**АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**РЕФЕРАТ**

**на тему:**

**«Спектроскопия ЭПР»**

Работу выполнила

студентка гр. ДХМ-311

Ажбаева А.С.

Работу проверил

д.х.н., профессор Алыков Н.М.

**Астрахань 2009**

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение

1. Условие ЭПР

2. Положение резонансного сигнала и g- фактор

3. Свободные радикалы в химических реакциях

4. Исследование радикалов, образующихся при облучении органических веществ. Общие замечания о возможностях метода ЭПР в этой области

Задачи

Заключение

Список литературы

# Введение

В 1944 г. в Казанском университете Е. К. Завойский проводил иссле­дования парамагнитной релаксации на высоких частотах (107—108 гц) при параллельной и перпендикулярной ориентациях переменного и постоянного магнитных полей. Впервые осуществив систематическое изучение релаксации в перпендикулярных полях, он обнаружил в случае пара­магнитных солей (MnCl2, CuSO4 5H2O и т.д.) интенсивное резонансное поглощение высокочастотной энергии при строго определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля к частоте. Так было открыто новое физическое явление, широко известное теперь под названием электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В первые годы после этого открытия метод ЭПР применялся в основном физиками для решения частных физических задач. В конце сороковых годов этот метод начал с успехом применяться для исследования тонких деталей электронной структуры парамагнитных ионов в кристаллических решетках разной симметрии. С начала пятидесятых годов началось бурное применение метода ЭПР к решению химических задач. Это связано с тем, что для современной химии имеет чрезвычайно большое значение выяснение структуры и химических свойств парамагнитных частиц, принимающих участие в сложных химических процессах. Это, с одной стороны, парамагнитные ионы металлов переходных групп периодической системы, являющиеся активными центрами огромного числа различных гетерогенных катализаторов и входящие в состав различных металлоорганических комплексов, определяющих активность сложных органических катализаторов, в том числе большинства биологических ферментов. С другой стороны, детальное исследование огромного числа сложных химических реакций в газовой и жидкой фазах, в том числе фотохимических, радиационно-химических и биохимических процессов, привело к представлению о чрезвычайно большой распространенности в химии свободно-радикальных и цепных механизмов. В большинстве случаев, и особенно в случае быстрых процессов, заключение о радикальном характере того или иного процесса в связи с трудностями непосредственного обнаружения, измерения концентраций и установления строения свободных радикалов основывалось на косвенных кинетических данных. Как будет показано ниже, метод ЭПР позволил подойти к решению обеих проблем, которые можно объединить под общим названием — роль частиц с неспаренным электроном в химических процессах, на совершенно новом, гораздо более высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Метод ЭПР основан на известном эффекте Зеемана, заключающемся в том, что при введении парамагнитной частицы, характеризующейся квантовым числом S, в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепится на 2S + 1 подуровней, отделенных друг от друга интервалами энергии, равными



где Н — напряженность магнитного поля;

β — единица атомного магнетизма — магнетон Бора;

g — фактор спектроскопического расщепления, определяющий, по существу, величину эффективного магнитного момента частицы.

# 1. Условие ЭПР

Электрон, обладая собственным моментом количества движения (спином) и являясь электрически заряженной частицей, имеет магнитный момент:

µe= -gµвS,

где S- вектор спинового углового момента (в единицах h =h/2π); µв- магнетон Бора (µв = ℮h/(2mc) = 9,27\*10-24 А\*мІ; ℮- заряд электрона ; m- масса покоя электрона; c-скорость света); g-безразмерная величина (g- фактор Ланде), равная для свободного электрона 2,00232.

В отсутствии внешнего поля спиновые векторы ориентированны беспорядочно, то есть спиновые состояния вырождены. При наложении внешнего магнитного поля В гамельтониан взаимодействия с ним

н=­µеВ (1)

запишется в виде

н =gµВSz (2)

Ось z совпадает с направлением поля. В общем случае паромагнитной частицей (при одном или нескольких неспаренных электронах) суммарный вектор S связан со спиновым квантовым числом S известным соотношением:

|S|= (3)

а его проекция, входящая в выражение (3),

Sz =ħms, (4)

где ms-квантовое число, которое может принимать значение от –S до +S (как и проекция Sz в единицах ħ), то есть всего (2S+1) значений.

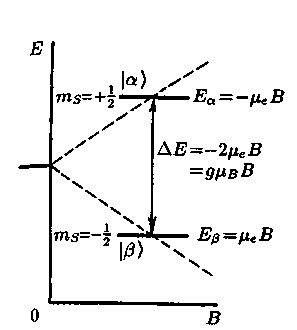


рис. 1. Расщепление спиновых энергетических уровней электрона в зависимости от индукции внешнего магнитного поля и индуцируемый радиочастотным полем переход

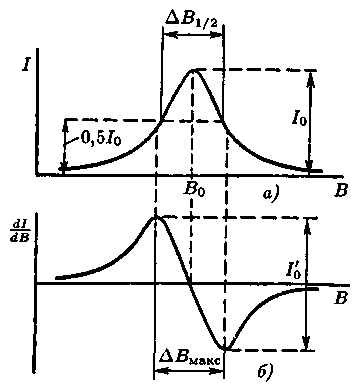


рис. 2. Линия спектра поглоще­ния ЭПР (а) и кривая первой произ­водной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии

Поскольку при отрицательном заряде μе отрицателен, μе выбирается в уравнении (1) положительным. Для одного электрона S = 1/2 и возможны только две ориентации спинового вектора — по полю и против поля, т. е. его проекции на направление поля характеризуются двумя значениями квантового числа ms = ±1/2.

Соответствующие энергетические состояния, или зеемановские уровни, записываются в виде

Е=gμB Bms  (6)

Из-за разных знаков μе и μn состояние с более низкой энергией взаимодействия с полем у электрона в отличие от протона соответствует ms=1/2 и обозначается волновой функцией состояния |β>. Состоянию с более высоким значением энергии соответствует ms = +1/2 и оно описывается волновой функцией |α>. Эти уровни показаны на рис. 1. Переходы между ними могут индуцироваться, как и в ЯМР, переменным радиочастотным полем, направленным перпендикулярно постоянному внешнему магнитному полю, но в частотном диапазоне на три порядка выше, чем в ЯМР, то есть в сантиметровом (миллиметровом) диапазоне длин волн.

Условием магнитного резонанса является совпадение разности энергий уровней, между которыми происходит переход, зависящий от внешнего поля B, с энергией кванта электромагнитного излучения, то есть

∆E=2µeB= gμB B=hv (7)

Для достижения этого условия используют обычно развертку по полю, то есть варьирование B при постоянной частоте излучения (v=const). Резонансный сигнал в спектре ЭПР обычно регистрируется в виде зависимости от напряженности поля первой производной интенсивности спектра поглощения, как это показано на рисунке 2, а, б, что позволяет лучше выявить особенности и разрешить структуру спектра.

# 2. Положение резонансного сигнала и g- фактор

В качестве параметра, определяющего положение линии резонансного поглощения в спектре ЭПР, можно рассматривать так называемый спектроскопический фактор расщепления Ланде или g-фактор, равный отношению электронного магнитного момента к полному угловому моменту.

В теоретической спектроскопии для свободных атомов (в газовой фазе) получено следующее выражение этого фактора:

, (8)

где S-суммарный спин (спиновое число); L-суммарный орбитальный момент; J-полный угловой момент. При рассел-саундерской спин-орбитальной (LS) связи он принимает значения от |L+S| до |L-S|.

Чисто спиновое значение g-фактора для свободного электрона (S=1/2, L=0, J=1/2) по формуле (8) получается равным g0=2, а приведенное выше более точное значение 2,00232 содержит релятивистскую поправку. Для неспаренного электрона во многих свободных радикалах g-фактор также близок к этому значению и может отличаться от него только во втором или даже третьем знаке после запятой, но вообще, например, у соединений переходных металлов и других парамагнитных систем, значения g-фактора меняются довольно в широких пределах (до нескольких единиц).

Отклонение g-фактора ∆g от чисто спинового значения, обусловленное спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Оно тем больше по абсолютной величине, чем сильнее спин орбитальное взаимодействие: возрастает, например, с увеличением порядкового номера элемента и уменьшением ∆E уровней, между которыми происходит переход. Приложенное внешнее магнитное поле Ввнеш индуцирует дополнительный орбитальный момент количества движения, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь магнитное поле Влок , равном сумме приложенного и наведенного полей Влок=Ввнеш-Внавед; в этом и заключается спин-орбитальная связь. Чем больше наведенное поле, тем меньше локальное поле на спиновой системе и меньше g-фактор, а напряженность внешнего поля Ввнеш для достижения условия резонанса должно быть выше – это соответствует отрицательному отклонению (-∆g) от чисто спинового значения g-фактора, как показано на рис. 20.3 для g1.

Возможна другая ситуация, например, такого распределения неспаренных электронов по разным орбиталям, что локальное поле оказывается увеличенным, то есть gi выше чисто спинового значения g0 и резонанс происходит при более низком значении Ввнеш, это соответствует положительному отклонению (+∆g),как для g2 на рис.3.

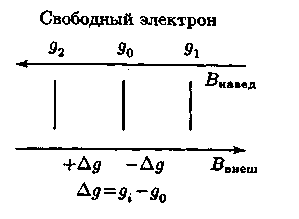


Рис.3. Схема изменения g-фактора в результате спин-орбитальной связи

Таким образом, появление резонансных пиков при разных значениях индукции внешнего магнитного поля, когда развертка спектра проводится по полю при частоте, зависит, прежде всего, от g-фактора. Поскольку это так и поскольку g-фактор отражает характер спин- орбитального взаимодействия в системе, чисто формально и условно этот параметр можно сравнивать с химическим сдвигом в спектрах ЯМР, хотя информативность g-фактора ниже.

До сих пор g-фатор рассматривался как скалярная величина, но это справедливо только при рассмотрении спектров ЭПР изотропных образцов, например растворов. В общем случае g-фактор – величина тензорная, и условия резонанса зависят от ориентации паромагнитного объекта относительно поля. При свободном движении парамагнитных частиц в газе или растворе все ориентации равновероятны и происходит в усреднении, так что тензор становится сферически симметричным, то есть характеризуется единственным параметром g. То же относится к другим изотропным системам. На практике, однако, часто исследуют спектры ЭПР анизотропных систем, таких как замороженные растворы, парамагнитные центры в монокристаллах, объекты в матрицах, различные твердые образцы и другие. Во всех этих случаях g-фактор должен рассматриваться как симметричный (имеющий осевую симметрию) или асимметричный (неаксеальный) тензор. Его при соответствующем выборе системы координат всегда можно диагонализировать и получить три главных значения g-фактора: gхх, gyy, gzz.

# 3. Свободные радикалы в химических реакциях

Наиболее очевидным было использование ЭПР для исследования химических процессов, протекающих при участии свободных радикалов.

Как хорошо известно, свободные радикалы были открыты американским ученым Гомбергом в 1900 г., когда при исследовании реакций гексафенилэтана (Ph)3C — C(Ph)3 ему пришлось предположить существование в качестве самостоятельного химического образования частиц (Ph)3c, обладающих трехвалентным углеродом. Предположение об образовании свободных радикалов-частиц с ненасыщенным атомом углерода позволило объяснить большое число химических фактов — образование продуктов димеризации, ряд кинетических особенностей сложных процессов и т. д.

В 1918 г. Нернстом было высказано предположение, что свободные радикалы играют существенную роль не только в жидкофазных превращениях, но и в быстрых газовых реакциях. Было получено много косвенных доказательств этого предположения, но только в начале 30-х годов были разработаны первые прямые — спектроскопические — методы обнаружения радикалов в ходе химических реакций — свободного гидроксила в зоне разреженных пламени водорода и окиси углерода.

После этого центр тяжести при исследовании роли радикалов как промежуточных продуктов при сложных химических процессах надолго перемещается в область газофазных реакций. Наряду со спектрами поглощения и излучения для этой цели начали успешно использовать масс-спектральный метод. Вопрос же об идентификации свободных радикалов в конденсированной фазе (в жидких и твердых средах) и об изучении их химических свойств до начала 50-х годов оставался практически нерешенным. Единственным источником наших сведений о строении этих частиц были косвенные химические данные, основанные на анализе конечных продуктов. Только в некоторых случаях — при образовании радикалов в концентрациях больше 5—10% от концентрации исходных веществ—возможно пользоваться для этой цели непосредственным измерением парамагнитной восприимчивости. Последний метод не позволял, однако, сделать почти ни­аких выводов о природе парамагнитной частицы.

Положение резко изменяется после открытия метода электронного парамагнитного резонанса, позволяющего изучать радикалы в самых различных средах.

Применение метода ЭПР для исследования строения и превращения свободных радикалов в ходе химических реакций ограничивается в настоящее время чувствительностью метода.

В последнее время этот прием был применен В. Н. Панфиловым, В. В. Азатяном, А. Б. Налбандяном для доказательства образования сверхравновесных концентраций атомов водорода в пламени окиси углерода с небольшими добавками молекулярного водорода. Более того, поскольку из химического механизма горения СО следует, что в этом пламени должны образовываться очень высокие концентрации атомов кислорода, В. В. Азатян и А.Б. Налбандян поставили опыты по прямой идентификации атомов кислорода в зоне горения. Результаты этих опытов также полностью подтвердили выводы теории цепных реакций.

Хотя применение ЭПР для исследования сверхбыстрых газовых реакций и представляет несомненный интерес, однако развитие этой области еще только начинается, и других данных, позволяющих сравнить этот метод, например, с масс-спектрометрическим, пока нет.

Метод ЭПР начинает применяться и при исследовании радикалов в жидкофазных реакциях. Правда, по отмеченным выше причинам, область применяемости его ограничивается в большинстве случаев сравнительно малоактивными радикалами и ионами-радикалами. При этом довольно часто, как известно, радикалы можно рассматривать практически как совершенно устойчивые продукты и изучать их химическими методами или простым магнитным взвешиванием. В этих случаях ЭПР играет, тем не менее незаменимую роль, поскольку он позволяет точно установить истинную структуру радикала (или иона-радикала). Так, применение метода ЭПР позволило точно установить строение ион-радикалов различных семихинонов, ароматических положительных и отрицательных ионов-радикалов и многих других малоактивных парамагнитных частиц. Мы вернемся еще к рассмотрению этих результатов при анализе вопроса о распределении спиновой плотности неспаренного электрона в сложных парамагнитных частицах.

Если говорить о кинетических измерениях в жидкостях с помощью ЭПР, то следует прежде всего рассмотреть один пример, который можно назвать промежуточным. Радикал, о котором идет речь (трифенил-метил), настолько устойчив, что его концентрация достигает нескольких процентов от гексафенилэтана, но сведения о его концентрациях и о скоростях его превращения были получены до сих пор только на основе косвенных химических измерений. Поскольку спектр ЭПР трифенилметила имеет весьма характерный и специфический вид, он представляется весьма удобным объектом для проведения строгих количественных кинетических измерений. В проведенных в ИХФ в 1958 г. работах Ф. С. Дьячковского, Н. Н. Бубнова, А. Е. Шилова были поставлены две задачи:

1. Непосредственное измерение константы равновесия



и константы скорости рекомбинации трифенилметильных радикалов в интервале температур, достаточно широком для точного определения энергии связи Q в гексафенилэтане и энергии активации процесса рекомбинации Е.

2. Прямое подтверждение гипотезы Н. Н. Семенова о возможности образования радикалов при бимолекулярной реакции:



в тех случаях, когда связь В — С значительно прочнее связей АВ и CD. В качестве примера была выбрана реакция

,



за ходом которой можно было следить по накоплению устойчивого радикала (Ph)3C.

Для решения первой задачи измерения проводились в разбавленных растворах гексафенилэтана в толуоле, непосредственно после их быстрого охлаждения от комнатной температуры до температуры опыта.

На рис. 4 приведены кинетические кривые исчезновения радикалов (Ph)3C при двух температурах: — 50 и — 64° С. Точки вполне удовлетворительно описываются законом второго порядка, что позволило определить величины констант скорости и, проводя опыты при различных температурах, энергию активации —



Из предельных значений [(Ph)3C]∞, полученных при различных темпе­ратурах, было найдено выражение для константы равновесия:



Необходимо отметить, что полученные таким путем значения Е и Q почти тождественны величинам, определенным ранее из химических данных.

На рис. 5 приведены данные, полученные Ф. С. Дьячковским, Н. Н. Бубновым, А. Е. Шиловым при изучении реакции.

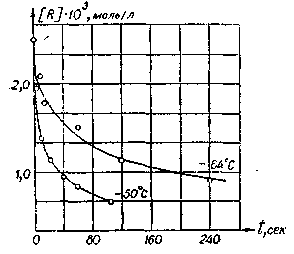


рис. 4. Кинетика рекомбинации трифенилметильных радикалов

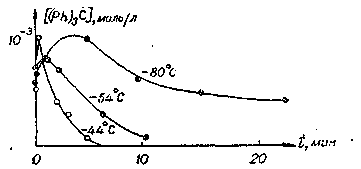


рис.5. Кинетические кривые измерения концентрации радикалов (Ph)3C в ходе реакции (Ph)3CCl + LiC2H5.

Несмотря на огромный интерес, который представляет метод ЭПР для исследования химических превращений, протекающих в жидкой фазе при участии радикалов, и для установления детальных механизмов этих превращений, насколько нам известно, имеется еще лишь два систематических исследования в этом направлении. Это работы американских ученых Гарднера и Френкеля по превращениям в жидкой сере и работа Я. С. Лебедева, В. Ф. Цепалова, В. Я. Шляпинтоха по идентификации свободных радикалов при жидкофазном окислении кумола.

В первом из этих исследований было найдено, что при нагревании жид­кой серы возникают свободные радикалы, обусловленные разрывом поли­мерных цепочек серы. Из самого факта обнаружения этих радикалов в заметных концентрациях следует, что либо подвижность их в жидкой сере весьма невелика, либо они представляют собой своеобразные «клубки», причем свободная валентность размещена в центре такого клубка, что и объясняет ее малую активность и, как следует из этого, достаточно высокую стационарную концентрацию.

Следует отметить, что совершенно идентичные по форме линии спектры наблюдались авторами статьи при применении в качестве инициаторов окисления столь различных веществ, как азоизобутиронитрил и дицикло-гексилперкарбонат, и при каталитическом инициировании в присутствии стеарата кобальта.

Концентрация радикалов с точностью до 50% совпадала с рассчитанной теоретически и однозначно определялась значением скорости процесса окисления. Из этого следует, что спектр ЭПР обусловлен радикалом цепи окисления, а не влиянием добавок. Весьма удивительно, что, несмотря на то, что измерения проводились в жидкой фазе, усреднение анизотропии g-фактора за счет вращения не наблюдается.

Явно недостаточное развитие работ по применению ЭПР для исследования механизма химических реакций связано, по-видимому, с тем, что до сих пор применением метода ЭПР в химии занимались в основном физики, которые ограничивались установлением строения химических частиц и не чувствовали вкуса к решению кинетических задач. Совершенно ясно, что эта область в ближайшее время будет очень интенсивно развиваться.

Ряд данных о константах скоростей элементарных реакций радика­лов, образующихся при воздействии ионизирующей радиации на твердые тела, будет рассматриваться в следующем пункте реферата.

# 4. Исследование радикалов, образующихся при облучении органических веществ. Общие замечания о возможностях метода ЭПР в этой области

Применение метода ЭПР позволило дать однозначный положительный ответ на вопрос о том, насколько часто в результате облучения образуются свободные радикалы. Во всех известных случаях использования ЭПР для исследования действия ионизирующего облучения на твердые органические тела были зафиксированы свободные радикалы. Сам факт образования радикалов при радиолизе не может, однако, служить указанием на то, что радикальный механизм является преобладающим. Для доказательства этого необходимо показать, что количество радикалов, образующихся под действием облучения, соизмеримо с полным количеством превратившихся в тех же условиях молекул исходного вещества. К сожалению, в силу весьма большого несовершенства химических методов анализа стабильных продуктов радиолиза такие сопоставления весьма затруднены. Строго говоря, данных по такому сравнению сопоставимых условиях в литературе практически нет.

Качественные сведения о доле радикальных составляющих в общем ме­ханизме радиолиза можно получить, проводя точное измерение выхода радикалов на линейном участке кривой накопления (при сравнительно малых дозах) и сравнивая полученную величину с величинами радиационного выхода продуктов, например, водорода, также в линейной области, но при значительно больших дозах. Если обе величины близки друг к другу, т. е. если суммарный выход молекулярных продуктов Gm не превышает выход радикалов GR более чем в 2—3 раза, то можно полагать, что радикальная составляющая достаточно велика. Иногда качественные заключения такого рода можно делать даже в том случае, если Gm и GR определялись при разных температурах, поскольку Gm обычно не очень сильно зависит от температуры.

На основании всех имеющихся данных можно утверждать, что если радикальный механизм радиолиза органических веществ и не является единственным, то во многих случаях он играет, по-видимому, весьма существенную роль. Поэтому изучение радикалов при радиолизе позволяет пролить свет на механизм если не всех, то во всяком случае основных происходящих при этом процессов.

Прежде всего следует кратко упомянуть об основных приемах, применяющихся при использовании метода ЭПР для исследования радикальной составляющей механизма радиолиза.

Радиационный выход GR определяется обычным путем как число радикалов, образующихся в результате поглощения 100 эв энергии. Как уже указывалось, эти измерения представляют какую-либо ценность только в том случае, если они проводятся не по одной-двум точкам, а по отчетливому линейному участку зависимости [R] = f (D)2. Точность абсолютного измерения GR методом ЭПР не слишком велика и составляет из-за ряда трудно учитываемых ошибок + 40%. В случае сопоставления GR для ряда веществ в идентичных условиях точность измерения повышается и может быть доведена до + 20%. Следует указать также на то, что радиационный выход радикалов иногда очень сильно зависит от строения решетки. Так, при облучении замороженного циклогексана величина GR в различных сериях опытов была близкой к двум величинам — 1,6 и 4,0 12,3.1. Как было показано в лаборатории физической химии Парижского университета и независимо в Институте химической физики в Москве, эти различия являются следствием различий в режиме замораживания образца перед облучением. В случае С8Н12 изменения GR имели место при сохранении СТС спектра. В других случаях изменения GR, обусловленные различиями в структуре решетки, сопровождаются существенными изменениями вида спектра.

При определении GR следует также иметь в виду, что не во всех случаях процессы рекомбинации подчиняются обычным кинетическим законам первого и второго порядка. В ряде систем в процессе размора­живания образцов, облученных при 77° К, в некотором интервале температур наблюдается явление «ступенчатой» рекомбинации. Если выдерживать образец при последовательно более и более высоких температурах, то рекомбинация радикалов происходит при каждой из этих температур, лишь до определенного предела (рис. 6).

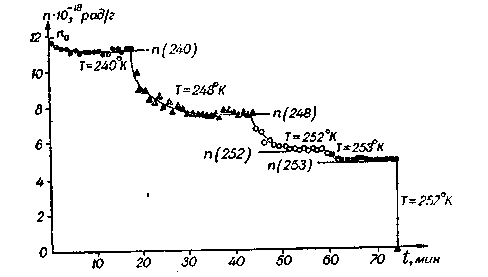


рис.6. Кинетика «ступенчатой» рекомбинации радикалов, в н-октиловом спирте при последовательно повышающихся температурах (образец облучен при 950С, D=17 Мрд)

Еще более подробные сведения о строении радикалов, образующихся при облучении данного вещества, можно получить при исследовании монокристаллов. Поскольку в этих случаях все радикалы определенным образом ориентированы по отношению к главным осям кристалла, то, проводя измерения при разных ориентациях монокристалла в магнитном поле спектрометра, мы получаем целую серию различных спектров ЭПР, обусловленных одним и тем же радикалом. При наличии таких данных можно весьма детально сопоставить с экспериментом различные возможные гипотезы о строении исследуемого радикала, и вывод об истинном строении его может быть сделан почти однозначно даже при таких сложных спектрах, как, например, в случае янтарной кислоты и глицерина.

Хотя этот метод весьма точен, область его применения довольно ограничена, поскольку далеко не всегда можно приготовить монокристалл нужного размера. Кроме того, иногда исследователя интересуют радиационные превращения не в кристаллическом состоянии, а при наличии лишь неполной ориентации молекул по отношению друг к другу и даже в отсутствие всякой ориентации.

В последнее время весьма интересные данные были получены при облучении предварительно растянутых полимеров. При этом достигается некоторая преимущественная ориентация вдоль оси вытяжки, и вращение образца в магнитном поле позволяет изучить изменение спектра ЭПР в зависимости от угла. Таким путем удалось однозначно доказать образование аллильных радикалов при облучении полимеров типа полиэтилена и полипропилена и получить интересные сведения о строении лерекисных радикалов в облученном тефлоне.

Другим очень полезным приемом идентификации индивидуального радикала по его спектру ЭПР является сопоставление спектров, полученных при облучении веществ, составляющих тот или иной гомологический ряд или отличающихся друг от друга заменой однотипных атомов или изотопов (например, заменой Н на D в определенных положениях в исходной молекуле).

Основная, идея всех этих методов сводится к тому, чтобы заключение о строении радикала делалось на основании не одного спектра, а нескольких. При этом отличие одного спектра от другого должно определяться известным изменением структуры исследуемых веществ. Надо иметь в виду, конечно, что эти изменения не должны существенно влиять на такие характеристики среды, как ее кристалличность, однородность и т. д.

Некоторые сведения о строении радикалов в облученном веществе можно получить, сравнивая спектр ЭПР, полученный при облучении его при низких температурах, с химическим строением устойчивых продуктов радиолиза того же вещества при более высоких температурах и даже в жидком состоянии.

Все сказанное относится к случаю, когда в результате облучения образуются радикалы одного типа. Так дело обстоит при облучении линейных полимеров типа полиэтилена и тефлона или очень простых веществ СН4, С2Н8 и т. д. Однако уже при облучении поливинилхлорида наблюдается параллельное образование двух радикалов. Еще большее разнообразие можно ожидать при облучении полимеров с боковыми цепями и замороженных низкомолекулярных органических веществ несимметричного строения. Анализ спектра, обусловленного несколькими радикалами, относительные концентрации которых a priori неизвестны, весьма затруднителен. В дополнение к уже описанным приемам можно воспользоваться тем, что подвижность различных радикалов при медленном повышении температуры изменяется по-разному, благодаря чему можно в ряде случаев добиться рекомбинации радикалов, обладающих большей подвижностью. Сопоставляя данные по изменению общего вида спектра, по определению общей интенсивности и используя для анализа остаточного спектра методы, приведенные выше, можно иногда разобраться в довольно сложных спектрах, обусловленных несколькими радикалами.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство, существенно облегчаю­щее понимание процессов образования первичных радикалов при радиолизе. Оно состоит в том, что, хотя первичное возбуждение распределяется по массе вещества довольно равномерно (пропорционально электронной плотности), химическое проявление этого возбуждения, а именно первичный разрыв химических связей, локализуется обычно на некоторых определенных участках молекулярной структуры.

# Задачи

1. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия, если энергия возбуждения резонансного уровня равна 2,1

Решение: длина волны равна 

2. Вычислить расстояние между линиями основного компонента сплава и определяемой примеси на фокальной поверхности спектрального прибора, если обратная линейная дисперсия прибора D=13 А0 /мм, а длина волны линий соответственно равны 4104 и 4102 А0

Решение: l=

=4104 А0 -4102 А0 =2 А0

l=

3. Определить максимально допустимую ширину входной и выходной щели (ввх и ввых) квантометра, позволяющую ее избежать наложения линий спектра основы на линию малой примеси серебра при анализе чистой меди с применением дуги постоянного тока. Предполагается, что в спектре пробы между линиями основы и серебра нет других линий. Обратная линейная дисперсия прибора D=13А/мм, увеличение прибора 1,4.

Решение: Находим размеры щели



,

где  - разность длин волн линий серебра и меди;

 - линейное увеличение прибора.

По таблицам спектральных линий находим «последнюю» линию серебра

Аg=3280,68 и линию меди Сu=3273,96 А

следовательно, Ag,Cu=3280,68-3273,96=6,72 А

ввых =

ввх =

4. В спектре пробы между линиями железа 1 =3042,66 А и 2 =3045,08 А имеется еще одна линия. Вычислить длину волны этой линии х , если на экране спектроектора она удалена от первой линии железа на 1,5мм, а от второй – на 2,5мм.

Решение: Находим х

х =,

где lх - расстояние первой линии железа от неизвестной линии;

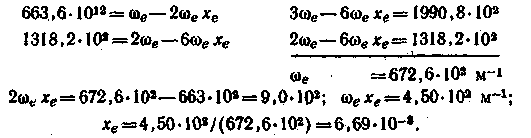
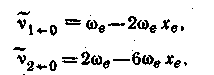
l – расстояние между известными линиями железа.

Подставляя данные задачи, получаем:

х =

5. В спектре поглощения 19F79Br, растворенного в неполярном pacтворителе, обнаружены основная полоса поглощения, более интенсивная, и первый обертон, менее интенсивный. Их волновые числа соответственно равны 663,6-102 и 1318,2-102 м-1. Определите частоту колебания атомов в молекуле и коэффициент ангармоничности.

Решение. Подставим значения и и  и решим оба уравнения:



6. Константа СТВ с 13С в метиловом радикале а(13С) = 41-10 4 Т, а константа протонного СТВ а(1Н) = 23 • 10-4 Т. Попытайтесь схематично изобразить спектр ЭПР радикала 13СН3.

# Заключение

В заключении подведем основные итоги реферата. Реферат был посвящен изучению спектроскопии ЭПР. На основании изученного материала можно сделать следующие выводы.

Современные приборы ЭПР характеризуются следующими параметрами. Чувствительность обнаружения парамагнитных частиц для образцов объема до 0,5 мл, дающих линии ЭПР полушириной ~ 1 з. составляет в лучших приборах около 1012 неспаренных электронов, или 2- 10-12 моля.

Чувствительность стандарт­ных приборов, применяющихся в химических исследованиях, обычно в 5—10 раз хуже. В случае частиц, дающих более широкие линии, абсолютная чувствительность падает. Одна­ко, как правило, чувствительность метода остается на много порядков выше других способов обнаружения парамагнитных частиц, ведущих химические реакции. Преимущество метода ЭПР по сравнению с классическими статическими методами магнитных изменений состоит в том, что на результаты измерений не оказывает влияния диа­магнетизм молекул системы. Именно это и обусловливает высокую чув­ствительность метода ЭПР.

Чувствительность метода ЭПР заметно ухудшается в тех случаях, когда образец обладает большими значениями диэлектрических потерь или высо­кой электропроводностью. В первом случае чувствительность снижается за счет того, что значительная часть мощности СВЧ поглощается помимо ре­зонансного эффекта. Это обстоятельство доставляет особенно большие неприятности при проведении исследований в водных средах, в том числе биологических объектов. Фактически при этих исследованиях приходится идти по линии уменьшения чувствительности.

Высокая электропроводность образца приводит к тому, что СВЧ погло­щается только в скин-слое, не проникая в основную массу образца, что, естественно, также приводит к резкому уменьшению чувствительности. По­этому, например, исследование ЭПР щелочных металлов, которое, вообще говоря, возможно, приходится вести со специально приготовленными мелкодисперсными образцами, с размерами частиц порядка 1—10 μ. В случае водных растворов электролитов используют очень узкие капилляры или пленки, позволяющие заметно увеличить отношение поверхности к объему образца.

Из сказанного видно, что метод ЭПР действительно обладает совершенно исключительными возможностями для обнаружения и исследования строения парамагнитных активных частиц типа свободных радикалов и комплексов, а также для установления электронного строения парамагнитных ионов в самых различных соединениях. При этом в отличие от всех других методов исследования ЭПР позволяет не только обнаружить, измерить концентрации, идентифицировать свободные радикалы и установить их структуру, но и дает возможность решить такие ранее не доступные прямому эксперименту вопросы, как вопрос о степени и характере делокализации неспаренного электрона по парамагнитной частице, о силе его взаимодействия с различными ядрами в молекуле и с другими неспаренными электронами системы.

# Список литературы

1. А.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г. Семенов. «Применение ЭПР в химии». Издательство Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск, 1962 г.
2. Ю.С.Ляликов, М.И.Булатов, В.И. Бодю, С.В.Крачун. Задачник по физико-химическим методам анализа. Издательство «Химия», Москва, 1972 г.
3. В.Ф. Барковский. «Физико-химические методы анализа». М., Высшая школа, 1972 г.
4. Ю.А.Пентин, Л.В. Вилков. Физические методы исследования в химии. М., Мир, 2003 г.
5. И.В.Кудряшов, Г.С.Каретников. Сборник примеров и задач по физической химии. М., Высшая школа, 1993 г.