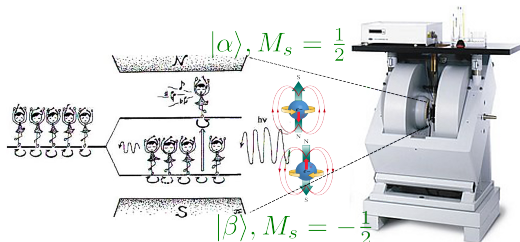


Základní principy a aplikace Elektronové Paramagnetické (Spinové) Rezonance; EPR (ESR) Rozdíly a podobnosti s Nukleární Magnetickou Rezonancí (NMR)

Ján Tarábek

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A BIOCHEMIE AV ČR v.v.i.
Skupina NMR a molekulové spektroskopie





IUPAC-Goldbook¹

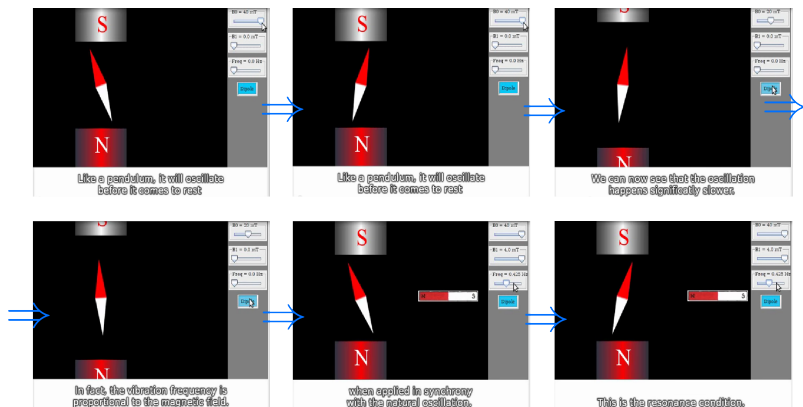
Elektronová paramagnetická rezonance je spektroskopická metoda, která se zabývá mikrovlnnými přechody mezi vlastními energetickými stavy nepárových elektronů se spinem a s orbitálním momentem hybnosti.

¹ <http://goldbook.iupac.org/E02005.html>

- 1 Základní pojmy a principy, vznik EPR
 - Magnetická rezonance
 - Koncepce spinu
 - Malá exkurze do historie EPR
- 2 Studované látky pomocí EPR (Aplikace)
- 3 Měření a vyhodnocování EPR spekter
 - Experimentální uspořádání
 - Parametry EPR spektra a jejich význam
- 4 Závěr (Shrnutí + Dodatky)

Magnetická rezonance “z pohledu” magnetek (Vibrace)

vynucená frekvence = vlastní frekvence



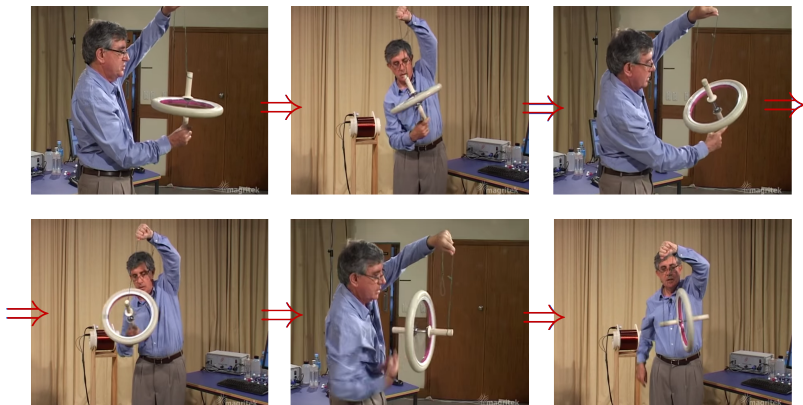
2 3

² <http://www.drmmr.dk/MR>

³ <https://www.youtube.com/watch?v=10rPCNVSA4o&list=PLD0B87CC7835DBEE9>

Gyroskop. rezonance "z pohledu" kola (Precese) analogie s elektrony a jádry

vy nucená frekvence = vlastní frekvence



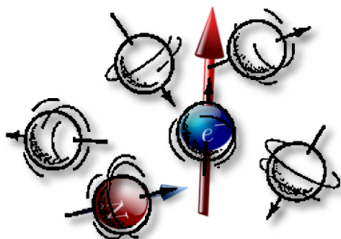
2 4

²<http://www.drcomr.dk/MR>

⁴<https://www.youtube.com/watch?v=7aRKAXD4dAg>

Představa spinu

Rotují elektrony a jádra kolem své vlastní osy?



Citát:

"Twinkle twinkle little Spin .
Are you single or are you twin?
Are you real or are you false?
How I crave your resonant
pulse." **John A. Weir⁵**

⁵J. A. Weil and J. R. Bolton: *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd Ed., Wiley & Sons 2007

Sternův-Gerlachův experiment

- **1922** Svazek paprsků stříbrných atomů, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, je po průchodu magnetickým polem štěpen na dvě linie (**Otto Stern & Walther Gerlach**)

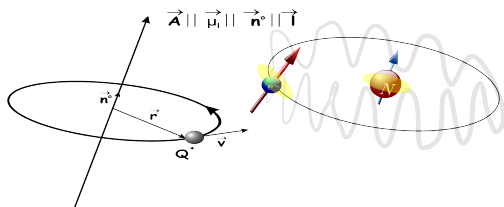


6

- **1924-1925** vysvětlení "S-G" experimentu pomocí vnitřního momentu elektronu, spinu (**Wolfgang Pauli & George Uhlenbeck & Samuel Goudsmit**)

⁶Budova centra pro experimentální fyziku/Univerzita ve Frankfurtu nad Mohanem

Orbitální a vnitřní moment hybnosti (spin) a jejich magnetický moment



$$\text{Orbitální: } \vec{\mu}_l = I\vec{A} = \frac{Q}{2m_Q}\vec{l} = \gamma_Q\vec{l} \quad (\text{I})$$

$$\text{Spinový: } \vec{\mu}_j = g_{e(N)}\frac{Q}{2m_Q}\vec{j} = \gamma_j\vec{j} = g_{e(N)}\gamma_Q\vec{j} \quad (\text{II})$$

γ_Q gyromagnetický poměr

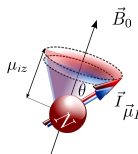
γ_j spinový gyromagnetický poměr

$j \equiv S$ nebo I spin elektronu nebo jádra

Energie magnetického spinového momentu při působení \vec{B}_0

$$\varepsilon = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos \theta = -\mu_{sz} B_0 \quad (\text{III})$$

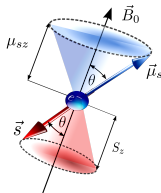
Proton



$$\varepsilon_{|\alpha\rangle}^p = -\frac{1}{2} g_p \mu_N B_0 \quad (\text{IV})$$

$$\varepsilon_{|\beta\rangle}^p = \frac{1}{2} g_p \mu_N B_0 \quad (\text{V})$$

Elektron



$$\varepsilon_{|\alpha\rangle}^e = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \quad (\text{VI})$$

$$\varepsilon_{|\beta\rangle}^e = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \quad (\text{VII})$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.050\,783\,24(13) \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

$$g_p = 5.585\,694\,713(46)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274\,009\,15(23) \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

$$g_e = 2.002\,319\,304\,366\,2(15)$$

Energetické přechody v NMR a EPR (podmínky měření spekter)

Proton (NMR)



Elektron (EPR)



$$\Delta\varepsilon_{NMR} = h\nu_{NMR} = g_p\mu_N B_{NMR} \quad (\text{VIII})$$

$$\Delta\varepsilon_{EPR} = h\nu_{EPR} = g_e\mu_B B_{EPR} \quad (\text{IX})$$

pro $\nu_{NMR} = 600 \text{ MHz}$
 $B_{NMR} = 14.0919 \text{ T}$
 $B_{NMR} = \text{konst.}$

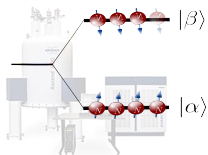
pro $\nu_{EPR} = 9.8 \text{ GHz}$
 $B_{EPR} = 0.3497 \text{ T}$
 $\nu_{EPR}(\text{CW}^*) = \text{konst.}$

* CW \equiv angl. "continuous wave"

Energetické přechody v NMR a EPR (populace spinů při $T = 298\text{ K}$)

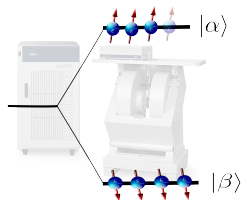
$$\frac{N_{\text{vys.}}}{N_{\text{niz.}}} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \quad (\text{X})$$

Proton (NMR)



$$\frac{N_{|\beta\rangle}}{N_{|\alpha\rangle}} = 0.999\ 90\% \quad (\text{XI})$$

Elektron (EPR)

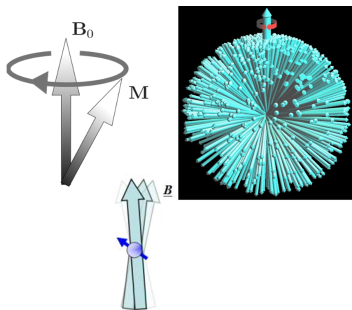


$$\frac{N_{|\alpha\rangle}}{N_{|\beta\rangle}} = 0.998\ 42\% \quad (\text{XII})$$

Představa spinu (Shrnutí)

Vnitřní moment hybnosti⁷

je kvantově-mechanická vlastnost elementárních částic, která nesouvisí s rotací částice kolem své vlastní osy, i když představa rotace může být nápomocná z didaktických důvodů. Tento koncept je "abstraktní".



- Účinkem vnějšího magnetického pole (\vec{B}_0) dochází k precesi spinů kolem směru pole (bez orientace)
- Fluktuační mikroskopických magnetických polí způsobuje výchylky spinových magnetických momentů s větší pravděpodobností do směru \vec{B}_0

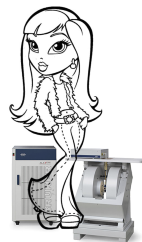
⁷<http://www.revisemri.com/questions/basicphysics/spin>

NMR a EPR jako “sestry”

NMR



EPR



“Datum narození” : 1938-1946

1944-1946

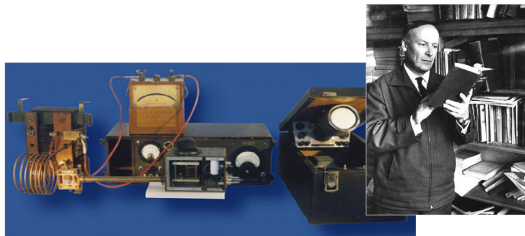
“Matka” : kvantová mechanika (+ radarová technika)

“Otcové” : Isidor Rabi, Edward Purcell, Henry Torrey, Robert Pound, Felix Bloch, William Hansen a Martin Packard

Jevgenij Zavojskij a Brebis Bleaney

Vznik EPR

1940-41 První pokusy: NMR tuhých látek \Rightarrow výsledky nebyly reprodukovatelné (**Jevgenij K. Zavojskij**) **1944** První EPR experimenty a spektra: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ **Jevgenij K. Zavojskij**, další rozvoj techniky: **Brebis Bleaney**

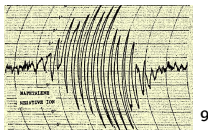


8

⁸<http://www.old.kpfu.ru/mlz>

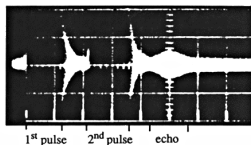
První hyperjemné štěpení EPR spekter a pulsní metody

- **1953** První hyperjemné štěpení EPR spekter organických radikálů: Wusterova modř, radikál aniont naftalenu (*Weissman, Townsend, Paul, Pake*)



9

- **1958** První pulsní EPR experiment (*Richard Blume*)



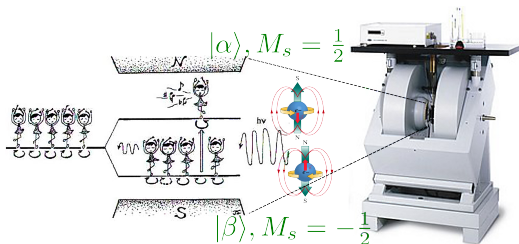
10

- **1987** První komerční FT EPR pulsní spektrometr (*Bruker*)

⁹ *J. Chem. Phys.* 21, 1953, 2227-2228

¹⁰ R. J. Blume; *Phys. Rev.* 1958, 109, 1867-1873

Definice EPR spektroskopie

IUPAC-Goldbook¹

Elektronová paramagnetická rezonance je spektroskopická metoda, která se zabývá mikrovlnnými přechody mezi vlastními energetickými stavy **nepárových elektronů** se spinem a s orbitálním momentem hybnosti.

Většina stabilních molekul má e^- se spárovanými spiny



Proto EPR **nemá tak široké použití** jako NMR

²<http://goldbook.iupac.org/E02005.html>

Oblasti použití

Chemie

- Redoxní procesy (elektrochemie)
- Kinetika radikálových reakcí (polymerace)
- Biradikály a Diradikály (triplety)
- Koordinační chemie
- Fotochemie
- Katalýza

Elektronová paramagnetická rezonance



- Vlastnosti polymerů
- Trvanlivost potravin
- Degradace polymerů a barev
- Defekty v diamantech, polovodičích a sklu

Průmysl a materiály

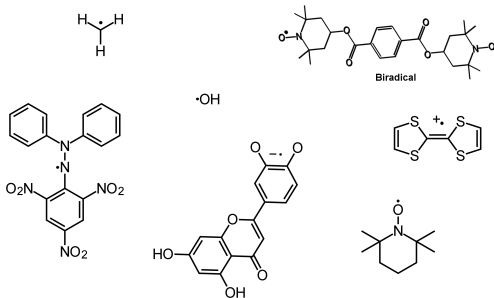
Fyzika

- Měření magnetické susceptibility
- Studium vodivostních elektronů
 - Ionty přechodných kovů
 - Defekty v krystalech

- "Spin trapping"
 - Antioxidanty
- Struktura proteinů/metaloproteinů
 - Spinové značky a spinové sondy
- Radiační poškození biologických vzorků

Biologie

Radikály

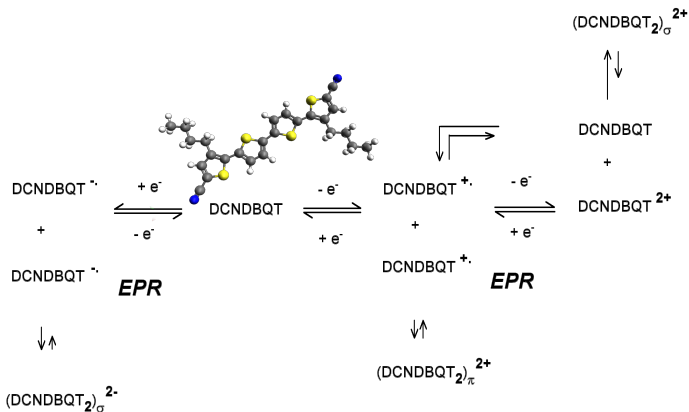
IUPAC-Goldbook¹¹

Radikály jsou molekulární entity, které mají nepárový elektron. Ten je v chemickém vzorci symbolizován tečkou na atomu (atomech) s největší pravděpodobností jeho výskytu.

Paramagnetické ionty kovů nejsou běžně považovány za radikály .

¹¹ <http://goldbook.iupac.org/R05066.html>

Oxidačně-redukční (redoxní) mechanismy



12

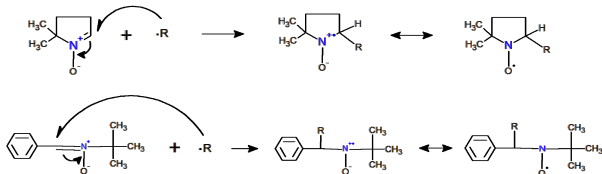
¹²Haubner K., Tarábek, J., et al. *J. Phys. Chem. A* 114, 2010, 11545-11551

Přechodné radikály a spinové lapače (angl. "Spin Traps")

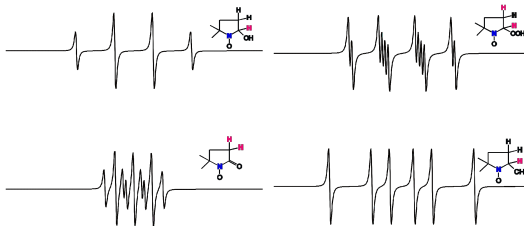
angl. 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)

& N-tert-Butyl- α -phenylnitrone (PBN)

Mechanism

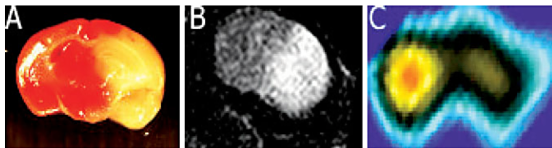


EPR Detection of adducts



Zobrazování pomocí EPR: "EPR Imaging"

Obnovení průtoku krve po ischemii (nedokrvení) mozku¹⁴



A: Histology

B: MRI

C: EPR Imaging

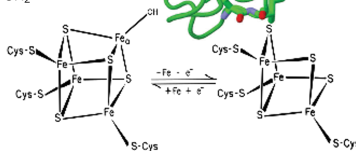
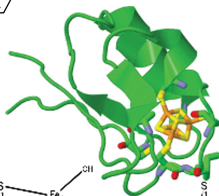
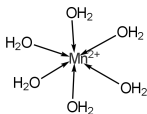
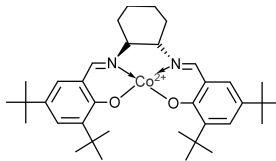
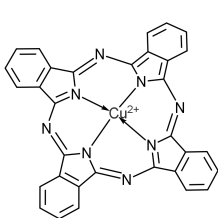
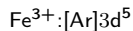
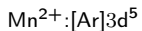
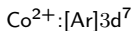
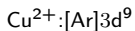


13

¹³ Bruker Corporation

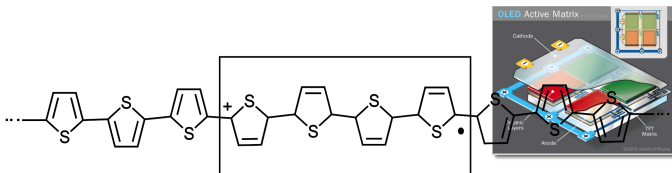
¹⁴ Liu, S., Timmins, G. S., et al. *NMR Biomed* 17, 2004, 327-334

Komplexy přechodných kovů

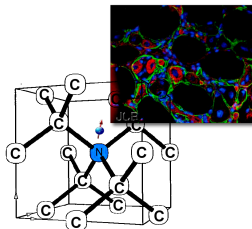


"Poruchy" v uspořádané struktuře tuhých látek

Polaron v organických polovodičích



N^0 centra v nanodiamantech



Úkoly EPR spektroskopie:

- Zjištění přítomnosti látek (center) s nepárovým e^-
- Určení struktury látek (center) s nepárovým e^-
- Zjištění množství (koncentrace) látek (center) s nepárovým e^-

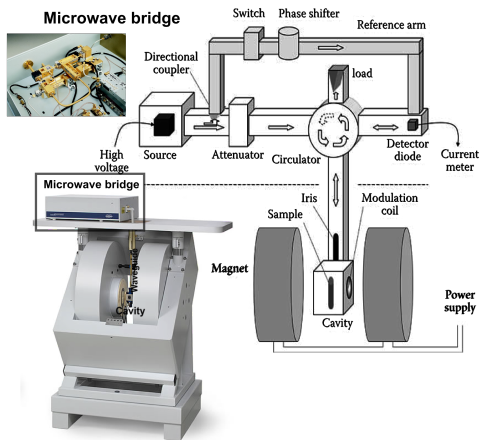
Měření ve skupenstvích:

- plynném
- kapalném
- tuhém

CW EPR spektrometr



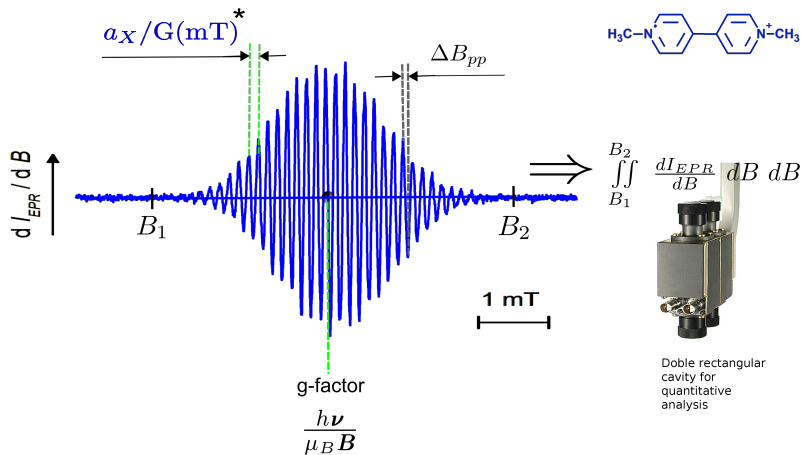
CW EPR spektrometr (Detailní pohled)



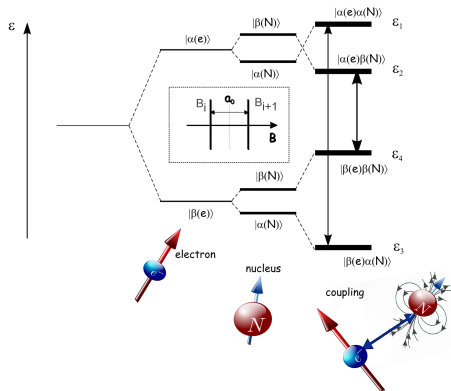
Signal (EPR Spectrum)



EPR spektrum



*1 mT = 10 G

EPR spektrum \Rightarrow Hyperjemné štěpení/interakce s jádrem $I = 1/2$ 

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = g\mu_B B + \frac{1}{2}A_N \quad (\text{XIII})$$

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_4 = g\mu_B B - \frac{1}{2}A_N \quad (\text{XIV})$$

$$B_{i+1} = B + \frac{1}{2}a_N \quad (\text{XV})$$

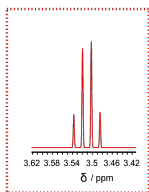
$$B_i = B - \frac{1}{2}a_N \quad (\text{XVI})$$

$$g\mu_B(B_{i+1} - B_i) = g\mu_B a_N^* \quad (\text{štěpná konstanta}) = A_N^* \quad (\text{interakční konstanta}) \quad (\text{XVII})$$

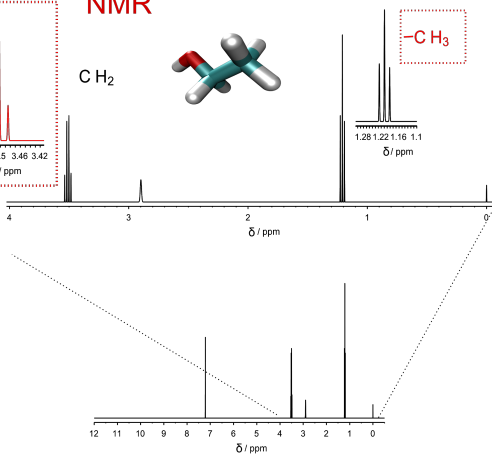
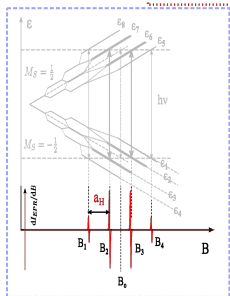
$$* a_N / \text{G(mT)} \quad A_N / \text{MHz(cm}^{-1}\text{)}$$

EPR spektrum: Hyperjemné štěpení od tří jader s $I = 1/2$ ($\cdot\text{CH}_3$ / $-\text{CH}_3$)

EPR

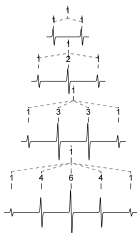
 $\cdot\text{CH}_3$ 

NMR

 CH_2  $-\text{CH}_3$ 1.28 1.22 1.16 1.1
 δ / ppm

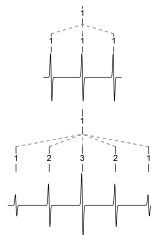
EPR spektrum: hyperjemné štěpení od N jader (multiplicita a intenzita)
$$I = \frac{1}{2}$$

N = 0:				1			
1:			1		1		
2:		1		2		1	
3:	1		3		3		1
4:	1	4		6		4	1



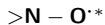
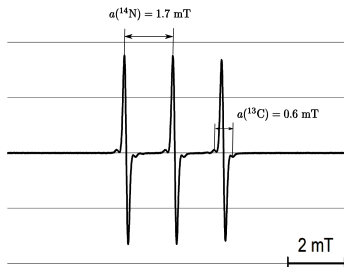
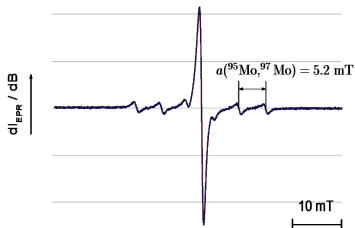
$$I = 1$$

N = 0:				1			
1:		1		1		1	
2:	1		2		3		2
3:	1	2		3		2	1



počet linií (N_L) = $2NI_N + 1$; pro k -skupin:
$$N_L = \prod_{i=1}^k (2N_i I_{Ni} + 1) \quad (\text{XVIII})$$

Efekt izotopů v EPR spektroskopii ("satelity" ve spektru)

výskyt (^{14}N) = 99.60 %výskyt (^{13}C) = 1.07 %výskyt (^{95}Mo) = 15.92 %výskyt (^{97}Mo) = 9.95 %

* 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO)

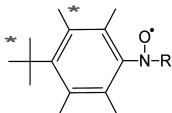
Běžně studovaná jádra v EPR spektroskopii

	I	g_N	výskyt / %
^1H	1/2	5.58569468	99.9885 *
^2H	1	0.857438228	0.0115
^{33}S	3/2	0.429214	0.75
^{13}C	1/2	1.404824	1.07
^{14}N	1	0.40376100	99.636 *
^{15}N	1/2	-0.56637768	0.364
^{17}O	5/2	-0.757516	0.038
^{19}F	1/2	5.253736	100

	I	g_N	výskyt / %
^{35}Cl	3/2	0.5479162	75.76
^{37}Cl	3/2	0.4560824	24.24
^{53}Cr	3/2	-0.31636	9.501
^{55}Mn	5/2	1.38748716	100
^{57}Fe	1/2	0.18124600	2.119
^{59}Co	7/2	1.322	100
^{63}Cu	3/2	1.484897	69.15
^{65}Cu	3/2	1.5877	30.85

* Řešení EPR spekter-cvičení

Řešení EPR spekter-cvičení



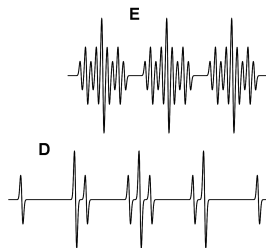
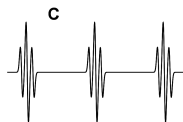
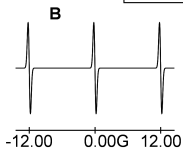
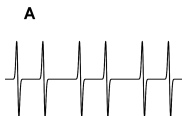
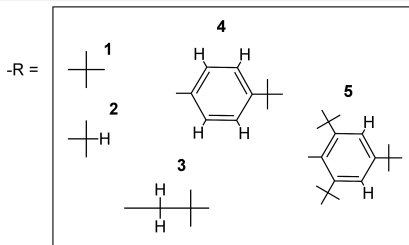
$$a_N (-NO-) = 12 \text{ G}$$

$$a_H (-CH-) = 5 \text{ G}$$

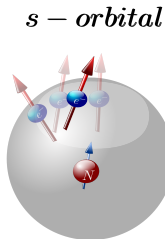
$$a_H (-CH_2-) = 10 \text{ G}$$

$$a_H^o (=CH-) = 3 \text{ G}$$

$$a_H^m (=CH-) = 1 \text{ G}$$



* Uvažujeme, že štěpení od *t*-butylu a $-CH_3$ je zanedbatelně malé

Význam konstanty hyperjemného štěpení/interakce (a/A)Fermiho kontaktní (FC)¹⁵ a dipolární interakce** a spinová hustota

$$\varepsilon_{Iso}^{FC} = -\frac{2}{3}\mu_o |\Psi(0)|^2 \vec{\mu}_S \vec{\mu}_I \quad (\text{XIX})$$

$$\varepsilon_{Iso}^{FC} = \frac{1}{\hbar^2} A_{Iso} S_z I_z$$

$$A_{Iso}(a_{Iso}) \propto |\Psi(0)|^2$$

Obecně (i pro tuhé látky):

$$\varepsilon_{Total} = \varepsilon_{Iso}^{FC} + \varepsilon_{Dipol} \quad (\text{XX})$$

$$\mathbf{A}_{Total} = A_{Iso} \mathbf{1} + \mathbf{T}^{**} \quad (\text{XXI})$$

Spinová hustota:

$$|\Psi(0)|^2 \Rightarrow \rho_S^{\alpha-\beta}(0) = \rho^{|\alpha\rangle, \uparrow}(0) - \rho^{|\beta\rangle, \downarrow}(0)$$

$$\rho^{|\alpha\rangle, \uparrow} = N_{|\alpha\rangle} / V$$

$$\rho^{|\beta\rangle, \downarrow} = N_{|\beta\rangle} / V$$

(XXII)

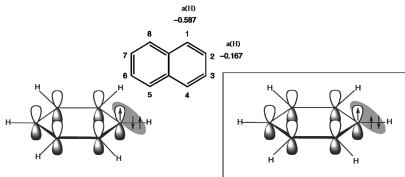
¹⁵Fermi, E., Z. Phys. 1930, 60, 320-333** Maticové vyjádření konstanty hyperjemné interakce (\mathbf{T} je orientační matice e & N interakce)

Význam konstanty hyperjemného štěpení/interakce (a/A)

Polarizace a Hyperkonjugace: Interakce nepárového e^- a 1H

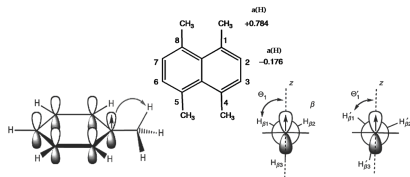
Spinová Polarizace: $A_{N,Iso}(a_{N,Iso}) < 0$

$$A_{H,Iso}(\alpha \text{ pos.}) = Q_H^{C-H} \rho_C^{2p_z}(\text{pop.})$$



Hyperkonjugace: $A_{N,Iso}(a_{N,Iso}) > 0$

$$A_{H,Iso}(\beta \text{ pos.}) = (K_1 + K_2 \cos^2 \theta_1) \rho_C^{2p_z}(\text{pop.})$$



$$A_{H,Iso}^{FC} \propto [\rho_{SOMO}(\mathbf{r}_H) + \rho_{SP/HP}(\mathbf{r}_H)]$$

(XXIII)

SOMO \equiv "Single Occupied Molecular Orbital"

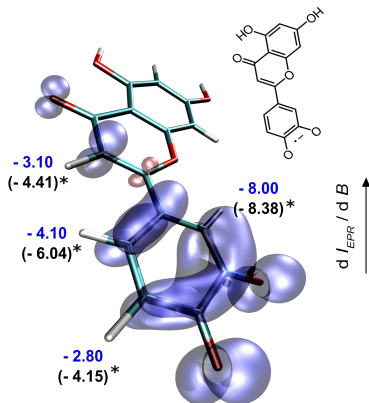
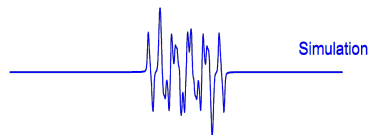
SP/HP \equiv "Spin-polarization / Hyperconjugation"

$\rho_C^{2p_z}(\text{pop.}) \equiv$ populace nepárového e^-

Molekulový prostor je rozdělen do atomových "oblastí", integrace spinové hustoty přes uvedené "oblasti" dává populaci nepárového e^- kolem daného jádra.

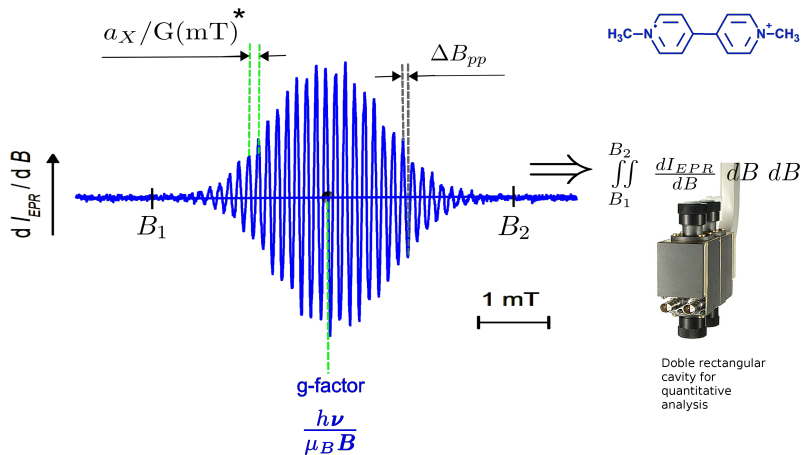
Význam konstanty hyperjemného štěpení/interakce-simulace EPR spekter

Radikál aniont luteolínu


 dI_{EPR} / dB
 $g = 2.00495 (2.00543)^*$


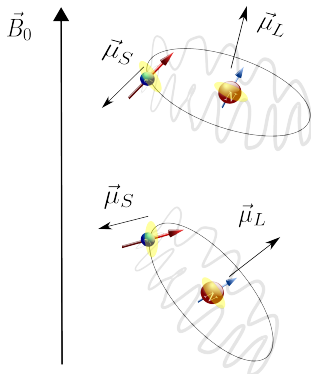
* UB3LYP/EPR-II // UB3LYP/6-31+G(d) // (C-PCM, H₂O)

EPR spektrum



*1 mT = 10 G

EPR spektrum: g-faktor a spin-orbitální interakce



$$\varepsilon = (\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \vec{B}_0 + \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (\text{XXIV})$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{\hbar} \mu_B \vec{B}_0 (\vec{L} + g_e \vec{S}) + \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (\text{XXV})$$

↓ kvantová mechanika:

$$\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \mu_B \sum_{i,j} B_{0i} g_{ij} S_j \quad i, j = x, y, z$$

$$\Delta \varepsilon = g_{eff} \mu_B B_0$$

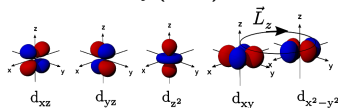
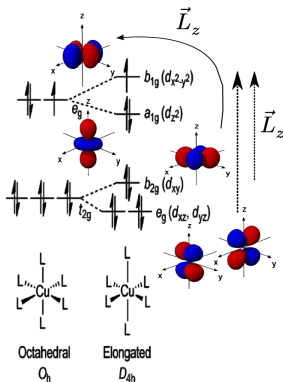
(XXVI)

$\lambda \Rightarrow$ spin-orbitální konstanta:

$$g_{eff} \neq g_e = 2.0023193043662(15)$$

EPR spektrum: g-faktor a spin-orbitální interakce

Zjednodušené vysvětlení pomocí teorie krystalového pole

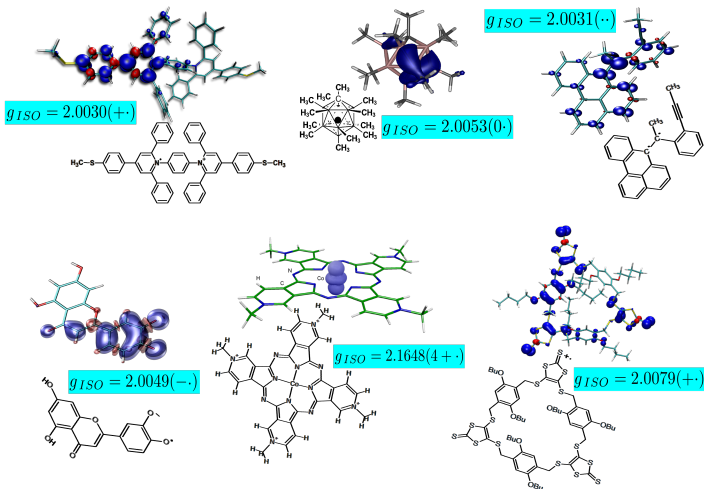
Degenerované d-orbitály (Cu^{2+}):Nedegenerované d-orbitály (Cu^{2+}) v krystalovém poli ligandů:g-faktor je obecně směrově závislý
příklad ve směru z :

$$g_{zz} = g_e - \frac{8\lambda^*(\text{Cu})}{\varepsilon_{d_{x^2-y^2}} - \varepsilon_{d_{xy}}} \quad (\text{XXVII})$$

* $\lambda < 0$ pro Cu, Co, Fe* $\lambda > 0$ pro Ti, Cr, V

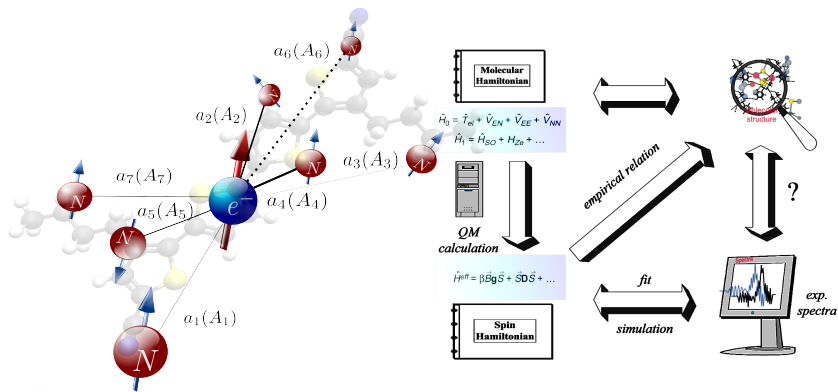
EPR spektrum: g-faktor¹⁶ a spin-orbitální interakce

Příklady



$$^{16} g_{ISO} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

Komplexní analýza EPR spekter



17

Shrnutí

Analogie mezi NMR a EPR

- 1 EPR & NMR jsou založeny na stejném principu (přechody mezi vlastními spinovými stavy)

	EPR	⇔	NMR
Hlavní objekt:	nepárový elektron(y)	⇔	jádro (jádra)
Experiment:	mikrovlnné frekvence	⇔	rádiové frekvence
	$\nu_{EPR} = \text{konst. (CW)}$	⇔	$B_{NMR} = \text{konst. (pulsní)}$

- 2 Analogie mezi parametry EPR & NMR spekter:

	EPR	⇔	NMR
Štěpení (interakce):	$a_X(A_X)/mT (MHz)$ (e-Nu)	⇔	J_{XY}/Hz (Nu-Nu)
Poloha spektra:		⇔	g-faktor (g)
Intenzita:	dvojný integrál (CW)	⇔	integrál (pulsní)
Šířka spektrální linie:	$\Delta B_{pp}/mT$ (CW)	⇔	$\Delta\nu_{1/2}/Hz$ (pulsní)

- Dodatky

Vnitřní moment hybnosti (Spin)

Základní vztahy

$$|S, M_S\rangle$$

$$|\alpha\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\hat{S}_x |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle$$

$$\hat{S}_y |\alpha\rangle = i \frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle$$

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle$$

$$\hat{S}^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle$$

$$|\beta\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\hat{S}_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle$$

$$\hat{S}_y |\beta\rangle = -i \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle$$

$$\hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle$$

$$\hat{S}^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle$$

Vnitřní moment hybnosti (Spin)

Základní vztahy

$$\vec{\mu}_I = g_N \frac{e}{2m_p} \vec{I}$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

$$\vec{\mu}_I = \frac{1}{\hbar} g_N \mu_N \vec{I}$$

$$\mu_{iz} = \frac{1}{\hbar} g_N \mu_N I_z$$

$$\hat{H}_I \equiv -B_0 \hat{\mu}_{iz}$$

$$\vec{\mu}_S I = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{1}{\hbar} g_e \mu_B \vec{S}$$

$$\mu_{sz} = -\frac{1}{\hbar} g_e \mu_B S_z$$

$$\hat{H}_S \equiv -B_0 \hat{\mu}_{sz}$$

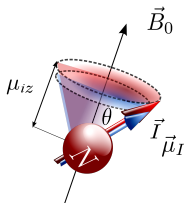
pro elektron ($\hat{S}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle$):

$$\varepsilon_{|\alpha\rangle} = \langle\alpha|\hat{H}_S|\alpha\rangle = -B_0\langle\alpha|\hat{\mu}_{sz}|\alpha\rangle$$

$$\varepsilon_{|\alpha\rangle} = \langle\alpha|\hat{H}_S|\alpha\rangle = -B_0 \left(-\frac{1\hbar}{2\hbar} g_e \mu_B \right) = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0$$

Spinový moment hybnosti a jeho magnetický moment

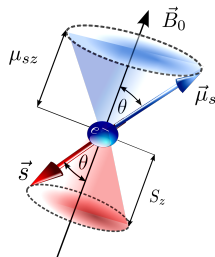
Proton



$$\vec{\mu}_I = \frac{1}{\hbar} g_p \mu_N \vec{I}$$

$$\mu_{iz} = \frac{1}{\hbar} g_p \mu_N I_z$$

Elektron

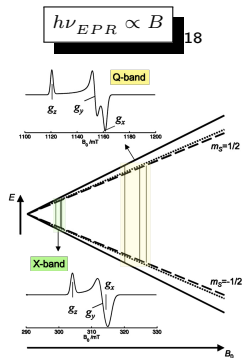


$$\vec{\mu}_S = -\frac{1}{\hbar} g_e \mu_B \vec{S}$$

$$\mu_{sz} = -\frac{1}{\hbar} g_e \mu_B S_z$$

Energetické přechody v multifrekvenční EPR

Mikrovlnné komponenty se dají použít jen pro **úzký rozsah** $\nu_{EPR} \Rightarrow h\nu_{EPR} = konst.$
 & mění se B_{EPR}



Multifrekvenční EPR:

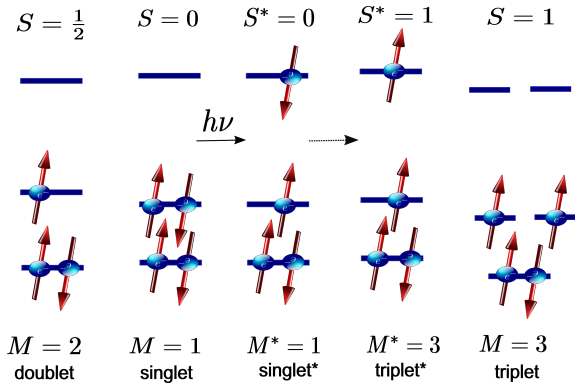
Podmínky / Rozsah	L	S	X	Q	W	J
ν / GHz	1	3	10	35	90	270
λ / mm	300	100	30	8.60	3.30	1.11
B / T ($g = 2$)	0.04	0.11	0.36	1.25	3.22	9.64

¹⁸Van Doorslaer, S.; Carreti, I. et al. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 2116-2130

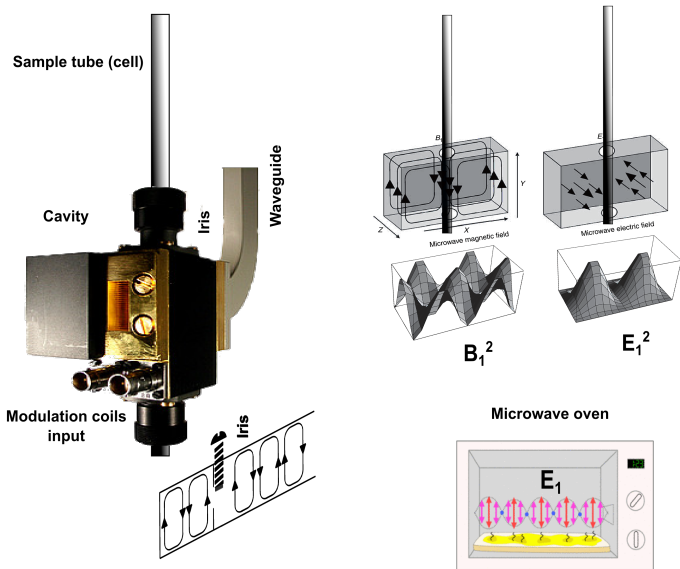
Multiplicita elektronových stavů

Schématické znázornění základních a excitovaných* stavů

Multiplicita: $M = 2S + 1$ $S = \sum_i s_i$



Dutina (sonda) EPR spektrometru



Kvantitativní CW EPR

DI≡dvojný integrál

$$DI_{EPR} = \text{const.}_{ref.} (Gt_C N_{scan}) \left[\frac{P^{1/2} B_m Q n_B S(S+1) N_{spin}}{f(B_1, B_m)} \right]$$

$\text{const.}_{ref.}$ kalibrační konstanta (závislá na spektrometru)

G zesílení

t_C/s "conversion time" (integrační čas)

N_{scan} počet skenů ("sweep-ů")

P/W výkon zdroje záření

B_m/G modulační amplituda

Q faktor "kvality" sondy

n_B Boltzmannův faktor (závislý na teplotě)

S celkové spinové kvant. číslo

N_{spin} počet nepárových e^-

$f(B_1, B_m)$ 3D distribuce B_1 and B_m v místě vzorku

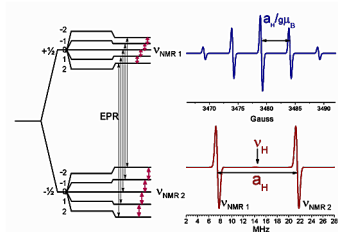
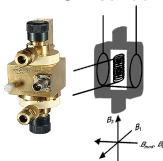
Dvojitá pravouhlá sonda



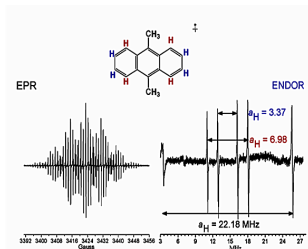
Interakční konstanta

Základní princip "Electron Nuclear Double Resonance" (ENDOR) Spektroskopie

ENDOR sonda



19



19

¹⁹ <http://www.cardiff.ac.uk/chemistry/epr/enhancement.html>

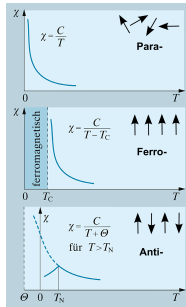
Kvantitativní CW EPR

Identifikace magnetických materiálů

Magnetická susceptibilita $\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$ kde $\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M})$ a $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i$

Diamagnetismus	$\chi_{dia}(10^{-6}) < 0$	$\chi_{dia} \neq \chi_{dia}(T)$
Paramagnetismus	$\chi_{para}(10^{-6}) > 0$	$\chi_{para} = \chi_{para}(T)$
Magnet. interakce	$\chi_{int} (\geq 10^4; \leq 10^{-2}) > 0$	$\chi_{int} = \chi_{int}(T)$

$$\chi_{para} = N_V \frac{\mu_o g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \frac{1}{T}$$



20

²⁰D. Meschede; Gerthsen Physik 2006, 23. Auflage, S. 398

Základní rozdíly mezi CW a pulsní EPR

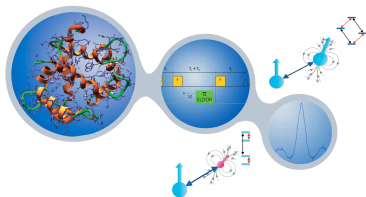
typické pro X-“band”

	Realizace	T/K	$t_p(\frac{\pi}{2})/ns$	Excit. šířka/MHz (mT)	P/mW	$\nu(B_m)/kHz$
Pulsní	$B = const.$ $\nu \neq const.$	$\ll 293$	10 – 16	$10^2(3)$	$\geq 10^6$	–
CW	$B \neq const.$ $\nu = const.$	293	–	$1.67 \cdot 10^4(500)$	2 – 20	100

Pulsní EPR nedokáže úplně nahradit CW



CW & pulsní EPR jsou komplementární metody



ESEEM, 2D spectroscopy, Pulse-ENDOR, Pulse-ELDOR (DEER),

Transient EPR and Multi-frequency EPR in Life science, Material science

21