

О. И. Мешков

## Электронный парамагнитный резонанс

**Оборудование:** ЭПР-спектрометр ЭПР-10 МИНИ, осциллограф, персональный компьютер, образцы исследуемых веществ в ампулах.

**Цель работы** — исследование явления электронного парамагнитного резонанса в объемных образцах.

### Введение

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 г. Евгением Константиновичем Завойским<sup>1</sup>, который обнаружил, что монокристалл  $\text{CuCl}_2$ , помещенный в постоянное магнитное поле 4 мТл, поглощает микроволновое излучение с частотой около 133 МГц. Поглощение электромагнитного излучения имело избирательный (резонансный) характер, т. е. наблюдалось лишь при определенном соотношении между напряженностью постоянного магнитного поля и частотой переменного электромагнитного поля. Поэтому открытое явление получило название электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Метод ЭПР нашел широкое применение в физике, химии, биологии и медицине. В частности, электронный парамагнитный резонанс — один из основных прямых методов обнаружения и определения свободных радикалов и нестабильных комплексов металлов переменной валентности (Fe, Cu, Co, Ni...), имеющих неспаренный электрон на молекулярной орбитали.

### Парамагнетизм

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, поэтому магнитные свойства вещества определяются, главным образом, магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного механического момента электрона, получившего название спина.

В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками. Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются парамагнетиками. Парамагнетиками являются некоторые газы, например молекулярный кислород  $\text{O}_2$ , окись азота NO, щелочные металлы, различные соли редкоземельных элементов и элементов группы железа. Магнитный момент  $\mathbf{M}$  парамагнитного образца складывается из магнитных моментов  $\boldsymbol{\mu}_i$ , входящих в него парамагнитных частиц: 
$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i$$
, где  $N$  — число парамагнитных частиц. При отсутствии внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$

---

<sup>1</sup> Завойский Евгений Константинович (1907–1976) — физик, основатель казанской научной школы, академик АН СССР (1964), Герой Социалистического Труда (1969). Открыл электронный парамагнитный резонанс (1941, совместно с С. А. Альтшулером и Б. М. Козыревым; опубликован в 1944 г.). Под руководством Е. К. Завойского разработан метод турбулентного нагрева плазмы; создана люминесцентная камера. Разрабатывал методы применения релятивистских электронных пучков для управляемого термоядерного синтеза (1968). Государственная премия СССР (1949), Ленинская премия (1957).

хаотическое тепловое движение парамагнитных частиц приводит к усреднению до нуля суммарного магнитного момента ( $\mathbf{M} = 0$ ). Если же парамагнетик поместить в постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$ , то магнитные моменты частиц  $\mu_i$  ориентируются вдоль направления вектора  $\mathbf{H}$ , поэтому возникает отличный от нуля суммарный магнитный момент, т. е. образец намагничивается.

Рассмотрим магнитные свойства свободного парамагнитного атома. Согласно законам квантовой механики, орбитальный механический момент электрона  $p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ , где  $l$  – орбитальное квантовое число. Орбитальный магнитный момент электрона  $\mu_l = \mu_B\sqrt{l(l+1)}$ , где  $\mu_B = e\hbar / (2mc)$  – магнетон Бора. Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона  $\gamma = -g \frac{e}{2mc}$ , выражаемое обычно в единицах  $e / (2mc)$ , называется гиромангнитным отношением. Знак «-» означает, что магнитный и механический моменты противонаправлены. В случае магнетизма, обусловленного орбитальным движением электрона, величина  $g$ , называемая  $g$ -фактором, составляет  $g_{\text{орб}} = 1$ .

Электрон обладает также собственным механическим моментом (спином) и, соответственно, собственным магнитным моментом. В случае чисто спинового магнетизма механический и магнитный моменты электрона

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

где  $s$  – спиновое квантовое число электрона, равное  $1/2$ . В системе единиц  $e / (2mc)$  величина  $g$ -фактора свободного электрона  $g_s = 2,0023$ .

Если атом содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты складываются. В случае нормальной  $LS$ -связи, присущей атомам легких элементов [1], орбитальные моменты импульса  $\mathbf{L}_i$  различных взаимодействующих электронов складываются в один  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_i$  и независимо от них спиновые моменты импульса объединяются в другой результирующий момент  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ . Моменты  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ , испытывая спин-орбитальное магнитное взаимодействие, образуют полный момент импульса атома. Величина  $J$  может принимать значения  $J = |L + S| \dots |L - S|$ . При этом  $g$ -фактор можно вычислить по формуле Ланде [7]:

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

При отсутствии суммарного спинового момента ( $S = 0$ ) получается  $g = 1$ ; при равенстве нулю суммарного орбитального момента ( $L = 0$ ) величина  $g = 2$ . Возможны сочетания  $S, L, J$  при которых  $g > 2$ , однако в подавляющем большинстве случаев  $1 < g < 2$ .

Различным значениям квантовых чисел  $L, S$  и  $J$ , как правило, соответствуют разные энергетические уровни атома. Электронные состояния атомов характеризуются также *магнитными квантовыми числами*  $m_L, m_S$  и  $m_J$ , которые определяют проекции орбитального, спинового и суммарного моментов в заданном направлении. Квантовые числа  $m_L, m_S, m_J$  могут принимать следующие наборы значений:  $m_L = L, L-1 \dots -L$ ;  $m_S = S, S-1 \dots -S$ ;  $m_J = J, J-1 \dots -J$ . В сферически-симметричном атоме отсутствует какое-либо физически выделенное направление осей координат. Поэтому при отсутствии внешнего магнитного поля энергетические уровни атома, характеризующиеся разными значениями магнитных квантовых чисел, совпадают. Принято говорить, что такие энергетические уровни вырождены по магнитному квантовому числу.

Если атом оказывается во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$ , то в направлении вектора  $\mathbf{H}_0$  можно определить проекции орбитального, спинного и суммарного моментов электронов. В этом случае вырождение по магнитному квантовому числу снимается – разным значениям  $m_j$  отвечают разные уровни энергии. Экспериментально это проявляется в том, что уровни энергии парамагнитных атомов в магнитном поле расщепляются (рис. 1). Расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896 г. голландским физиком П. Зееманом. Эффект Зеемана лежит в основе явления ЭПР.

### **Квантовомеханическая интерпретация ЭПР**

Для выяснения физической картины явления ЭПР рассмотрим, каким образом постоянное магнитное поле  $H_0$  и переменное магнитное поле  $H_1(t)$  влияют на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). В большинстве химических и биологических систем, исследуемых методом ЭПР, орбитальные магнитные моменты  $\mathbf{L}$  парамагнитных центров, как правило, либо равны нулю, либо практически не дают вклада в регистрируемые сигналы ЭПР. Это связано с тем, что у большинства атомов и молекул в нормальном состоянии основной терм соответствует  $L=0$ . Поэтому для простоты будем считать, что парамагнитные свойства образца определяются суммарным спином атома  $S$ .

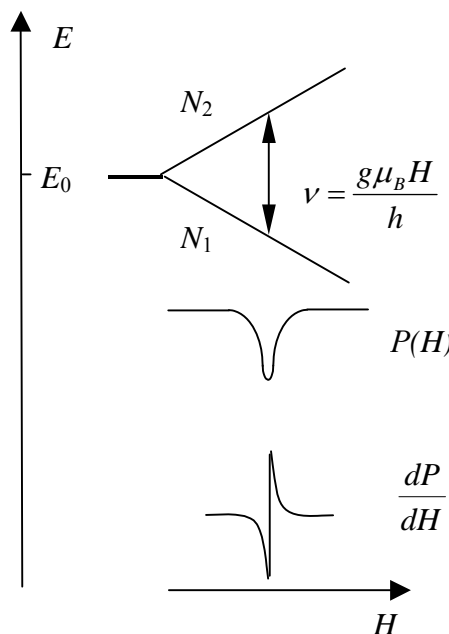


Рис. 1. При  $\nu = \frac{g\mu_B H}{h}$  происходит резонансное поглощение энергии переменного магнитного поля.

Показано изменение мощности ВЧ излучения, поглощаемого парамагнитным образцом, и производная сигнала

При отсутствии внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. При включении внешнего магнитного поля  $H_0$  происходит расщепление уровня энергии на  $2S+1$  подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина  $S$  в направлении вектора  $\mathbf{H}_0$ :  $E(m_s) = m_s \cdot g \cdot H_0 \cdot \mu_B$ . В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин  $S=1/2$ . Этому значению спина соответствуют два зеемановских уровня энергии с  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ , разделенные интервалом  $\Delta E = gH_0\mu_B$  (см. рис. 1).

Если энергия квантов электромагнитного излучения с частотой  $\nu$ , действующего на систему спинов во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, т. е.  $h\nu = gH_0\mu_B$ , то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями, вызывающие изменение ориентации спинов. Согласно квантовомеханическим правилам отбора, разрешены лишь такие переходы, при которых  $\Delta m_s = \pm 1$ . Из квантовой механики известно также, что переходы, подчиняющиеся правилу  $\Delta m_s = \pm 1$ , соответствуют излучению (поглощению) электромагнитной волны, поляризованной по кругу. При этом плоскость, в которой вращается вектор магнитного поля в этой волне, перпендикулярна направлению постоянного поля  $\mathbf{H}_0$ . С этим, в частности, связана поляризация компонент спектральной линии в простом эффекте Зеемана.

Таким образом, для того, чтобы наблюдать индуцированные переходы между уровнями, необходимо воздействовать на парамагнитный атом или ион, помещенный в магнитное поле, циркулярно-поляризованной электромагнитной волной, магнитное поле в которой перпендикулярно постоянному полю  $\mathbf{H}_0$ .

Тогда с одинаковой вероятностью можно индуцировать переход как с нижнего уровня на верхний, сопровождаемый поглощением кванта электромагнитного излучения, так и с верхнего уровня на нижний, приводящий к излучению кванта с энергией  $h\nu = gH_0\mu_B$ . Волна может быть также линейно-поляризованной, что технически существенно проще, так как такая волна представляет собой суперпозицию лево и право циркулярно-поляризованных фотонов.

В состоянии термодинамического равновесия населенности нижнего ( $N_1$ ) и верхнего ( $N_2$ ) уровней определяются распределением Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right),$$

где  $N_2$  и  $N_1$  – количество атомов, имеющих значения магнитного квантового числа  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних уровней, то электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии). Поэтому в целом будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля парамагнитным образом. В этом и заключается эффект ЭПР.

Частота поглощения при резонансе не зависит от направления магнитного поля только для изотропных систем. Зачастую на энергию расщепления уровней влияет относительная ориентации поля и кристаллографических (или молекулярных) осей парамагнитного вещества. Эта угловая зависимость приписывается  $g$ -фактору.

Разность энергий соседних зеемановских уровней мала,  $h\nu \ll 0,026$  эВ, соответствующих комнатной температуре, поэтому частота поглощения лежит в микроволновом диапазоне. Например, полю 3 500 Гс соответствует резонансная частота 9,9 ГГц, характерная длина волны – 3 см. На практике ЭПР спектрометры работают на удобной фиксированной частоте, обычно 9–10 ГГц, а напряженность внешнего магнитного поля перестраивается до появления резонанса. Поэтому удобно измерять спектр ЭПР в гауссах. Переход к частотным единицам получается умножением на  $h/(g\mu_B)$ . Для  $g = 2$ , переводной коэффициент есть 1 Гс = 2,8 МГц. Спектр может быть записан в виде кривой поглощения

либо в виде ее первой производной. Последнее более удобно ввиду большей чувствительности и наглядности (см. рис. 1).

### ***Релаксационные процессы***

До сих пор мы рассматривали идеализированный случай – систему изолированных парамагнитных атомов, которые не взаимодействуют друг с другом и с окружающей их средой. Такая идеализация является чрезвычайно сильным упрощением, в рамках которого нельзя полностью объяснить наблюдаемое на опыте резонансное поглощение электромагнитного излучения. Надо помнить, что так как разность энергии между зеемановскими уровнями мала, то населенность основного состояния с  $m_s = -1/2$  лишь немного выше населенности верхнего  $m_s = +1/2$ . Отношение населенностей определяется больцмановским фактором  $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT)$ . Так как  $g\mu_B H \ll kT$  уже для температуры выше абсолютного нуля на несколько градусов, то можно ограничиться приближением  $N_2/N_1 = 1 - \frac{g\mu_B H}{kT}$ . Для системы, содержащей один неспаренный электрон с  $g = 2$ , это отношение при 300 К и напряженности магнитного поля 3 000 Гс равно  $N_2/N_1 = 0,9987$ . Избыточная населенность основного состояния с  $m_s = -1/2$  составляет лишь 0,13 %. В случае, если спин парамагнитной частицы взаимодействует только с внешними магнитными полями, то под действием СВЧ волны населенность двух уровней сравнивается, и поглощение электромагнитной волны исчезнет. Значит, для того чтобы СВЧ-волна непрерывно поглощалась, должны существовать процессы диссипации энергии, переводящие частицы с верхнего уровня в основное состояние.

Для того чтобы понять, почему в условиях резонанса парамагнитная система поглощает энергию электромагнитного поля, необходимо учесть явление магнитной релаксации. Суть этого явления состоит в том, что парамагнитные частицы могут обмениваться энергией друг с другом и взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами. Так, например, в кристаллах атомы могут передавать свою энергию кристаллической решетке, в жидкостях – молекулам растворителя. Во всех случаях независимо от агрегатного состояния вещества по аналогии с кристаллами принято говорить, что спины взаимодействуют с решеткой. В широком смысле слова термин «решетка» относится ко всем тепловым степеням свободы системы, которым спины могут быстро отдавать поглощаемую ими энергию. Благодаря быстрой безызлучательной релаксации спинов в системе успевает восстанавливаться практически равновесное отношение заселенностей зеемановских подуровней, при котором заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего уровня,  $N_2/N_1 < 1$ . Поэтому число переходов снизу вверх, отвечающих поглощению энергии, будет всегда превышать число индуцированных переходов сверху вниз, т. е. резонансное поглощение энергии электромагнитного излучения будет превалировать над излучением исследуемого образца.

### ***Основные характеристики спектров ЭПР***

Рассмотрим некоторые характеристики сигналов ЭПР, которые могут давать важную информацию о природе и электронной структуре парамагнитных частиц.

Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной **g-фактора**. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально g-фактору,  $H_{рез} = h\nu/(g\mu_B)$ . Измерение величины g-фактора дает важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Как было сказано выше, для свободного электрона  $g \approx 2$ . С учетом поправки, обусловленной влиянием флуктуаций

электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет  $g = 2,0023$ . В очень многих важных случаях (органические свободные радикалы, парамагнитные дефекты кристаллических решеток и др.) величины  $g$ -факторов отличаются от чисто спинового значения не более чем во втором знаке после запятой. Однако это не всегда так. Парамагнитные частицы, исследуемые методом ЭПР, как правило, не являются свободными атомами. Воздействие анизотропных электрических полей, окружающих атомов, расщепление зеемановских уровней в нулевом внешнем магнитном поле (см. ниже) и другие эффекты часто приводят к существенным отклонениям  $g$ -фактора от чисто спинового значения и к его анизотропии (зависимости  $g$ -фактора от ориентации образца во внешнем магнитном поле). Значительные отклонения  $g$ -факторов от чисто спинового значения  $g = 2,0023$ , как мы уже отмечали выше, наблюдаются также при наличии спин-орбитального взаимодействия.

### **Тонкая структура спектров ЭПР**

Если спиновый  $S$  и орбитальный  $L$  моменты в атоме отличны от нуля, то за счет взаимодействия спинового и орбитального моментов ( $LS$ -взаимодействие) энергетические уровни могут дополнительно расщепиться (рис. 2).

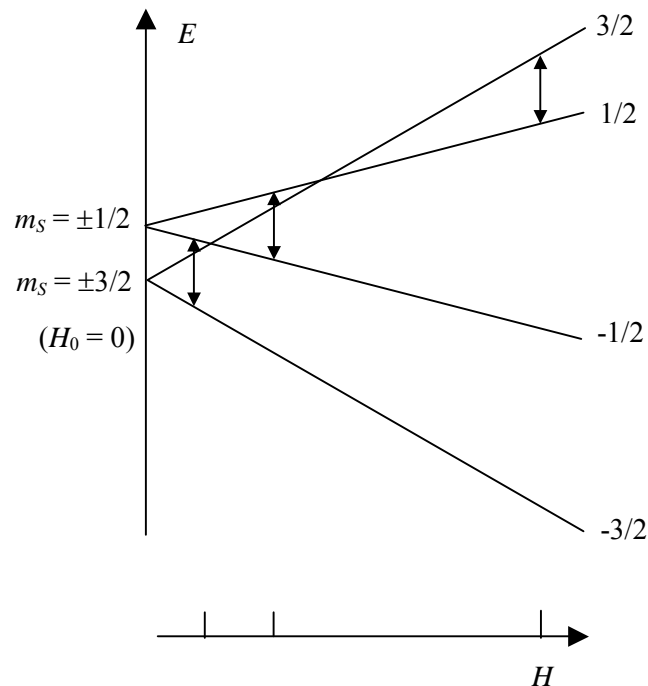


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов  $Cr^{3+}$ , иллюстрирующая возникновение тонкой структуры ЭПР

В результате этого вид спектра ЭПР усложнится, и вместо одной спектральной линии в спектре ЭПР появятся несколько линий. В этом случае говорят о том, что спектр ЭПР имеет тонкую структуру. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия расщепление зеемановских уровней может наблюдаться даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Мы проиллюстрируем появление тонкой структуры на примере спектра ЭПР хромовых квасцов. Ион  $Cr^{3+}$  имеет суммарный спин  $3/2$  (три неспаренных электрона), следовательно, возможны четыре значения спинового квантового числа:  $m_s = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ . В хромовых квасцах сильная спин-орбитальная связь и электрическая анизотропия кристаллической решетки приводят к тому, что расщепление энергетического уровня происходит в нулевом поле, при этом энергетический

уровень расщепляется на два уровня, соответствующие значениям  $m_s = 3/2, 1/2$  (рис. 2). В магнитном поле каждый из этих уровней расщепляется на два подуровня. Учитывая правило отбора для переходов между электронными зеемановскими уровнями ( $\Delta m_s = \pm 1$ ), получим схему электронных переходов, показанную на рис. 2.

Из той схемы видно, что условие резонанса  $\Delta E = g \mu_B H$  будет выполняться при трех разных значениях магнитного поля, благодаря чему в спектре ЭПР появятся три резонансные линии, т. е. возникнет тонкая структура спектра ЭПР.

### Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомные ядра, обладающие собственными магнитными моментами ( $^1H$ ,  $^2D$ ,  $^{14}N$ ,  $^{13}C$  и т. д.), то за счет взаимодействия электронных и ядерных магнитных моментов возникает сверхтонкая структура спектра (СТС).

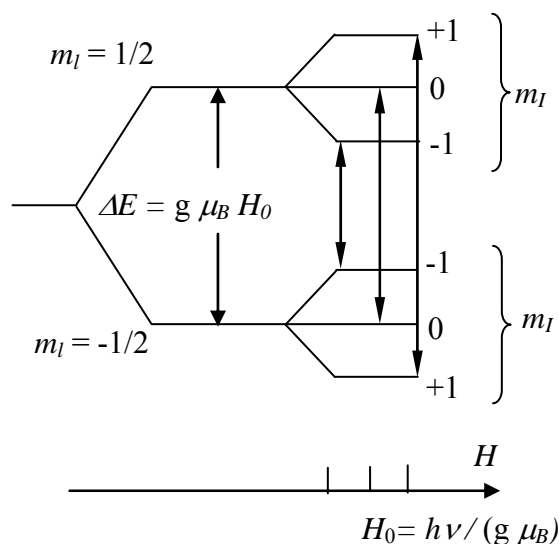


Рис. 3. Схема энергетических уровней, иллюстрирующая возникновение сверхтонкой структуры спектров ЭПР парамагнитной молекулы  $NO$

Рассмотрим возникновение СТС на примере взаимодействия неспаренного электрона с парамагнитным ядром азота (рис. 3). Такое взаимодействие наблюдается в молекуле  $NO$ , а также в нитроксильных радикалах, которые широко используются для исследования различных биологических систем. Если неспаренный электрон локализован вблизи ядра азота, то к внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}_0$ , действующему на электрон, добавляется магнитное поле, создаваемое магнитным моментом  $\mu_N$  ядра азота. Ядро азота имеет спин  $I = 1$ , поэтому возможны три проекции магнитного момента  $\mu_N$ : по направлению, перпендикулярно и против внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ . Этим ориентациям ядерного спина соответствуют значения магнитного квантового числа  $m_I = -1, 0, 1$ . Поэтому за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота каждый из зеемановских уровней энергии неспаренного электрона расщепится на три подуровня (рис. 3). Индуцируемые микроволновым излучением переходы между энергетическими уровнями должны удовлетворять квантовомеханическим правилам отбора:  $\Delta m_s = \pm 1$  (ориентация спина электрона изменяется) и  $\Delta m_I = 0$  (ориентация ядерного спина сохраняется). Таким образом, в результате

сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПР нитроксильного радикала появятся три линии, соответствующие трем возможным ориентациям магнитного момента ядра азота ( $m_I = -1, 0, +1$ ).

Для атома со спином ядра  $I$  таких компонент будет  $2I+1$ . В результате вместо одной линии поглощения получается  $2I+1$  линий. Энергия соответствующих уровней записывается в виде  $W = g\mu_B H \cdot m_S + h \cdot m_I \cdot a_{CTB}$ , где  $a_{CTB}$  – константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Во многих ориентированных системах наряду с анизотропией  $g$ -фактора встречается и анизотропия сверхтонкого расщепления.

### ***Ширина спектральной линии***

Сигналы ЭПР характеризуются определенной шириной спектральной линии. Связано это с тем, что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если вследствие взаимодействия неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами (спин-спиновое взаимодействие) и решеткой (спин-решеточное взаимодействие) эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализоваться не при одном значении поля  $H_0$ , а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и спин-решеточное взаимодействия, тем шире спектральная линия. В теории магнитного резонанса принято характеризовать взаимодействие спинов с решеткой так называемым временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ , а взаимодействие между спинами – временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Ширина одиночной линии ЭПР обратно пропорциональна этим параметрам:  $\Delta H \propto T_1^{-1}, T_2^{-1}$ .

Время релаксации  $T_1$  и  $T_2$  зависит от природы парамагнитных центров, их окружения и молекулярной подвижности, температуры. Если время спин-решеточной релаксации велико, то населенности двух уровней могут быть легко выровнены под действием слабых полей СВЧ. Поглощение уменьшается до нуля, и в таких случаях говорят, что спектр насыщен. В противоположном случае, когда время спин-решеточной релаксации очень мало, то, согласно принципу неопределенности  $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ , ширина линий возрастает до такой степени, что они перестают различаться.

### ***Амплитуда линий в спектре ЭПР***

Когда мы имеем дело с многоэлектронными системами, такими как молекулы, ионы и т. п., мы должны рассматривать не отдельный спин электрона, а намагниченность всего образца. Поскольку в своем большинстве электронные спины в образце спарены, то намагниченность отсутствует. В таком образце спектров ЭПР не будет. Электронный парамагнитный резонанс возможен только в системах с неспаренными электронными спинами. Это могут быть свободные радикалы со спином  $1/2$  либо бирадикалы, молекулы в триплетном состоянии с  $S = 1$ , переходные металлы и редкоземельные ионы.

С помощью спектроскопии ЭПР были обнаружены такие стабильные радикалы как, например, дифенилпикрилгидразил /I/ или катион Голубого Вюрстера /II/, а также зарегистрированы короткоживущие нестабильные радикалы, возникающие в ходе химической реакции либо при высоких температурах, а также под действием ионизирующего излучения.

Распределение интенсивностей между компонентами ЭПР-спектра свободных радикалов зависит от числа ядер (протонов), взаимодействующих с неспаренным электроном. Если число протонов, с которыми взаимодействует электрон, равно двум, то каждый из подуровней,



возникших вследствие взаимодействия с одним ядром, расщепляется на два из-за взаимодействия со вторым. Допустим, что взаимодействие с обоими протонами эквивалентно, тогда две центральные линии совпадут и спектр будет состоять из трех линий с относительной интенсивностью 1 : 2 : 1. Сказанное можно продолжить для количества протонов в системе 3, 4, 5... Для  $n$  протонов количество линий будет равно  $(n + 1)$ , а их интенсивность распределена как биномиальные коэффициенты в разложении  $(1 + x)^n$ . Для иллюстрации приведен спектр ЭПР бензосемихинонового радикала / III / с четырьмя протонами, и поэтому дающий пять линий с относительной интенсивностью 1 : 4 : 6 : 4 : 1 (рис. 4). Расстояние между линиями, измеренное в гауссах, называется константой сверхтонкого взаимодействия  $a_{CTB}$ .

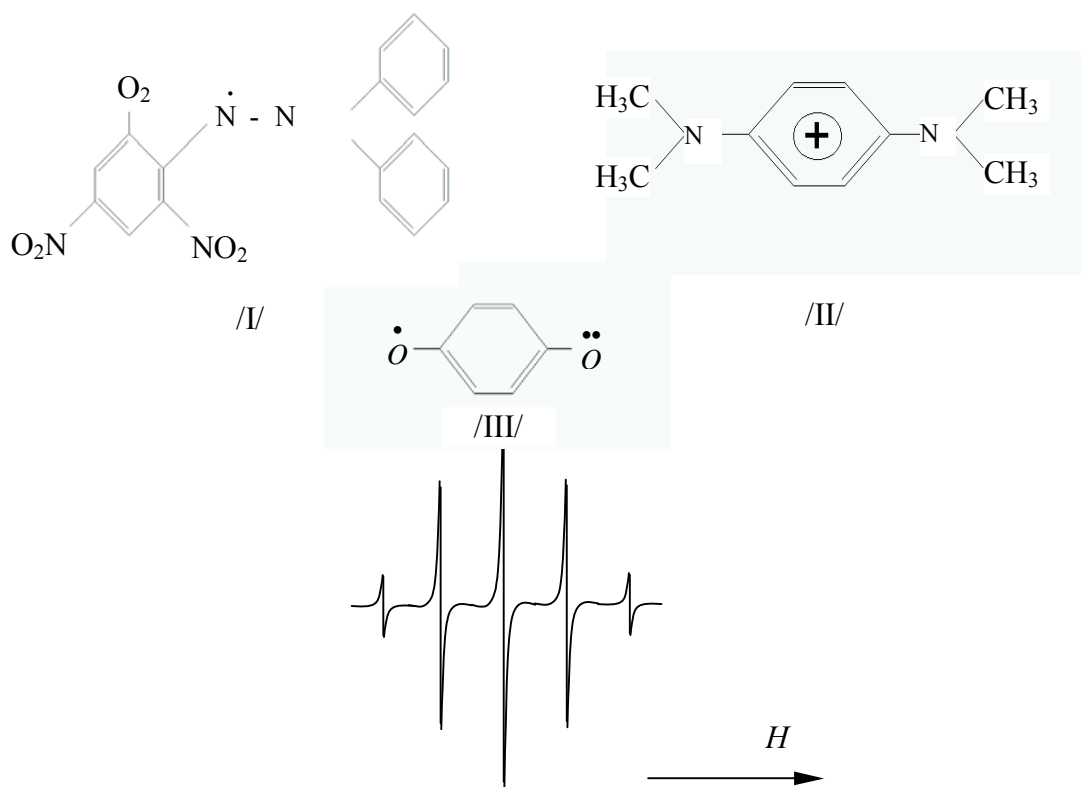


Рис. 4. Спектр ЭПР бензосемихинонового радикала

Если радикал содержит протоны, по-разному взаимодействующие с неспаренным электроном, то каждый тип протонов обладает своей  $a_{CTB}$ . Для интерпретации такого спектра необходимо определить величину  $a_{CTB}$  и число протонов каждого типа по расщеплению в спектре и относительной интенсивности линий.

### **Спектры ЭПР переходных металлов и редкоземельных ионов**

Число различных ионов с незаполненными  $d$  и  $f$  оболочками велико и можно было бы ожидать, что метод ЭПР будет широко использоваться в неорганической химии. В действительности нечасто удается наблюдать спектры ЭПР порошкообразных образцов либо растворов при комнатной температуре. Причиной отсутствия поглощения является взаимодействие ближайших парамагнитных ионов, что сокращает время релаксации и приводит к уширению линий в такой степени, что они становятся ненаблюдаемыми. Чтобы уменьшить взаимодействие между диполями, необходимо

разбавить парамагнитную соль в 50–200 раз. Это может быть получено включением парамагнитных ионов в диамагнитную матрицу, например, в кристаллы  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaF_2$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ . Разбавление устраняет основную причину уширения линий, однако спин-решеточное уширение можно уменьшить до приемлемого уровня только охлаждением до гелиевых температур. Тем не менее, существует несколько систем, для которых время релаксации велико, и их спектры наблюдаемы при комнатных температурах. Это ионы в s-состоянии  $Mn^{2+}$  в  $3d^5$  конфигурации и  $Gd^{3+}$  в  $4f^7$  конфигурации. Спин ядра иона  $Mn^{2+}$  равен  $5/2$ , поэтому спектр ЭПР состоит из шести линий.

Перечисленные выше характеристики спектров ЭПР –  $g$ -фактор, тонкая и сверхтонкая структура спектра ЭПР, ширины отдельных компонент спектра – являются своего рода «паспортом» парамагнитного образца, по которому можно идентифицировать источник сигнала ЭПР и определить его физико-химические свойства. Так, например, наблюдая за сигналами ЭПР биологических объектов, можно непосредственно следить за ходом внутриклеточных процессов в листьях растений, тканях и клетках животных, в бактериях.

### Устройство спектрометра ЭПР

Современные спектрометры ЭПР конструируются в целях получения максимальной чувствительности, которая достигает  $10^{11}$  парамагнитных частиц в образце<sup>2</sup>.

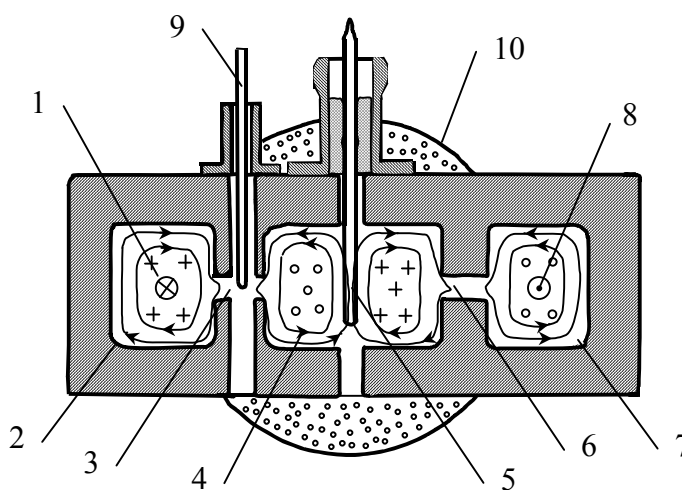


Рис. 5. Устройство СВЧ-тракта спектрометра: 1 – диод Ганна; 2 – СВЧ-резонатор диода; 3; 6 – отверстие связи; 4 – проходной резонатор СВЧ; 5 – ампула с образцом; 7 – резонатор детекторного диода; 8 – детекторный диод СВЧ; 9 – настроечный винт; 10 – полюс электромагнита

Конструктивно, все спектрометры содержат источник СВЧ, резонатор, в который помещается образец, детектор СВЧ-волны и электромагнит (обычно резистивный). Серийные спектрометры собраны по так называемой мостовой схеме, обеспечивающей лучшую чувствительность, при этом измеряется мощность, отраженная от резонатора. Устройство СВЧ-тракта одной из моделей спектрометра показано на рис. 5. Источником СВЧ служит диод Ганна. Постоянное магнитное поле создается электромагнитом 10, между полюсами которого установлены резонаторы. Магнитное поле

<sup>2</sup> Один миллиграмм ДФПГ (см. далее) содержит примерно  $1,5 \cdot 10^8$  парамагнитных молекул.

$H_0$  направлено перпендикулярно плоскости чертежа. Для того чтобы можно было работать с узкими линиями, это поле должно быть однородным с точностью  $\sim 10^{-4}$ .

Для получения спектра ЭПР частоту электромагнитной волны фиксируют на частоте резонатора СВЧ, а магнитное поле  $H_0$  медленно сканируют вблизи парамагнитного резонанса образца. В момент наступления резонанса, т. е. когда выполнено условие  $h\nu = g\mu_B H_0$ , электромагнитная волна поглощается образцом, и ток детектора падает. Для улучшения чувствительности спектрометра используют метод синхронного детектирования: магнитное поле  $H_0$  модулируют на частоте 30 кГц с помощью небольших дополнительных катушек (не показаны), а колебания тока через диод измеряют фазово-чувствительным вольтметром. При этом сигнал ЭПР записывается в виде первой производной. Метод синхронного детектирования не только улучшает отношение сигнал/шум, но и дает возможность получать спектры в более наглядном виде, так как из контура производной можно непосредственно измерять ширину линии.

### *Спектрометр ЭПР-10 МИНИ*

Функциональная схема спектрометра ЭПР-10 МИНИ, использующегося в данной работе, показана на рис. 6.

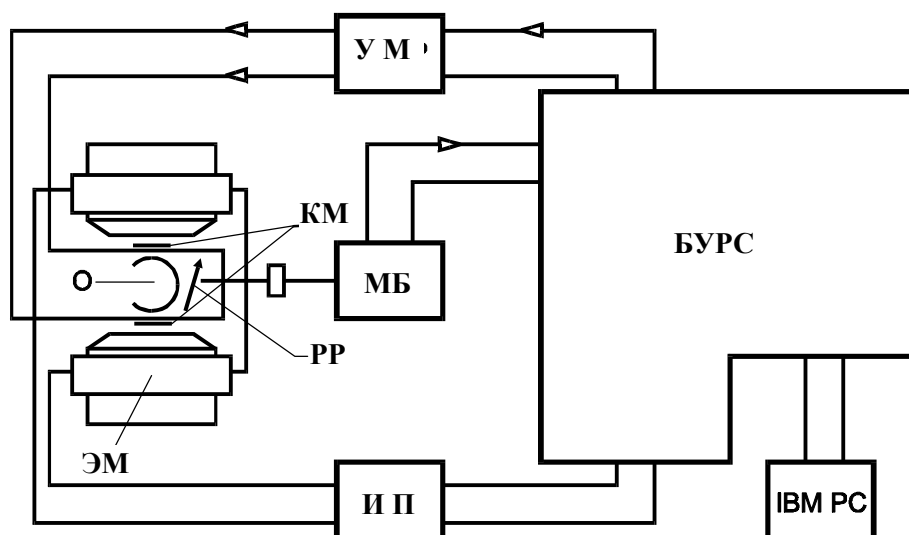


Рис. 6. Функциональная схема спектрометра ЭПР-10 МИНИ

Рабочий резонатор **РР** с образцом **О** помещен в зазор электромагнита **ЭМ** и соединен волноводом с микроволновым блоком **МБ**. Выход **МБ** соединен со входом блока управления и регистрации сигнала ЭПР **БУРС**. Система стабилизации магнитного поля на эффекте Холла, расположенная в блоке питания **БП**, усилитель мощности ВЧ-модуляции, компьютер IBM PC соединены с выходами **БУРС**. К выходу усилителя мощности высокочастотной модуляции **УМ** подключены катушки модуляции **КМ**, расположенные в зазоре электромагнита, параллельно полюсным наконечникам. Источник питания **ИП** обеспечивает стабилизированные напряжения питания **МБ**, **УМ**, **БУРС** и **ЭМ** и осуществляет стабилизацию тока **ЭМ**. Отображение информации в

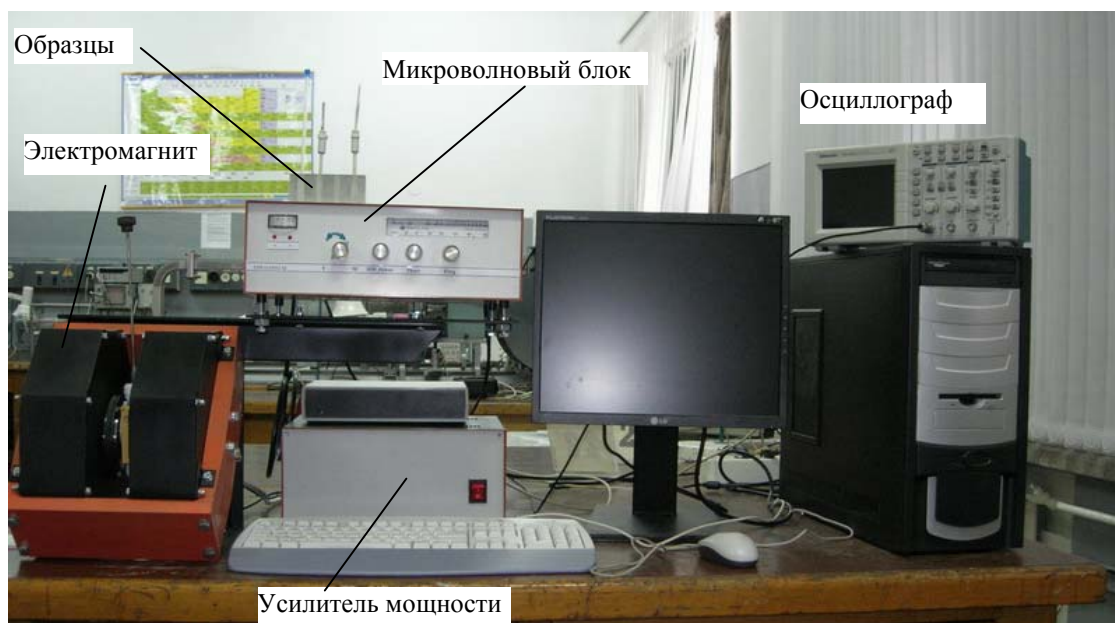
процессе настройки и измерения осуществляется на экране дисплея IBM PC . Параметры спектрометра приведены в табл. 1.

*Таблица. 1. Основные технические параметры спектрометра ЭПР-10 МИНИ*

Чувствительность	спин/Гц	$2 \cdot 10^{10}$
Разрешение		$3 \cdot 10^{-6}$
Рабочая частота	ГГц	9,0...9,6
Добротность резонатора, не менее		8000
Стабильность частоты микроволнового генератора	час <sup>-1</sup>	$10^{-6}$
Диапазон изменения микроволновой мощности	мВт	0,15...70
Частота модуляции	кГц	100
Диапазон изменения модуляции	Гц	0,12...10
Диапазон изменения индукции магнитного поля	Тл	0,05...0,5
Стабильность магнитного поля	час <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-5}$
Магнитный зазор	мм	24
Диаметр полюсных наконечников	мм	86
Максимальный диаметр ампулы с образцом	мм	11
Коэффициент усиления		15000 ( $2^{16}-1$ )
Интерфейс		RS-232

#### **Назначение и состав функциональных узлов модели ЭПР-10 МИНИ**

Внешний вид прибора показан на рис. 7.



*Рис. 7. Внешний вид ЭПР-спектрометра ЭПР-10 МИНИ*

### Электромагнит

Электромагнит (**ЭМ**) создает поляризующее магнитное поле. Диаметр полюсных наконечников 86 мм. Зазор между полюсными наконечниками 24 мм. Однородность магнитного поля не хуже 0,1 Гс в объеме  $1 \text{ см}^3$ . **ЭМ** снабжен устройством настройки однородности магнитного поля.

### Резонатор

Рабочий резонатор (**РР**) представляет собой цилиндрический резонатор с типом колебаний  $TE_{011}$ . На стенках резонатора, параллельных полюсным наконечникам, расположены катушки модуляции (**КМ**), предназначенные для создания высокочастотной модуляции магнитного поля на частоте 100 КГц. Резонатор снабжен диэлектрическим винтом регулировки связи резонатора с волноводом. Диаметр отверстия для образца - 11 мм.

### Микроволновый блок

Микроволновый блок (**МБ**) создает энергию микроволнового поля, поступающего в резонатор и обеспечивает детектирование сигнала ЭПР. Схема **МБ** показана на рис. 8.

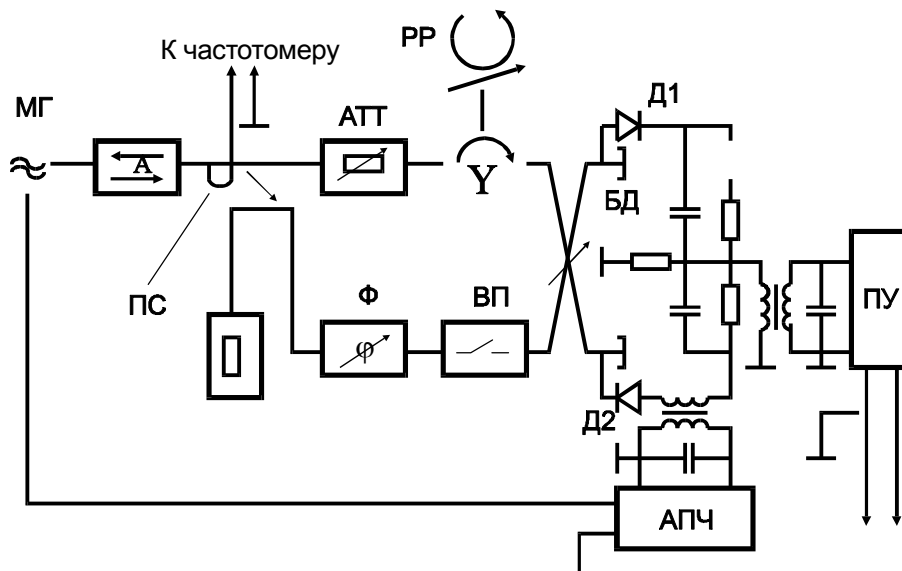


Рис. 8. Функциональная схема микроволнового блока

Микроволновый генератор **МГ** на диоде Ганна генерирует энергию микроволнового поля в диапазоне частот 9,0 - 9,6 ГГц. Перестройка частоты **МГ** осуществляется механически с помощью специального устройства. **МГ** снабжен также системой электрического управления частотой в диапазоне 30 МГц. Частота **МГ** стабилизируется по рабочему резонатору системой автоматической подстройки частоты **АПЧ**. Ферритовый вентиль **ФВ** служит для стабилизации режима работы **МГ**. Направленный ответвитель **НО** отводит часть микроволновой мощности (**ММ**) из основного канала в волноводный шунт. Атенюатор **АТТ** служит для регулирования мощности микроволнового поля, поступающей в **РР**, и снабжен механизмом регулирования мощности.  $\Upsilon$ -циркулятор **У** обеспечивает подключение **РР** по отражательной схеме таким образом, что мощность из плеча 1 поступает только в плечо 2, а из плеча 2 в плечо 3 поступает только мощность, отраженная от **РР**.

Балансный детектор **БД** выполнен на щелевом мосте и детекторах **Д1** и **Д2**. **БД** имеет два выхода: сигнальный **С** и опорный **О**. Волноводный шунт служит для передачи и формирования опорного сигнала, поступающего на **БД** и включает в себя фазовращатель **Ф** и волноводный переключатель **ВП**. Фазовращатель служит для настройки **БД** на максимум сигнала (минимум шумов на выходе системы регистрации) и снабжен механизмом регулирования фазы. Волноводный переключатель **ВП** служит для подачи, отключения опорного сигнала, поступающего на **БД**. Петля связи **ПС** служит для отвода мощности (1 мВт) на внешний измеритель частоты.

В **МБ** расположен также предварительный усилитель, входная цепь которого выполнена в виде трансформатора, согласующего выходное напряжение балансного детектора с входным сопротивлением усилителя. Вторичная обмотка трансформатора настроена в резонанс на частоту 100 КГц.

На передней панели **МБ** расположены следующие органы регулировки и индикации (рис. 9):

- индикатор тока детектора **Д2**;
- два светодиодных индикатора режима работы системы АПЧ;
- переключатель "Настройка (**Т**) – измерение (**М**)", регулирующий положение волнового переключателя;
- регулятор мощности в основном канале **MW Power**;
- регулятор фазы опорного сигнала **Phase**;
- настройка частоты микроволнового генератора **Freq**;
- шкала индикации частоты микроволнового генератора (ГГц);
- шкала индикации мощности в основном канале (мВт).

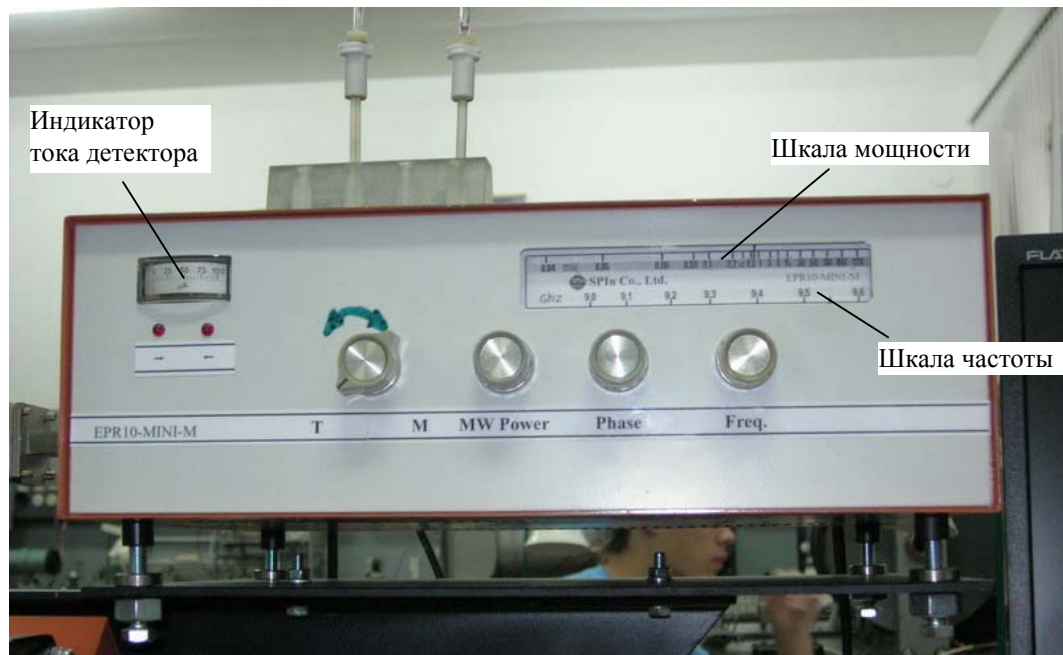


Рис. 9. Вид передней панели микроволнового блока

Разъем «Частотомер» для подключения внешнего измерителя микроволновой частоты расположен на задней панели **МБ**. На задней панели **МБ** расположены также разъем X1 питания **МГ** и системы АПЧ, разъем X2 питания предварительного усилителя и подключения выхода предварительного усилителя к **БУРС**.

### **Блок управления и регистрации сигнала ЭПР (БУРС).**

**БУРС** представляет собой микропроцессорную систему на базе микроконтроллера Motorola. Блок выполнен на общей печатной плате, в случае неисправности подлежащей замене целиком. Блок управления содержит в себе интерфейс RS232 для подключения к персональному компьютеру, устройство формирования управляющего напряжения для управления магнитным полем, формирователь сигнала ВЧ модуляции, управляемого по амплитуде и фазе, управляемый усилитель с динамическим диапазоном 15000 и детектор сигнала ЭПР.

### **Усилитель мощности (УМ)**

**УМ** создает ток высокочастотной модуляции магнитного поля в катушках модуляции. **УМ** расположен в экранирующем корпусе и укреплен на шасси прибора. На корпусе установлены разъемы питания, входа сигнала высокочастотной модуляции и подключения модуляционных катушек.

### **Порядок выполнения работы**

#### **Настройка спектрометра.**

Включить прибор и настроить его согласно инструкции. Используйте вначале образец № 1 «*Mn* в *MgO* + ДФПГ». Запишите спектр ЭПР марганца. Он состоит из шести линий сверхтонкой структуры и линии ДФПГ, добавленной для калибровки (рис. 10).

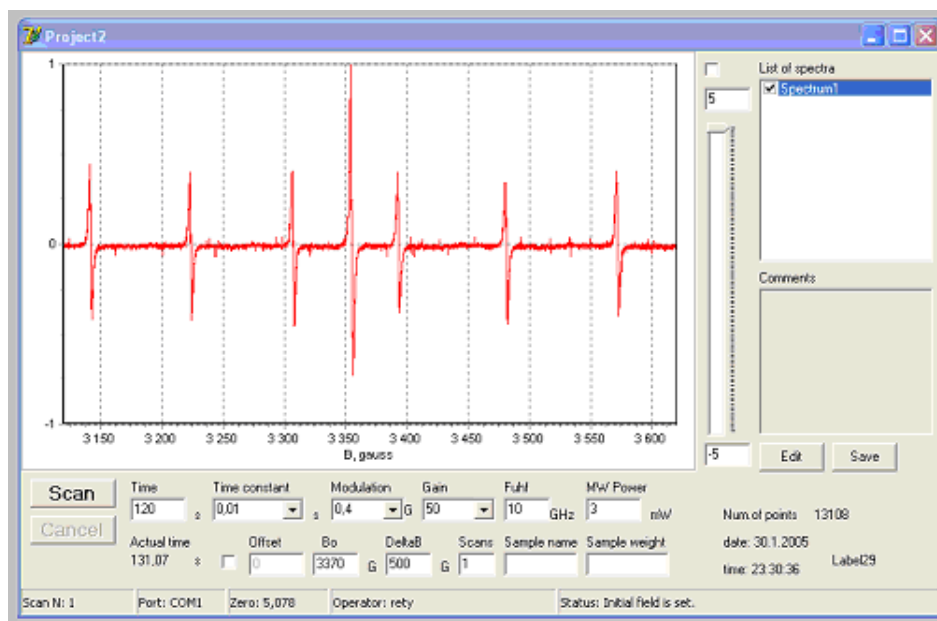


Рис. 10. Вид окна программы с записанным ЭПР-спектром марганца

**Упражнение 1.** Используя программное обеспечение прибора, измерьте ширину одной из линий  $Mn$  и ширину линии ДФПГ (рис. 13).

**Упражнение 2.** Запишите спектр ЭПР « $CuCl_2$  + ДФПГ» образца три - четыре раза, поворачивая ампулу вокруг оси. Убедитесь, что сигнал  $CuCl_2$  смещается. Найдите максимальное смещение и измерьте его. Измерьте также ширину сигнала  $CuCl_2$  (рис. 14).

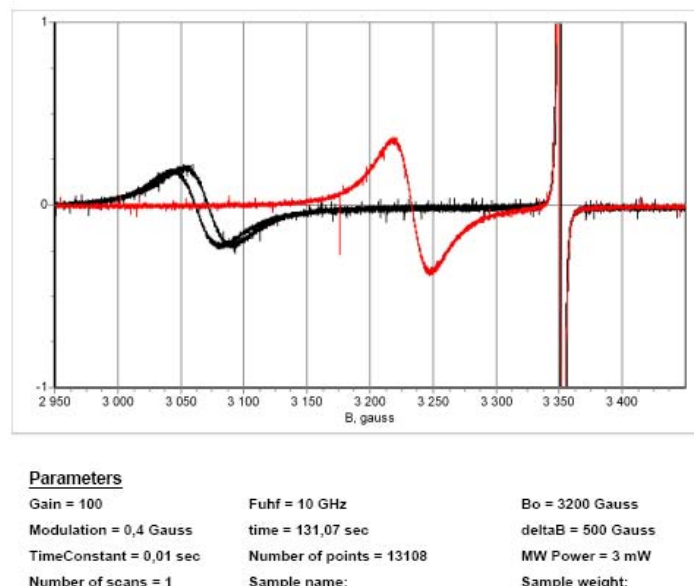


Рис. 14. Спектр  $CuCl_2$ , сохраненный в виде pdf-файла

### Обработка результатов измерений

Образец № 1 содержит в одной ампуле монокристалл  $MgO$  с включенным в него  $Mn^{2+}$  и небольшое количество стабильного радикала дифенилпикрилгидразила, сокращенно ДФПГ (структурную формулу /I/ см. на рис. 4). Спектр ионов  $Mn^{2+}$  представляет собой шесть приблизительно равноотстоящих интенсивных линий, вызванных СТВ с ядрами  $Mn$ , спин которых  $I = 5/2$ . Спектр ДФПГ представляет собой интенсивную узкую синглетную линию в центре. Кроме того, на спектре видны и другие слабые линии. Заметьте, что их расположение и количество сильно зависит от ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле  $H_0$ . Точное положение линий  $Mn^{2+}$  описывается формулой:

$$H(m_i) = \frac{h\nu}{g\mu_B} + a_{\text{НОА}} m_i - \frac{g\mu_B a_{\text{НОА}}^2}{2h\nu} [I(I+1) - m_i^2],$$

$g$ -фактор ионов  $Mn^{2+}$  равен  $g = 1,9993$ . Частота генерации диода Ганна составляет примерно 9,6 ГГц. По спектру ЭПР заметно, что расстояние между компонентами сверхтонкой структуры с различными проекциями спина ядра  $m_i = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$  растет с увеличением  $m_i$ . Константа сверхтонкого взаимодействия  $a_{\text{СТВ}}$  равна 96 Гс. Как видно из формулы, расстояние между третьей и четвертой компонентами СТС в точности равно  $a_{\text{СТВ}}$ . Линии иона  $Mn^{2+}$  часто используют в качестве эталона при записи спектров ЭПР.

В табл. 2 представлен паспорт к эталону  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ .



Таблица 2. Паспорт к эталону  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ .

Промежуток между линиями поглощения	$\Delta H$ , эрстед
1 – 2	$82.38 \pm 0.05$
2 – 3	$84.57 \pm 0.05$
3 – 4	$86.76 \pm 0.05$
4 – 5	$89.01 \pm 0.05$
5 – 6	$91.19 \pm 0.05$

**Задания**

1. Сравнить полученные экспериментальные данные с данными таблицы и расчетной величиной.
2. Рассчитать по измеренному спектру  $g_{\text{дФПГ}}$ . Сравнить с табличным значением  $g_{\text{дФПГ}} = 2,0036$ .

**Контрольные вопросы**

1. Изобразите схему уровней атома водорода в магнитном поле и его спектр ЭПР с учетом спина протона.
2. Оцените магнитное поле, вызванное наличием у ядра атома собственного магнитного момента, на удалении от ядра порядка размера атома.
3. Что значит слово «парамагнитный» в названии эффекта?
4. Почему зарегистрированный сигнал ЭПР двуполярный? Для чего это нужно?
5. Объяснить качественно зависимость спектра  $CuCl_2$  от ориентации образца
6. Оцените время релаксации для  $Mn$  и  $CuCl_2$  с помощью записанных спектров.
7. Оцените длину волны, соответствующую частоте максимального зарегистрированного сдвига в спектре  $CuCl_2$ .

**Библиографический список**

1. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
2. Блюменфельд Л. А., Тихонов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 91–99.
3. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
4. Дзюба С. А. Основы магнитного резонанса: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1994.
5. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Иностранная литература, 1961.
6. Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 2000.

## Приложение.

### Медико-биологические применения метода ЭПР

Применения метода ЭПР в биологии и медицине весьма разнообразны. Ежегодно в мире проводятся несколько международных симпозиумов и научных конференций, посвященных различным аспектам медико-биологических применений метода ЭПР.

Еще в конце 20-х годов было высказано предположение, что в ходе окислительно-восстановительных процессов, протекающих в живой клетке, в качестве промежуточных продуктов биохимических реакций должны возникать свободные радикалы - молекулы с неспаренными электронами. Как известно, ковалентные химические связи между атомами в молекулах образуются за счет спаривания электронов, имеющих противоположные ориентации спина. Поэтому у большинства молекул с четным числом электронов суммарный магнитный момент равен нулю, такие молекулы диамагнитны. Если в ходе химических превращений (например, вследствие окислительно-восстановительных реакций или разрыва химических связей) у молекулы оказывается нечетное число электронов, то такая молекула приобретает свойства парамагнетика. В сложных биологических системах, состоящих из огромного числа разных молекул, относительное содержание парамагнитных молекул невелико. Связано это, в частности, с тем, что большинство свободных радикалов обладают повышенной реакционной способностью. Свободные радикалы легко вступают в химические реакции с различными внутриклеточными соединениями, в результате чего их времена жизни оказываются, как правило, очень короткими. Поэтому традиционными магнитометрическими методами было практически невозможно следить за химическими превращениями парамагнитных молекул в сложных биологических системах. Положение изменилось с появлением метода ЭПР, позволившего избирательно детектировать и изучать электронное строение различных парамагнитных частиц.

Например, двухатомная молекула оксида азота *NO* играет исключительно важную роль в качестве универсального регулятора клеточного и тканевого метаболизма. Многочисленные исследования последних лет показали, что молекула *NO* используется в системе регуляции кровяного давления, в развитии иммунной реакции и, вероятно, является важным биохимическим компонентом в системе долговременной памяти. Сравнительно недавно было обнаружено, что оксид азота является нейромедиатором, то есть играет роль переносчика сигналов в нервной системе. Установлено, в частности, что образование избыточного количества *NO* может быть связано с возникновением некоторых патологических состояний центральной нервной системы, включая судорожные расстройства. Понятно, почему все больший интерес к изучению свойств и механизмов регуляторного действия *NO* радикалов проявляют биохимики, физиологи и медики.

Решающую роль в обнаружении *NO* в клетках и тканях различных животных и микроорганизмов сыграл метод ЭПР. Связано это с тем, что окись азота содержит неспаренный электрон (химическая формула этой молекулы  $\bullet N = O$ ) и поэтому обладает парамагнитными свойствами, благодаря которым появление *NO* в клетке можно зарегистрировать по сигналу ЭПР. Молекула *NO* представляет собой короткоживущий радикал, который обладает высокой реакционной способностью, поэтому концентрация свободных молекул *NO* в клетке очень мала. Для улавливания *NO* радикалов обычно используют специальные химические ловушки, которые связывают *NO*, образуя стабильные парамагнитные нитрозильные комплексы. Эти комплексы дают характерные сигналы ЭПР, по которым судят об образовании в клетках и тканях *NO* радикалов.

Сигнал ЭПР, обусловленный радикалом *NO*, был открыт в нашей стране в 1963 году в Институте химической физики АН СССР в Москве в пекарских дрожжах. Сигнал имел вид дублета и среднее значение g-фактора, равное 2,03. Позже были обнаружены парамагнитные центры, дающие такой же сигнал ЭПР, в тканях животных. Первоначально авторы открытия предположили, что источником сигнала являются серные радикалы. Однако в ходе дальнейших исследований было выяснено, что "сигнал 2,03" принадлежит нитрозильным

комплексам железа ( $Fe-NO$ ). Сигналы ЭПР нитрозильных комплексов были обнаружены в различных биологических тканях и микроорганизмах. Впоследствии было доказано, что  $NO$  радикалы играют ключевую роль в регуляции многих важнейших биологических процессов, о которых шла речь выше. Метод ЭПР, позволяющий регистрировать сигналы  $NO$  радикалов и их комплексов, сыграл в этом решающую роль.

Наряду с биологическими парамагнитными центрами естественного происхождения, к которым, в частности, относятся  $NO$  радикалы, в биологических системах могут возникать парамагнитные центры, вызванные радиационными повреждениями биомолекул. Методом ЭПР были обнаружены свободные радикалы и ион-радикалы, появляющиеся под действием ионизирующего излучения в целых клетках и тканях, изолированных белках и нуклеиновых кислотах. Ограничимся лишь одним из многочисленных примеров практического применения метода ЭПР в области дозиметрии.

Одной из важных практических задач этого радиационной биофизики является проведение биодозиметрических обследований населения, пострадавшего при радиоактивном загрязнении окружающей среды, в частности после аварии на Чернобыльской АЭС и многолетних испытаний ядерного оружия. Население, проживающее вблизи ядерных полигонов или аварийных АЭС, подвергалось неконтролируемому облучению ионизирующими излучениями, однако подавляющее большинство людей, как правило, не имели дозиметров. Поэтому в настоящее время приходится определять поглощенные дозы облучения ретроспективно, используя биодозиметры, созданные природой. В основе метода биодозиметрии лежит тот факт, что под действием ионизирующего излучения в некоторых биологических тканях и материалах накапливаются долгоживущие парамагнитные центры, количество которых пропорционально поглощенной дозе. Такие стабильные радиационно-индуцированные парамагнитные центры возникают, в частности, в эмали зубов и костях. Эмаль зубов имеет минеральную основу в виде изоморфных кристаллов апатита, в которую включены некоторые органические соединения. Образующиеся при радиационном облучении эмали зубов парамагнитные центры исключительно стабильны. По некоторым оценкам, их времена жизни составляют  $10^9$  лет! Это неудивительно, поскольку парамагнитные центры, возникающие при облучении в твердой минеральной основе эмали зубов, жестко фиксированы и не могут рекомбинировать друг с другом. Поэтому на протяжении всей жизни животных и человека в эмали их зубов накапливаются устойчивые парамагнитные центры, возникающие под действием ионизирующего излучения. Чем выше полученная доза, тем больше образуется таких парамагнитных центров. Иными словами, каждый человек, имеющий хотя бы один зуб, обладает своеобразным природным дозиметром ионизирующего излучения.

Дозу излучения, поглощенного эмалью зубов, нетрудно рассчитать, если с помощью спектрометра ЭПР измерить концентрацию радиационно-индуцированных парамагнитных центров. Измеряя интенсивность радиационно-индуцированного сигнала ЭПР, можно определить дозу ионизирующего излучения, поглощенного организмом в течение всей его жизни. К сожалению, для того чтобы приготовить стандартный образец зубной эмали и провести соответствующие измерения методом ЭПР, пациенту обычно приходится жертвовать своим зубом.