

ESR, spinový hamiltonián a spektra

NMR k získávání důležitých informací o struktuře látky využívá gyromagnetických vlastností atomových jader. Podobně ESR (EPR) využívá k obdobným účelům gyromagnetických vlastností elektronů a zabývá se studiem látek obsahujících paramagnetické částice (molekuly, atomy a paramagnetická „centra“) s nenulovým elektronovým magnetickým momentem.

V EPR tedy studujeme látky, v jejichž elektronové struktuře existuje jeden či více elektronů s nevykompenzovaným spinovým magnetickým momentem (tzv. nepárových elektronů) a silně potlačeným orbitálním magnetickým momentem. Takovými látkami jsou například:

- Volné atomy s lichým počtem elektronů (N, H, ...).
- Atomy (ionty) tranzitivních prvků.
- Molekuly s lichým počtem elektronů (NO, ...)
- Molekuly se sudým počtem elektronů, ale s nevykompenzovanými spiny (O_2).
- Volné radikály – zejména v organických látkách (nenasyčené vazby, CH_3 , OH, ...).
- Barevná centra.
- Vodivostní elektrony (Pauliho paramagnetismus).

Spinový hamiltonián

Spinovým hamiltoniánem nazýváme tu část celkového hamiltoniánu studované soustavy, která obsahuje spinové proměnné. Při sestavování spinového hamiltoniánu je třeba dbát na to, aby obsahoval členy reprezentující všechny interakce ovlivňující tvar EPR spektra příslušného volného radikálu v daném prostředí. Obecně je třeba vzít v úvahu členy typu

$$\hat{H}_S = \mu_B g_{ij} \hat{S}_i \mathbf{B}_{0j}, \quad g_{ij} \text{ - tenzor g-faktoru} \quad (1)$$

reprezentující interakce elektronového magnetického momentu volného radikálu a magnetických momentů jader atomů, které jej vytvářejí, s vnějším magnetickým polem a členy typu

$$\hat{H}_S = A_{ik} \hat{I}_i \hat{S}_k, \quad S_k \dots \text{ operátor celkového spinu atomu, } A_{ik} \dots \text{ tenzor (magnetické) hyperjemné interakce} \quad (2)$$

reprezentující vzájemnou interakci elektronového a jaderných magnetických momentů. 4Len reprezentující jadernou kvadrupólovou interakci se obvykle v úvahu nebere, poněvadž je nenulový pouze pro jádra se spinem $I > 1$, kdy navíc ovlivňuje jen pouze přechody, které odpovídají současné změně orientace elektronového i jaderného magnetického momentu. Tyto přechody jsou v EPR zakázané a lze je pozorovat pouze ve zvláštních případech. Zcela obecně můžeme tedy spinový hamiltonián zapsat ve tvaru:

$$\hat{H}_S = \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{g} \hat{S} + \sum_i \hat{I}_i A_i \hat{S} - \sum_i g_i \mu_N \hat{I}_i \mathbf{B}_0, \quad (3)$$

kde \mathbf{B}_0 je vnější magnetické pole, \hat{S} je operátor elektronového spinu, \hat{I}_i jsou operátory jaderných spinů, g_i jaderné g-faktory, \mathbf{g} je tenzor g-faktoru volného radikálu, \mathbf{A}_i jsou tenzory hyperjemné interakce elektronového magnetického momentu s magnetickými momenty jader. Sčítá se přes všechna jádra s nenulovým jaderným magnetickým momentem.

První člen hamiltoniánu (3) se liší od spinového hamiltoniánu volného elektronu tím, že je v něm g-faktor volného elektronu nahrazen tenzorem g-faktoru \mathbf{g} . Jaká je příčina této skutečnosti, která významně ovlivňuje polohy a tvary EPR spekter volných radikálů? V molekulární struktuře volného radikálu je orientace orbitu obsazeného nepárovým elektronem pevně fixovaná chemickými vazbami. Orbitální magnetický moment nepárového elektronu ve volném radikálu v kondenzovaném prostředí proto nemůže ani vykonávat precesi kolem směru vnějšího magnetického pole, ani měnit vůči němu svou orientaci. V základním orbitálním stavu je tedy efektivní orbitální magnetický moment nepárového elektronu vždy nulový. Následkem toho je v prvním přiblížení g-faktor volného radikálu roven g-faktoru volného elektronu g_e .

V druhém přiblížení však nepatrné příměsi vyšších orbitálních stavů nepárového elektronu spolu se spin-orbitální interakcí vedou k výsledkům, ze kterých vyplývá, že g-faktor volného radikálu je obecně symetrickým tenzorem 2. řádu.

Tenzory hyperjemné interakce vystupující v druhém členu hamiltoniánu (3) jsou tenzory stejného typu. Velikostí složek obou tenzorů závisí i na volbě souřadného systému, ve kterém jsou vyjádřeny. Obecnou vlastností symetrických tenzorů 2. řádu je, že lze vždy nalézt jejich tzv. hlavní soustavu souřadnou, ve které jsou nenulové pouze diagonální prvky, nazývané hlavními hodnotami tenzoru, a že jejich stopa je invariantní vůči libovolným rotačním operacím. Hlavní hodnoty tenzoru hyperjemné interakce elektronového magnetického momentu s magnetickým momentem i-tého jádra se liší od hodnoty izotropní štěpící konstanty a_i o příspěvky dipolární hyperjemné interakce mezi oběma magnetickými momenty.

Poněvadž první dva členy spinového hamiltoniánu (3) popisují anizotropní interakce, budou jeho vlastní hodnoty, a tedy i polohy čar v EPR spektru obecně záviset na orientaci volného radikálu vůči vnějšímu magnetickému poli. Závislost příspěvku prvního členu (3) na orientaci volného radikálu vůči vnějšímu magnetickému poli je zřejmá. Anizotropie hyperjemné interakce, popsané druhým členem (3), je důsledkem orientační závislosti dipolární hyperjemné interakce. Poněvadž možné orientace elektronového i jaderných magnetických momentů jsou určeny orientací vnějšího magnetického pole, závisí velikost dipolární hyperjemné interakce na orientaci střední hodnoty polohového vektoru \mathbf{r} , a tedy na orientaci orbitu obsazeného nepárovým elektronem vůči vnějšímu magnetickému poli. V případech, kdy orientace volného radikálu podléhá rychlým a chaotickým změnám, jak je tomu např. v málo viskózních roztocích, dochází ke zprůměrování dipolární hyperjemné interakce. Vzhledem k tomu, že stopa tenzoru dipolární hyperjemné interakce je nulová, dipolární hyperjemná interakce vymizí. Podmínkou pro takové zprůměrování je, aby v čase kratším, než je převrácená hodnota rozdílu extrémních hodnot dipolárního hyperjemného štěpení vyjádřeného ve frekvenčních jednotkách, zaujal volný radikál všechny všechny možné orientace vůči vnějšímu magnetickému poli. Za těchto podmínek se hyperjemné interakce ve volném radikálu redukuje na Fermiho kontaktní interakce. Rychlými a chaotickými změnami orientace volného radikálu v málo viskózních rozpouštědlech je zprůměrován i příspěvek prvního členu spinového hamiltoniánu (3) na hodnotu charakterizovanou tzv. izotropním g-faktorem volného radikálu $g = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3$. Podmínkou pro takové zprůměrování opět je, aby změny orientace volného radikálu byly dostatečně rychlé a neuspořádané tak, aby v čase kratším, než je převrácená hodnota rozdílu příspěvků tohoto členu odpovídajících extrémním hodnotám diagonálních prvků tenzoru \mathbf{g} vyjádřeného ve frekvenčních jednotkách, zaujal volný radikál všechny možné orientace vůči vnějšímu magnetickému poli.

Z provedeného rozboru vyplývá, že volný radikál v roztoku o nízké viskozitě lze popsat izotropním spinovým hamiltoniánem

$$\hat{H}_S = g \mu_B \mathbf{B}_0 \hat{S} + \sum_i a_i \hat{I}_i \hat{S} - \sum_i g_i \mu_N \hat{I}_i \mathbf{B}_0. \quad (4)$$

Shrnutí, doplnění předchozího podle přednášky prof. Štěpánkové

Volný atom (iont) (Russel-Sundersovo schéma)

Uvažme postupně jednotlivé členy hamiltoniánu:

- Coulombické interakce, spin-spinové interakce uvnitř atomu
 - spin atomu – kvantové číslo S
 - orbitální moment atomu – kvantové číslo L
 - energie soustavy závisí na q, L, S
 - orbitální a spinová degenerace
- spin-orbitální interakce
 - celkový moment hybnosti – kvantové číslo J
 - energie soustavy závisí na q, L, S, J
 - Hundova pravidla – určují základní stav
- interakce s vnějším magnetickým polem

$$\hat{H}_{ZJ} = g_J \mu_B J_z B_{ext} \quad (4)$$

- 2J + 1 ekvidistantních hladin – Zeemanovský multiplet
- možno pozorovat EPR
- přechody s $\Delta J_z = \pm 1$ indukované střídavým magnetickým polem
- rezonanční podmínka: $\hbar \omega_0 = g_J \mu_B B_{ext}$
- hyperjemné interakce
 - interakce mezi magnetickými momenty elektronu (l, s) a jádra (I)

$$\hat{H}_{hf} = \frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \gamma_I \hbar^2 \hat{\mathbf{I}} \cdot \left[\frac{\mathbf{l}}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left(\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{n}\hat{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \hat{\mathbf{s}} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{\mathbf{s}} \delta(r) \right] \quad (5)$$

- každá hladina Zeemanovského multipletu se rozštěpí na 2I + 1 hladin => hyperjemná struktura EPR spektra
- jaderné členy
 - jaderný zeemanovský multiplet (jaderná dipólová interakce apod.)
 - jaderná kvadrupólová interakce – obecně slabší

Atom zabudovaný v látce – účinky krystalového pole

- působení sousedních atomů ... \hat{H}_{kr}
- záleží na relativní velikosti jednotlivých interakcí:
 - slabé, středně silné, silné krystalové pole
 - slabé – situace podobná volnému atomu (iontu)
 - často středně silné krystalové pole - „zamrzání“ orbitálního momentu, pouze malý vliv daný spin-orbitální interakcí
- efektivní spinový hamiltonián je možno vyjádřit pomocí spinového operátoru \hat{S}
 - elektronový zeemanovský člen $\hat{B}_{ext} \vec{g} \mu_B \hat{S}$
 - hyperjemná interakce $\hat{I} \vec{A} \hat{S}$
 - jaderný zeemanovský člen

Podobně pro molekuly volných radikálů:

$$\hat{H}_S = B_{ext} \vec{g} \hat{S} + \sum_k I^{(k)} \vec{A}^{(k)} \hat{S} - \sum_k \gamma_k \hbar I^{(k)} B_{ext} \quad (6)$$

Krystal:

- nehybná orientace vůči B_{ext}
- spektrum EPR závisí na orientaci hlavních os \vec{g} resp. \vec{A} tenzorů (tj. na orientaci molekuly) vůči směru vnějšího pole

Polykrystal:

- superpozice spekter pro různé orientace s relativní četností danou pravděpodobností dané orientace

Kapaliny, málo vazké roztoky, malé molekuly

- anizotropní interakce se středují při rychlých náhodných rotacích molekul – ve vztazích zůstává třetina stopy tenzorů
- pro hyperjemnou interakci – stopa je daná jen Fermiho kontaktní interakcí – závislost na elektronové hustotě na jádře

Příklad:

a) Signál atomu vodíku bude mít střed na $g = 2,0022$, bude rozštěpen na dublet 1:1 hyperjemnou interakcí s jádrem.

b) Signál metylového radikálu H_3C^* bude mít střed na $g = 2,00255$, bude rozštěpen na kvartet 1:3:3:1 hyperjemnou interakcí s třemi ekvidistantními vodíkovými jádry

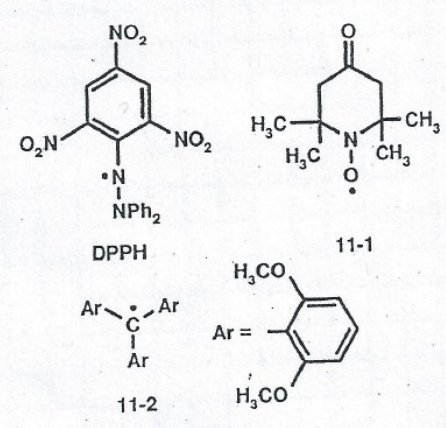
Experimentální technika:

- rezonátory, vlnová technika (frekvence EPR jsou vysoké (řádově GHz), proto pro jsou přenos signálu potřeba vlnovody, ...)
- EPR se měří kontinuálně

TABLE 11.1 Values for g Factors of Several Common Organic Radicals^a

Radical	g Factor
Hydrogen (atom)	2.0022
Vinyl	2.00220
Free electron	2.00232
Anthracene cation	2.00249
Allyl	2.00254
Methyl	2.00255
Perylene cation	2.002569
Ethyl	2.00260
Perylene anion	2.002657
Naphthalene anion	2.002743
Benzene anion	2.00276
DPPH ^b	2.00354
<i>p</i> -Benzoquinone anion	2.004665
Triphenylphosphine cation	2.00554
Alkylcarboxy	2.0058
Trichloromethyl	2.0091
Alkylperoxy	2.0155

^aData from refs. 1 and 2.
^b2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl.



The image shows three chemical structures. The first is DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), a central nitrogen atom bonded to a phenyl ring and a picryl ring (2,4,6-trinitrophenyl). The second is labeled 11-1 and is a cyclic radical with a carbonyl group and three methyl groups. The third is labeled 11-2 and is a carbon radical bonded to three aryl groups (Ar). The Ar group is defined as a 2,4,6-trimethoxyphenyl ring.

Literatura

[1] Poznámky z přednášky prof. Štěpánkové.

[2] V. Prosser a kol. : *Experimentální metody biofyziky* , ACADEMIA, Praha, 1989