text{C}$, являются радикалы $\text{CH}_3\text{ON}(\text{O}^\bullet)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($a_N = 2,950$ мТл, $a_{\beta\text{-H}} = 0,150$ мТл), а в образце, облученном при температуре -196°C , радикалы $\text{HOCH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($a_N = 1,460$ мТл, $a_{\beta\text{-H}} = 0,400$ мТл).

б) Идентификация радикалов, образующихся при распаде фотоинициатора α -фенилбензоина, $\text{PhC}(=\text{O})\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$, с использованием в качестве «спиновой ловушки» *C*-фенил-*N*-трет-бутилнитрона, $\text{PhCH} = \text{N}^+(\text{O}^-) - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ [3]

Кварцевую ампулу с вакуумированным до $\sim 10^{-3}$ Торр раствором $\sim 0,01$ М α -фенилбензоина и $\sim 0,1$ М *C*-фенил-*N*-трет-бутил-

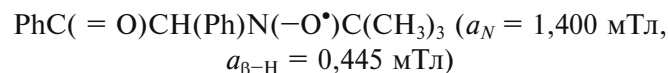
¹ Используются ампулы из сортов стекол («Луч» или СК-4Б), не дающих сигналов ЭПР при облучении. Выдерживание при $\sim -80^\circ\text{C}$ необходимо для установления равновесия $2t\text{-BuNO} \leftrightarrow (t\text{-BuNO})_2$, так как акцептирует радикалы только мономерная форма. Все операции с трет-нитрозобутаном и его растворами должны проводиться при освещении, с использованием света с длиной волны $350 \text{ нм} < \lambda < 500 \text{ нм}$, поскольку *t*-BuNO с высоким квантовым выходом фотолизуется с образованием ди-трет-бутилнитроксила.

нитрона в бензоле облучают светом 365 нм при комнатной температуре.

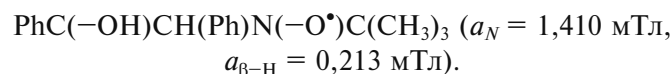
Определите строение образовавшихся спиновых аддуктов. Выскажите предположения о вероятном механизме распада фотоинициатора и возможной причине различия констант СТВ на β -протонах в спиновых аддуктах.

Работа не требует мер предосторожностей, оговоренных в примечании пункта а).

Ответ: Спиновыми аддуктами в образце, образовавшимся в облученном образце, являются радикалы:

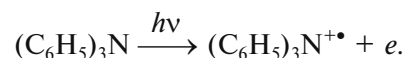


и

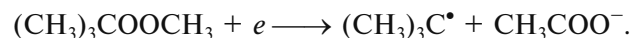


9.5. Сенсibilизированный трифениламином распад трет-бутилацетата [4]

Возбуждение молекул трифениламина светом с длиной волны 313 нм (источником света может быть ртутная лампа высокого давления, снабженная стеклянным светофильтром для выделения этой линии ртутного спектра) приводит к их фотоионизации:



При использовании в качестве растворителя (матрицы) вещества, у молекул которого сродство к электрону превышает энергию какой-либо связи в молекуле, происходит диссоциативный захват электрона с образованием радикалов; в трет-бутилацетате образуются трет-бутильные радикалы:



Исследование проводится с вакуумированными растворами трифениламина в трет-бутилацетате с концентрацией $\sim 10^{-2}$ М при 77 К в кварцевых ампулах для ЭПР-измерений (объем образца $\sim 0,10\text{--}0,12$ мл) либо непосредственно в резонаторе радиоспектрометра, либо с использованием независимой установки для фотолиза.

Получив зависимость скорости накопления радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ от интенсивности падающего света (интенсивность падающего света изменяется при помощи сеток), определите порядок n реакции образования радикалов по интенсивности.

Выскажите предположения о механизме реакции фотоионизации трифениламина и возможных причинах отсутствия в спектре ЭПР сигнала катион-радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^{+\bullet}$.

Ответ: $n \approx 1,6\text{--}1,8$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yakimchenko O.E., Degtyarev E.N., Parmon V.N., Lebedev Ya.S. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 2038–2041 (1995).
2. Regulla D.F., Deffner U. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. Vol. 33. P. 1101–1114 (1982).
3. Baumann H., Timpe H.-J., Zubarev V.E., Fok N.V., Mel'nikov M.Y. // J. Photochem. Vol. 30. P. 487–500 (1985).
4. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. Т. 10. № 3. С. 284–286 (1976).

Рекомендованная литература

1. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. — 548 с.
2. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. — 408 с.
3. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. — 447 с.
4. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. — 399 с.
5. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. — 683 с.