



Электрондық парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісі

Орындаған: Таушан Б.А.

Жалпы түсінік

- **Электрондық парамагниттік резонансты (ЭПР. ESR) Е.К.Завойский 1944 жылы ашқан.** Бұл тұрақты магниттік моментке ие болатын, құрамында бөлшектері (атомдары, молекулалары, иондары) бар жүйенің өзіне электромагниттік өріс энергиясын резонансты сіңіру құбылысы. Мұндайда кеңістікте әр түрлі бағыттағы магниттік моментімен байланысқан энергетикалық деңгейлері арасында энергияның сіңірілуі индукцияланады.



Сол жақ суретте Завойский Евгений Константинович, совет физик-экспериментаторы.

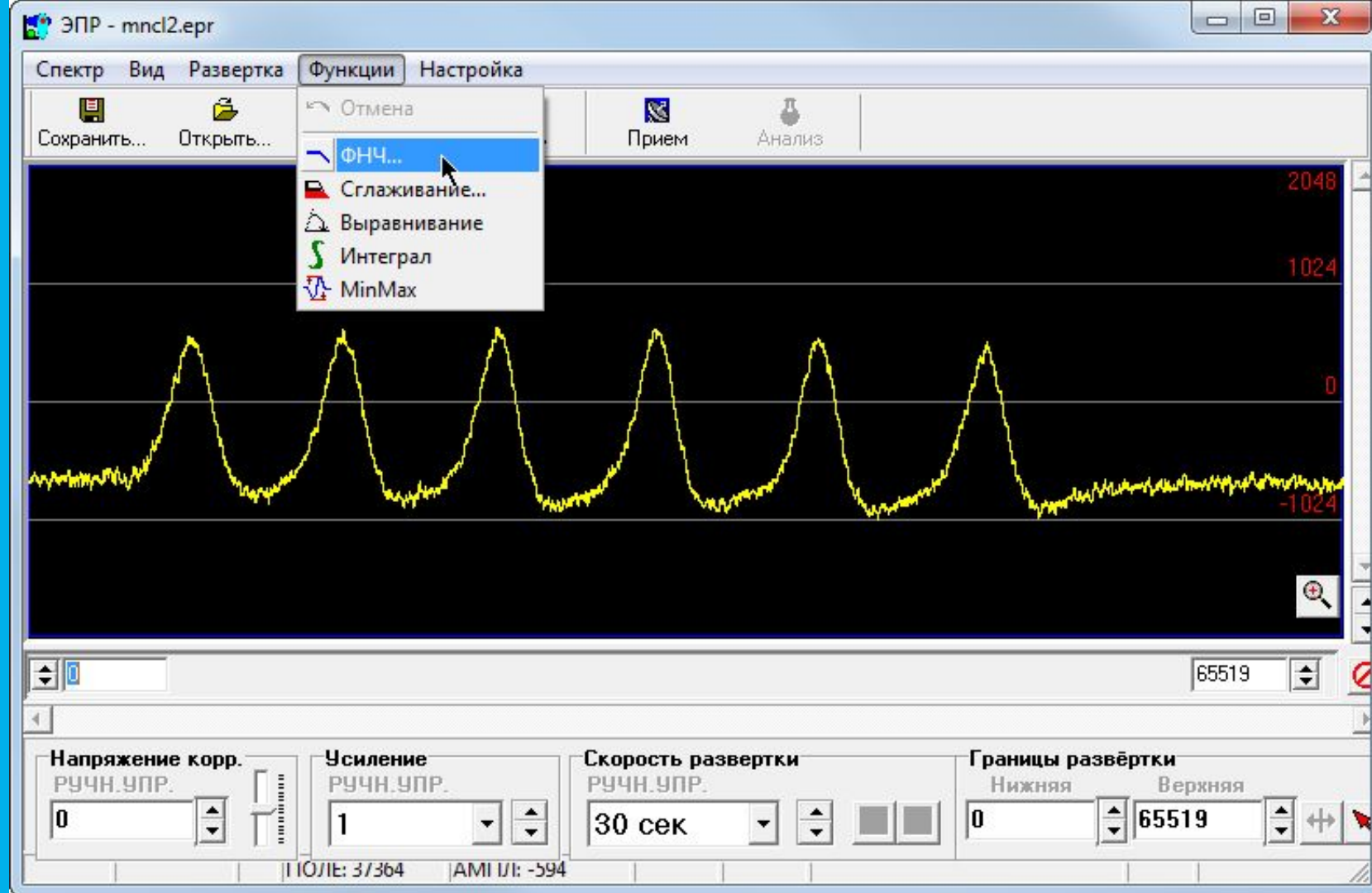
Үстіңгі суретте электронды парамагнитті резонанс анализаторы ЭПР «АХМ-09»



Тұрақты магниттік өріс жоқ кезде магниттік моменттер еркін бағыттталып, жүйенің күйі энергия бойынша төмендейді, ал моменттер қосындысы нөлге тең. Магниттік өрісті берген кезде жүйедегі төмендеу алынады, өріс бағытындағы магниттік моменттік проекциясы квантталу ережесіне сәйкес белгілі мәндерге ие болады, деңгей энергиясы (E_0) ыдырайды. Ондағы туындайтын деңгейшелердің арақашықтығы өрістің кернеулігіне тәуелді болады:

$$E_1 - E_2 = \Delta E = g \mu_B H$$

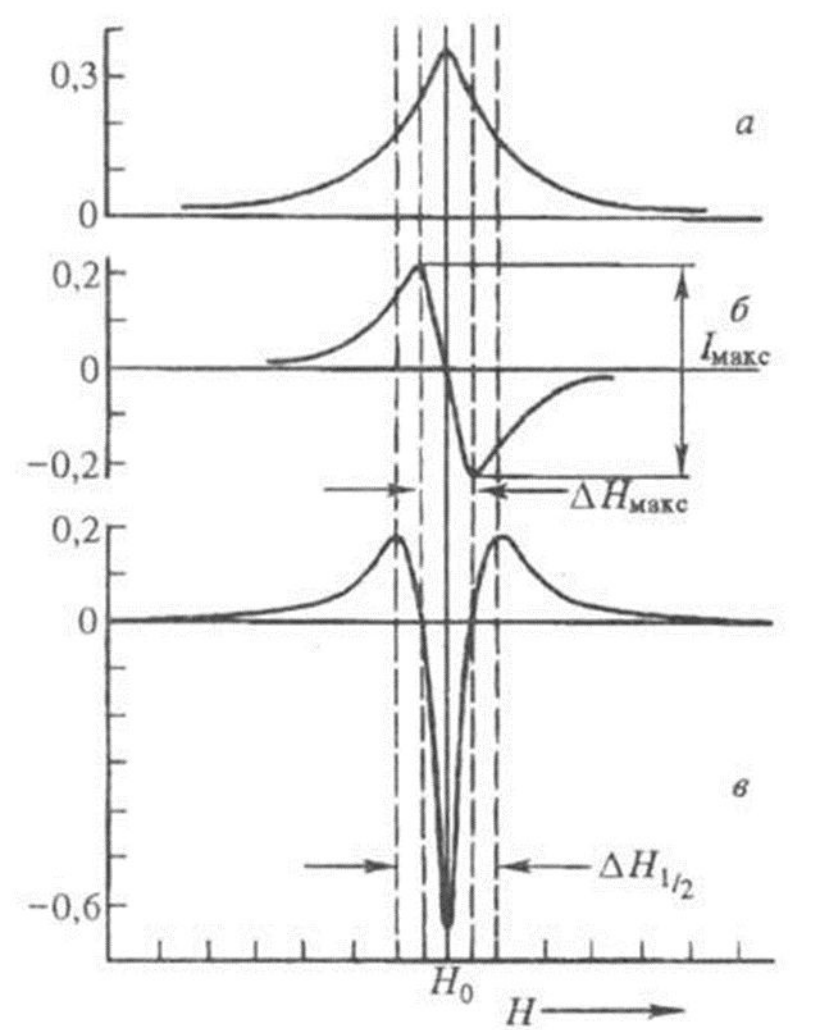
мұндағы g - спектроскопиялық ыдырау факторы. μ - Бор магнитоны. H - өрістің кернеулігі.



Өлшеулер нәтижелері ЭПР спектрі графигі ретінде алынады. Программада спектрлерді жинақтау, орташалау, сақтау және печатьға жіберу функциялары қарастырылған.

Электрондардың денгейшелер бойынша таралуы Больцман заңына бағынады, ондағы денгейшелердің толықтырылуы келесі өрнек арқылы анықталады:

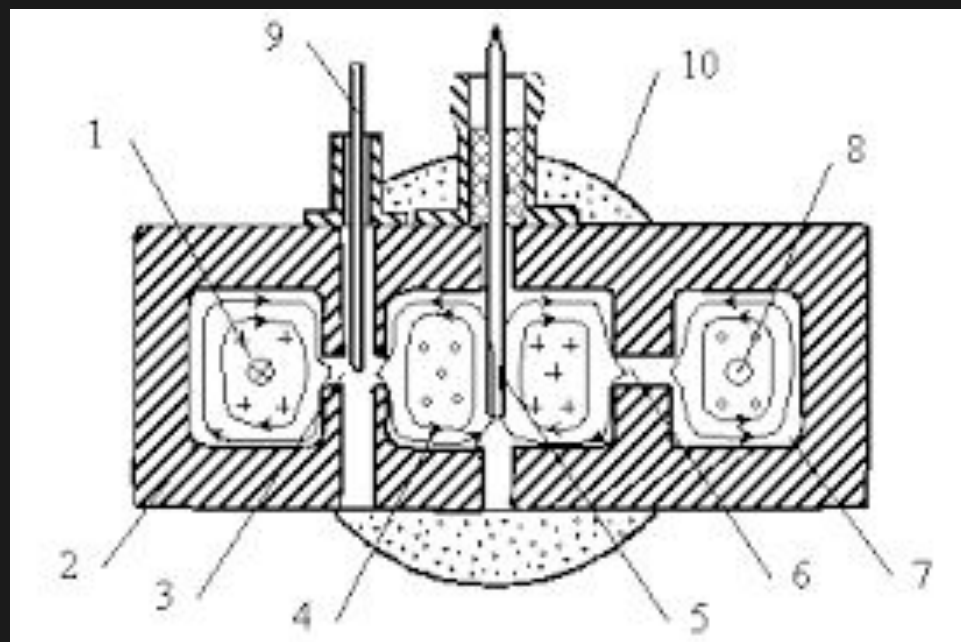
$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \frac{-\Delta E}{kT}$$



- а- ЭПР жұту қисығы
- б- жұтылудың бірінші туындысы
- в- жұтылудың екінші туындысы
- $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ - жұту қисығының жартылай биіктігіндегі сызық қалыңдығы
- H_{max} -максималды көлбеу нүктелер арасындағы сызық ұалыңдығы

Алайда энергияның сіңірілуін үздіксіз байқау үшін резонанстың шарты жеткіліксіз, өйткені электромагниттік сәуле шығарулар әрекеттескен кезде деңгейшелер орналасуының теңелуі өтеді. Электрондық деңгейшелердің орналасуында Больцмандық таралуды ұстап тұру үшін релаксациялық процесс қажет. Электрондардың қоздырылған күйден негізгі күйге релаксациялық ауысуы қоршаған ортамен энергия алмасқанда жүзеге асады. Деңгейшелер арасындағы торлар электрондармен индукцияланған кезде алмасу жүреді (спин-торлы релаксация). Энергияның артығы электрондар арасында қайта таратылады (спин-спинді релаксация). Электромагниттік сәуле шығару әсер еткеннен кейін жүйенің негізгі күйге қайту жылдамдығының сандық өлшемі - спинторлы T және спинспинді релаксация T2 уақыты. Сонымен ЭПР спектрі дегеніміз, спиндік жүйенің электромагниттік энергияны сіңіруін тіркейтін, орнықты да тұрақты қондырғы.

ЭПР спектрінің негізгі параметрлері интенсивтік, резонанстық сызықтың пішіні мен ені, g-фактор, жұқа және асқын жұқа құрылым болып саналады. Іс жүзінде сіңіру қисығының бірінші туындысы - жиі, ал екіншісі сиректеу тіркеледі. Бұл қисықтар алынатын мәліметті айқындап, сезімталдылықты арттыруға мүмкіндік береді.



Спектрометрдің СВЧ-тракт қондырғысы

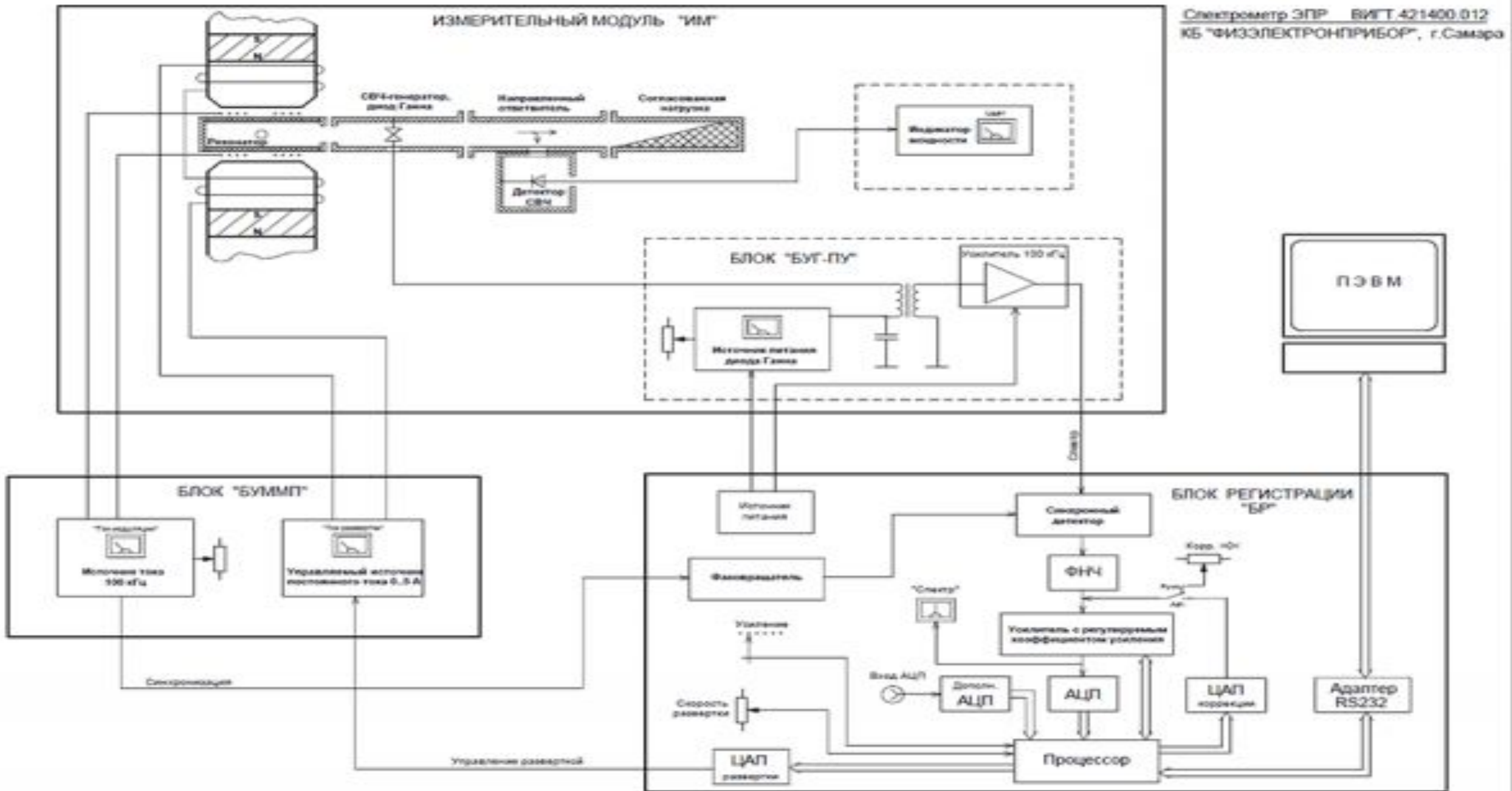


Медициналық ЭПР томографы

Нәзік құрылым

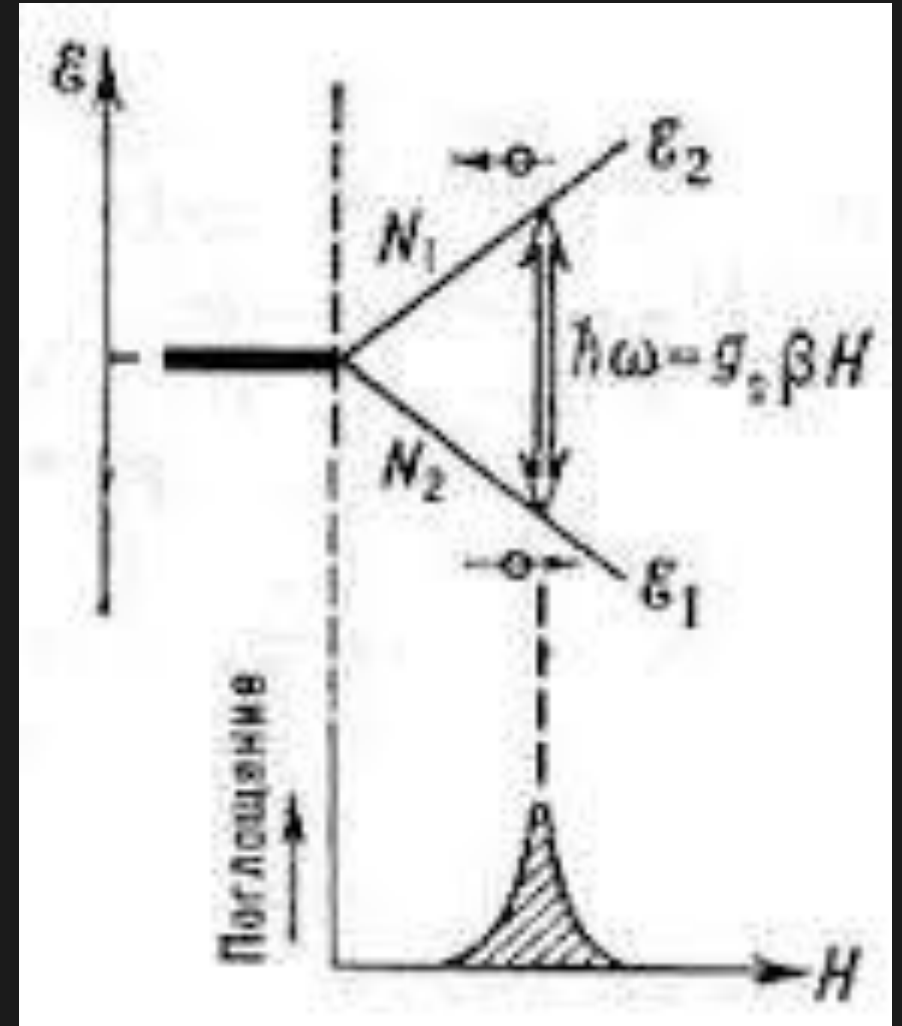
- Құрамында бірден көп жұптасқан электронны ($S > 1/2$) бар парамагниттік иондардың ЭПР спектрінде туындайды. Мысалы, $S = 3/2$ бар ионға тұрақты магнит өрісін бергенде $(2S + 1)$ деңгейше түзіледі, онда бос иондардың ара қашықтығы бірдей, квантты сіңіргенде бір резонансты сүйірше байқалады. Иондық кристалда ондағы кристалдық өрістің бірдей болмауынан спиндік жүйедегі жарғы деңгейшелер аралықтары әр түрлі болады. Нәтижесінде электромагниттік сәуле шығаруды сіңіру өрістің әр түрлі мәнінде жүреді. Бұл ЭПР спектрінде үш резонанстық сызықтың пайда болуына келтіреді.

Спектрометрдің функционалды схемасы



Аса нәзік құрылым

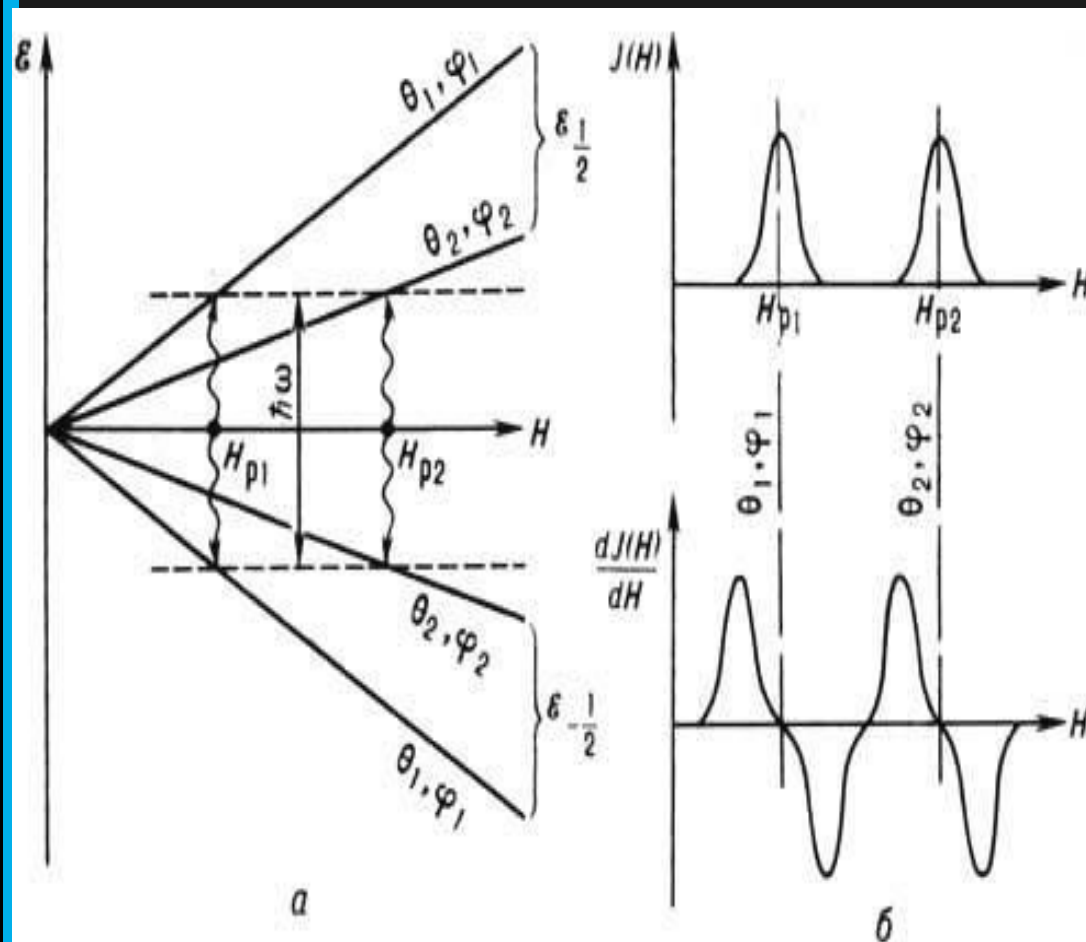
- ЭПР спектрлері – жұпаспаған электронның магниттік моментінің ядро магниттік моментімен өзара әрекеттесуінен пайда болған маңызды мәліметтерді береді. Айталық сутек атомындағы жұптаспаған электронының магниттік және протонының ядролық спині пайда болған локальды өрісте орналасқан делік. Бұл жағдайда ядролық спиннің магниттік еріске қатынасы екі түрлі бағыт алуына мүмкіндігі болады: осы өрістік тура және кері бағыты бойынша, ал бұл орбір зеемановтық деңгейдің екіге бөлінуіне келтіреді.
- Белгіленген жиілік кезінде бір резонанстық сіңіру сызықтарынып орнына аралығы, әсіре жұқа өзара әрекеттестік тұрақтысы деп аталатын екі сызық туындайды: $a = 5,12 \cdot 10^{-2}$ Тл.



Жұптаспаған электронның I спин і бар ядромен осындай әрекеттесуі болғанда ЭПР сіңіру сызықтары интенсивтікке тең (2 + 1) құрамдас бөлікке ыдырайды. Бұған эквиваленттік ядро спектрде тең орналасқан (и + 1) эквидистантты орналасқан сызықтар пайда болады, бұлардың интенсивтікке қатысты биномды ыдырау коэффициентіне пропорционал (1 + X)". Жеке алынған нақты әрбір жағдайдағы ядролық спиндердің бағытталуы мультиплеттік және интенсивтік бағдарымен анықталады.

Аса жуқа қабаттың өзара әрекеттесуін екі типке бөледі: анизотропты ядро мен жұптаспаған электронның диоль-дипольдік әрекеттесуімен байланысты; изотропты ядро нүктесіндегі жұптаспаған электронның спиндік тығыздығы нөлге теңелгенде туындайды. Бірінші тектегі әрекеттесу ядро мен электронды қосатын сызыққа және магниттік өріс бағытының арасындағы бұрышқа 0 тәуелді, онын шамасы:

$$\alpha = \mu - \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r}$$



ЭПР. а- сыртқы магниттік өрістеі спині $S=1/2$ тең парамагнитті бөлшек, оның екі деңгейшесі бар

$\delta_{1/2}$ және $\delta_{-1/2}$

Магнитті өрістің резонансты мәндерінде олардың айырымы СВЧ-шағылу квант энергиясына $\hbar\omega$ тең болады. Бұл кезде (б) жұту спектрінде H_{p1} және H_{p2} жанында өзіндік шолпылары Ұвсплескқ байқалады.

Алмасу сығылуы.

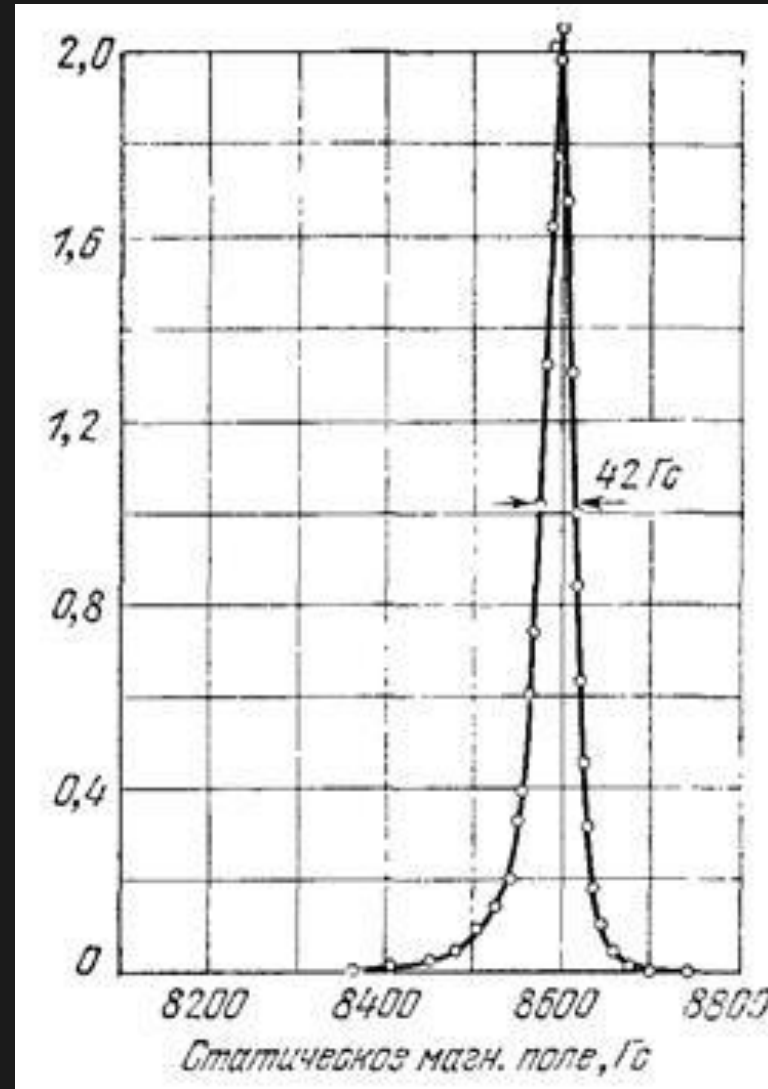
Жақын жатқан электрон спиндердің арасында J алмасу әсерлесуі бар парамагнетикті қарастырайық. Спин үлестүрі болатын T температурадан әлдеқайда үлкен болатын температура үлгі орналассын деп саналады. Осы жағдайларда жасалатын эксперименттер спинді резонанс сызығының байқалатын еңі диполь-дипольді әсерлесу үшін теориялық мәндерінен әлдеқайда тар болып шыққанын көрсетті. Осы эффект алмасу сығылу деп аталады. Кейбір мағынада, ол ядролардың қозғалысынан туындайтын тарылу эффектісіне пара пар. Алмасу жиілігін

$$\omega_{ex} \approx \frac{(\Delta\omega)_0^2}{\omega_{ex}},$$

секірістердің $1/T$ жиілігі ретінде интерпретациялаймыз. Онда, сығылу үшін алынған қозғалыстан туындайтын алмасу-сығылу сызығының еңі үшін і жалпыласақ:

$$\Delta\omega \approx \frac{(\Delta\omega)_0^2}{\omega_{ex}}$$

мұндағы $(\omega)_0^2 = \gamma^2 \langle B_i^2 \rangle$ алмасу болмайтын кездегі статикалық дипольды еңінің квадраты

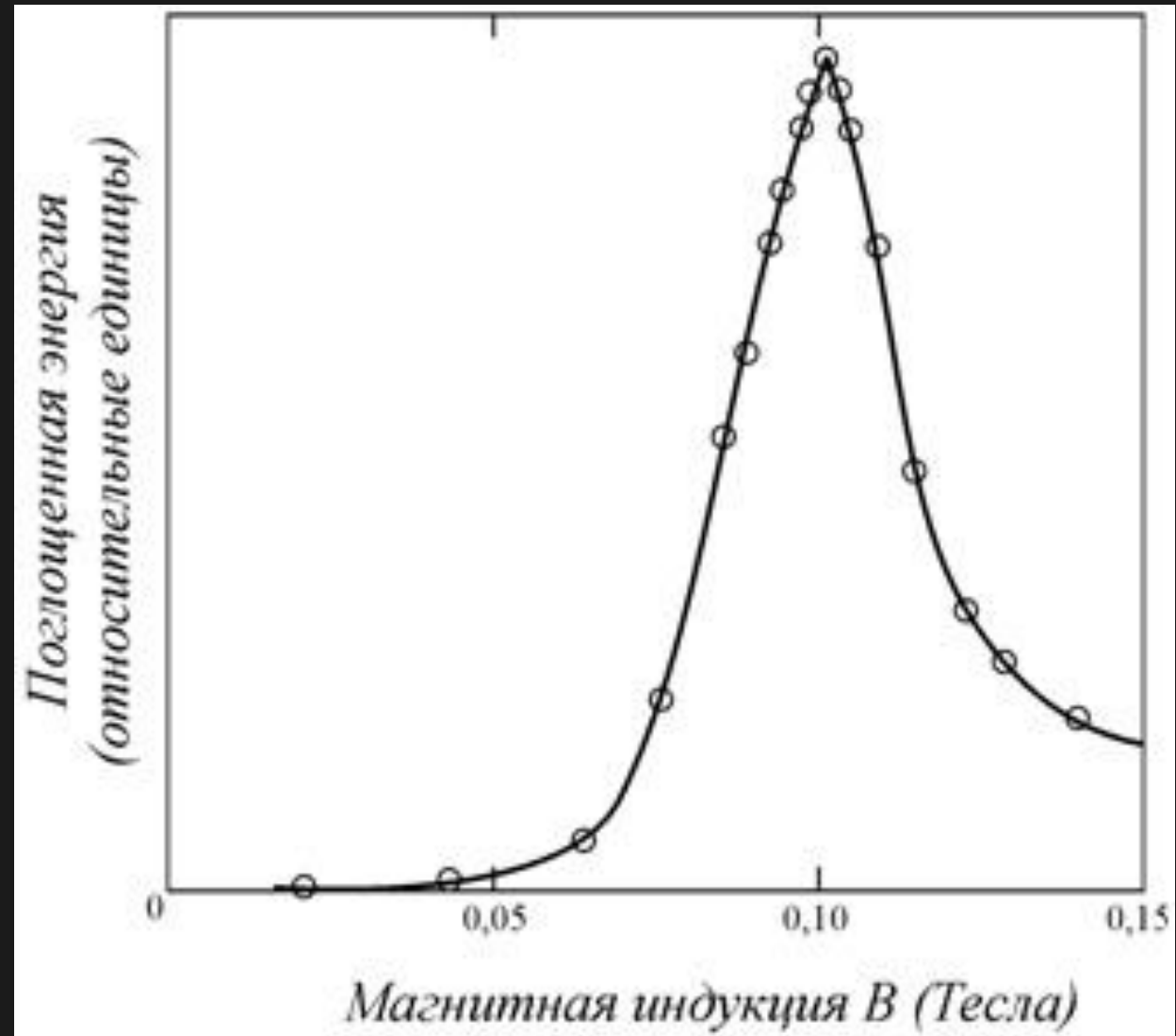


5 сурет.
24,55 ГГц
жиіліктегі
 $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
кристаллын
дағы
электронды
парамагниттік
резонанс.

Нөлдік өрістегі ыдырау.

Кейбір парамагниттік иондардың ішкі кристаллды өрістің әсерінен негізгі магниттік энергетикалық деңгейлердің 10^{10} - 10^{11} Гц интервалында ыдырау байқалады және осы ыдырау микротолқынды радиоспектроскопияның тәсілдерімен байқалынады. Мысал ретінде 25 суретте көрсетілген резонансты қисық бола алады; осы қисықты бөлме температурасында $\Delta = 1,5 \cdot 10^{10}$ Гц нөлдік өрістегі дырауының нәтижесі ретінде түсіндіруге болады.

Басқа мысал ретінде Mn^{2+} ионы – көп кристаллындағы зерттеу объектісі бола алады. Оны осы кристаллға қоспа сияқты енгізген. Онда негізгі күй деңгейлерінің ыдырауы 107 Гц –тен 109 Гц-ке дейін интервалында байқалды.



$MnSO_4$ -тегі Mn^{2+} ионы үшін электронды парамагнитті резонанс қисығы (бөлме температурасында, $\nu = 2,75$ ГГц)

Соңы

Қолданылған әдебиет:

Жұманов К.Б. Атомдық физика - Алматы, <<Қазақ университеті>>, 2006, - 369 бет.

Жұманов К.Б. Атомдық физика - Алматы, <<Қазақ университеті>>, 2000, - 465 бет.

Савельев И.В. Курс общей физики. Т 3 Наука, 1982

Гершензон Е.М. Малов Н.Н. Курс общей физики. - - М. Просвещение, 1979

Детлаф А.А., Яворский Б.М., Миликовская Л.Д., Курс общей физики. Т 3.- М. Высшая школа. 1979

Гершензон Е.М. Малов Н.Н. Практикум по общей физики. - - М. Просвещение, 1982

Поль Р.В. Оптика атомная физика - М. Наука, 1966.

Сивухин Д.В. Общей курс физики. Т 4.

kk.sciencegraph.net

phys.sarwar.kz