

Základní principy a použití elektronové paramagnetické (spinové) rezonance, EPR (ESR). Porovnání s nukleární magnetickou rezonancí, (NMR).

Ján Tarábek

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A BIOCHEMIE (ÚOCHB) AV ČR v.v.i.



Oddělení NMR a molekulové spektroskopie

Obsah

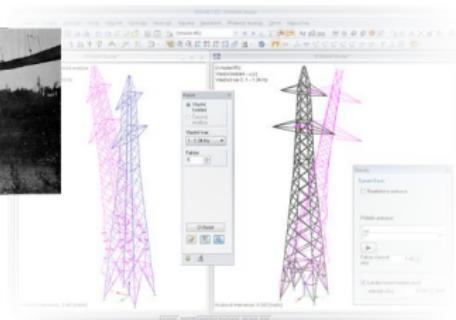
- 1 Základní pojmy a principy, vznik EPR
 - Rezonance a magnetická rezonance
 - Koncepce spinu
 - Malá exkurze do historie EPR
- 2 Studované látky pomocí EPR (Aplikace)
- 3 Měření a vyhodnocování EPR spekter
 - Experimentální uspořádání
 - Parametry EPR spektra a jejich význam
 - Příklady komplexní analýzy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

Mechanická rezonance ve fyzice

Rezonance

Jev, při kterém

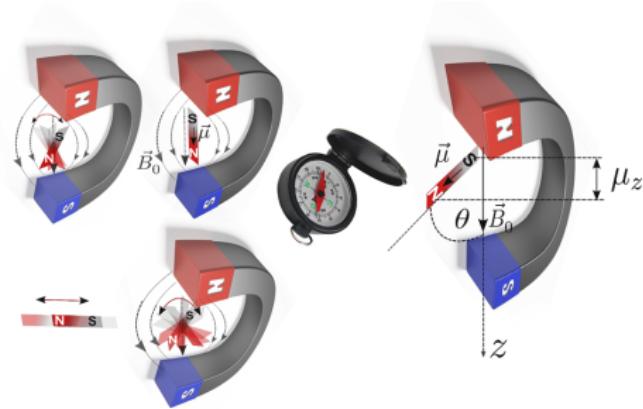
kyvadlo/oscilátor je schopen kmitat s větší výchylkou (amplitudou) v porovnání s původními kmity při stejné frekvenci, ν . Dochází k tomu tehdy, kdy se ν_{vynucena} (způsobená vnějším podnětem nebo silou) vyrovná s $\nu_{\text{vlastní}}$. Síla nebo podnět nemusí být přitom nutně velká.



1

¹http://if.vsb.cz/bf/28.html#aplikace_2

Rezonance magnetky v magnetickém poli



Energie ($\varepsilon(\theta)$) magnetky ($\vec{\mu}$) v magnetickém poli (\vec{B}_0):

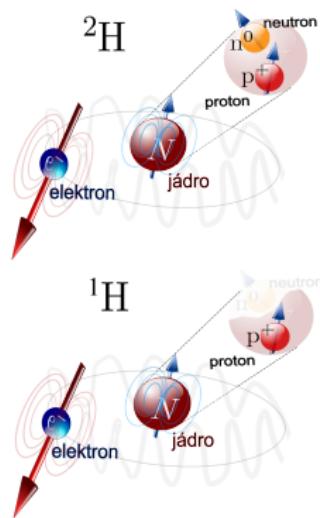
$$\varepsilon(\theta) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos(\theta) = -\mu_z B_0 \quad (I)$$

$$\varepsilon(0^\circ) = -\mu B_0 \quad \varepsilon(180^\circ) = \mu B_0$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(180^\circ) - \varepsilon(0^\circ) = 2\mu B_0 = 2\mu_z B_0$$

Elektrony a jádra jako magnetky?

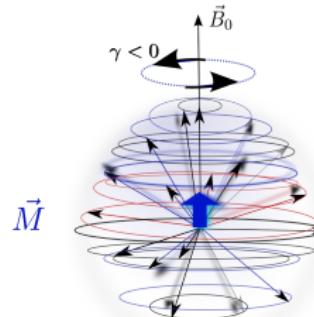
Zjednodušené schéma atomu deuteria a protia



Precese protonů (p) a elektronů (e) v magnetickém poli \vec{B}_0

$$\nu_p = -\frac{1}{2\pi} \gamma_p^* B_0(p) \quad (\text{II})$$

$$\nu_e = -\frac{1}{2\pi} \gamma_e^* B_0(e) \quad (\text{III})$$

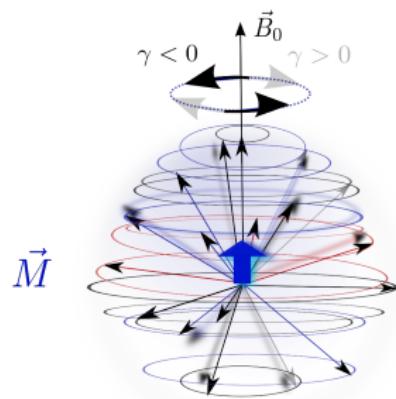


* $\gamma \equiv$ magnetogyrický poměr

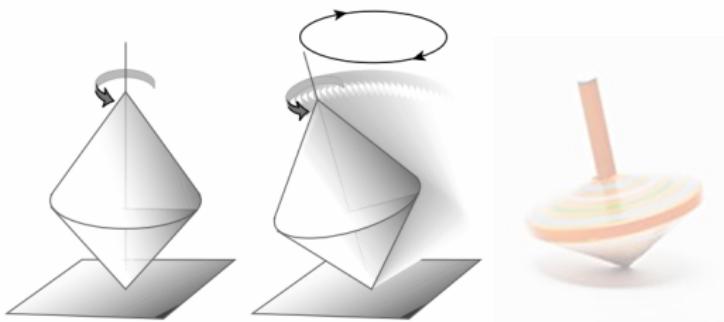
$$\vec{M} = (1/V) \sum \vec{\mu} \equiv \text{magnetizace}$$

Precese

Magnetické momenty
jader a elektronů
v magnetickém poli \vec{B}_0 :



Setrvačník v gravitačním poli země:



Elektrony a jádra jako magnetky?

Příklady magneticky aktivních (neaktivních) jader & vlastnosti elektronu:

jádro	$\gamma^*/10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	přir.výskyt / %	$\nu_{N(e)}/\text{MHz při } 11.74 \text{ T}$
¹ H	267.522	99.985	-500.000
¹² C	-	98.930	-
¹³ C	67.283	1.070	-125.725
¹⁴ N	19.338	99.636	-36.132
¹⁵ N	-27.126	0.364	50.684
¹⁶ O	-	99.962	-
¹⁷ O	-36.281	0.038	67.782
³¹ P	108.394	100.000	-202.606
e ⁻	-176 085.971	-	329 016.005



Volný elektron je ≈ 650 -krát silnější „magnetka“ než proton

* $\gamma \equiv$ magnetogyrický poměr

Elektrony a jádra jako magnetky?

Příklady magneticky aktivních (neaktivních) jader & vlastnosti elektronu:

jádro	$\gamma^*/10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	přir.výskyt / %	$\nu_{N(e)}/\text{MHz při } 11.74 \text{ T}$
¹ H	267.522	99.985	-500.000
¹² C	-	98.930	-
¹³ C	67.283	1.070	-125.725
¹⁴ N	19.338	99.636	-36.132
¹⁵ N	-27.126	0.364	50.684
¹⁶ O	-	99.962	-
¹⁷ O	-36.281	0.038	67.782
³¹ P	108.394	100.000	-202.606
e ⁻	-176 085.971	-	329 016.005



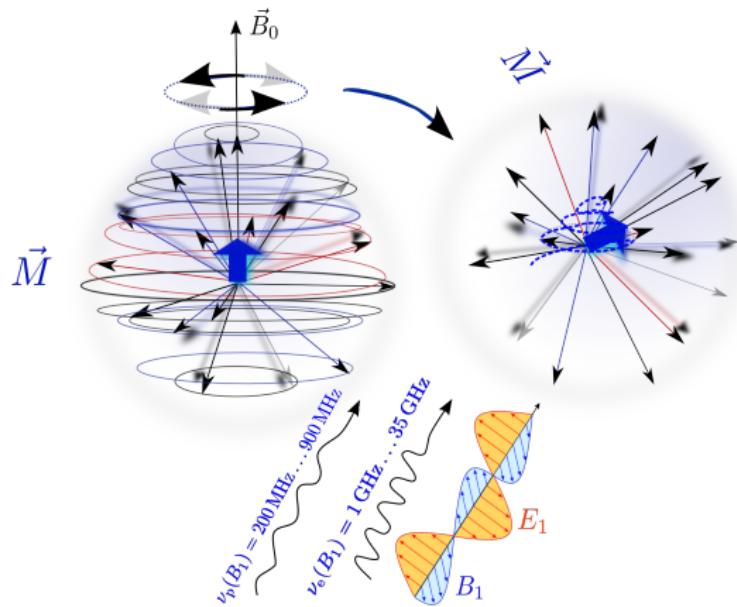
Volný elektron je ≈ 650 -krát silnější „magnetka“ než proton

* $\gamma \equiv$ magnetogyrický poměr

Magnetická rezonance protonů a elektronů

Působení elektromagnetického záření (B_1, E_1)

Běžně používané frekvence proměnlivého magnetického pole (B_1)
pro protony ($\nu_p(B_1)$) a elektrony ($\nu_e(B_1)$):



Precese a mechanická rezonance gyroskopu

Analogie s elektronky a jádry

vynucená frekvence = vlastní frekvence



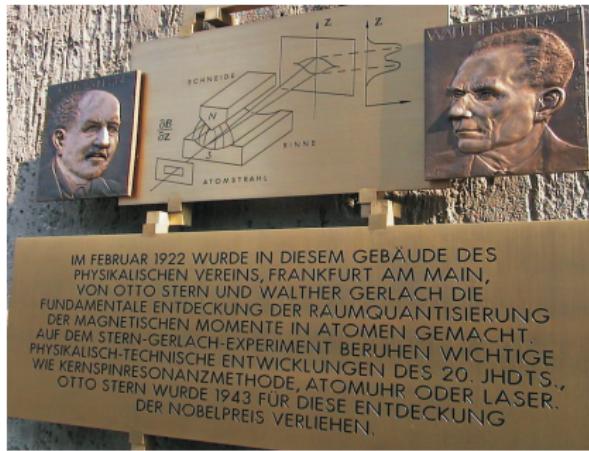
2

²<http://www.drcmr.dk/MR>

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

Sternův-Gerlachův experiment

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



3

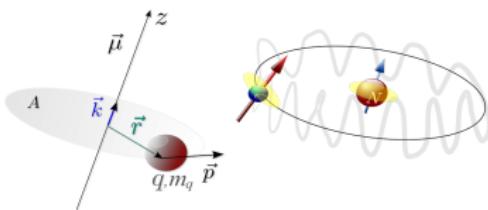
- 1924-1925 vysvětlení „S-G“ experimentu pomocí vnitřního momentu elektronu, spinu (**Wolfgang Pauli & George Uhlenbeck & Samuel Goudsmit**)

³Budova centra pro experimentální fyziku/Univerzita ve Frankfurtu nad Mohanem

Orbitální* a vnitřní(spin) moment hybnosti

Definice magnetického momentu $\vec{\mu}$

Orbitální



Vnitřní (spin)



$$\vec{\mu}_l = \frac{q}{2m_q} \vec{l} = \gamma_q \vec{l} \quad (\text{IV})$$

$$\vec{\mu}_j = g_{e(N)} \frac{q}{2m_q} \vec{j} = \gamma_j \vec{j} \quad (\text{V})$$

q nosič náboje

m_q hmotnost nosiče náboje q

γ_q magnetogyrický poměr

$g_{e(N)}$ g -faktor elektronu/jádra

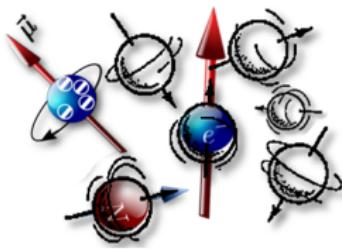
γ_j spinový magnetogyrický poměr

$j \equiv S$ or I spin elektronu-jádra

* Definice: $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$

Orbitální a vnitřní moment hybnosti (spin)

Rotují elektrony a jádra kolem své vlastní osy?



Vnitřní moment hybnosti (spin)⁴

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.

- Neutrony nejsou nosiče náboje a přesto spin mají!
- Kdyby se částice točily kolem své vlastní osy \Rightarrow
 \Rightarrow rychlosť rotace $>> c$!
- Neznáme přesný tvar a tudíž ani rotační osy částic!

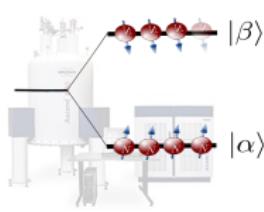
⁴<http://www.revisemri.com/questions/basicphysics/>
https://www.youtube.com/watch?v=v1_-LsQLwkA

Energie v NMR a EPR

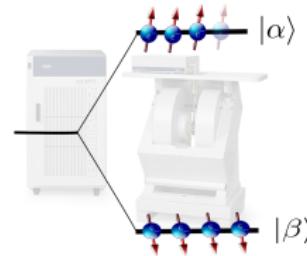
Populace základních spinových stavů při $T = 298\text{ K}$

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

Proton (NMR)



Elektron (EPR)



$$\frac{N_{|\beta\rangle}}{N_{|\alpha\rangle}} = 99.990\% \quad (\text{VII})$$

$$\frac{N_{|\alpha\rangle}}{N_{|\beta\rangle}} = 99.842\% \quad (\text{VIII})$$

Energie v NMR a EPR

Podmínky měření spekter



Proton (NMR)

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_p &= h\nu_p \\ &= g_p \hbar \gamma_p B_0 \text{ (NMR)} \\ \text{for } \nu_p &= 600 \text{ MHz} \\ B_0(\text{NMR}) &= 14.0919 \text{ T}\end{aligned}$$

(IX)



Elektron (EPR)

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_e &= h\nu_e \\ &= -g_e \hbar \gamma_e B_0 \text{ (EPR)} \\ \text{for } \nu_e &= 9.8 \text{ GHz} \\ B_0(\text{EPR}) &= 0.3497 \text{ T}\end{aligned}$$

(X)

$$\begin{aligned}\mu_N &= \hbar \gamma_p \text{ (Jaderný magneton)} \\ &= 5.050\,783\,24(13) \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_B &= -\hbar \gamma_e \text{ (Bohrův magneton)} \\ &= 9.274\,009\,15(23) \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}\end{aligned}$$



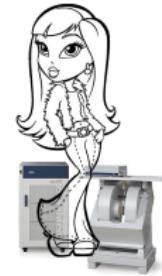
Spektroskopie NMR a EPR

Nejčastější způsob dosažení rezonance

$$\text{frekvence} = \nu(B_0)$$



Proton (NMR)



Elektron (EPR)

frekvence(ν_p) \neq konst
 $B_0(\text{NMR}) = \text{konst}$

frekvence(ν_e) = konst
 $B_0(\text{EPR}) \neq \text{konst}^{**}$

** CW \equiv angl. „continuous wave“

NMR a EPR historicky jako „sestry“

NMR**EPR**

„Datum narození“: 1938-1946

1944-1946

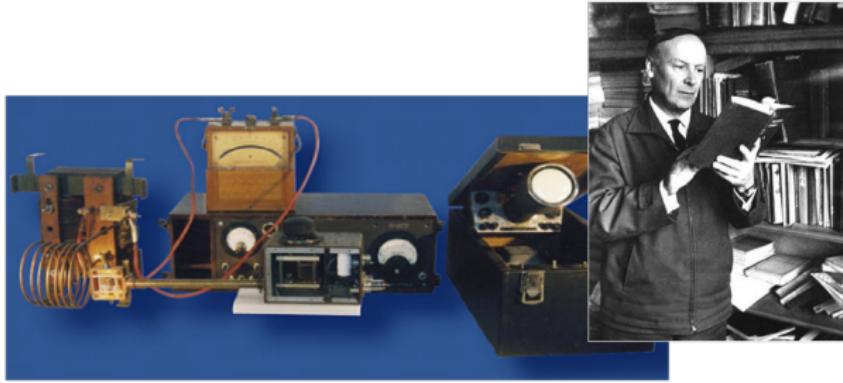
„Matka“: kvantová mechanika (+ radarová technika)

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

Jevgenij Zavojskij a Bribis Bleaney

Vznik EPR

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

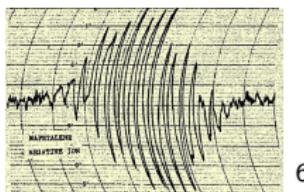


5

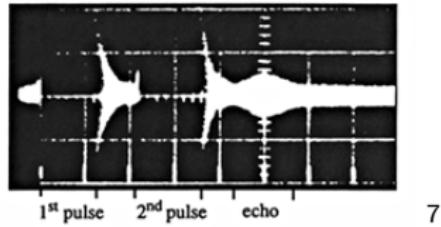
⁵<http://www.old.kpfu.ru/mlz>

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**)



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



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

⁶J. Chem. Phys. 21, **1953**, 2227-2228

⁷R. J. Blume; Phys. Rev. **1958**, 109, 1867-1873

EPR Spektroskopie

Definice EPR⁸

Elektronová Paramagnetická Rezonance je spektroskopická metoda, která se zabývá mikrovlnnými přechody mezi energetickými stavů **nepárových elektronů se spinem a orbitálním momentem hybnosti**.

Většina stabilních molekul má e^- -konfiguraci se „spárovanými spiny“ \Rightarrow

\Rightarrow **EPR nemá tak široké použití jako NMR.**

\Rightarrow **EPR je jediná přímá metoda pro studium látek/center s nepárovými e^-**

Co je úkolem EPR spektroskopie?

- Zjištění přítomnosti a množství látek/center s nepárovým e^-
- Určení struktury látek/center s nepárovým e^-
- Zjištění informací o dynamice systému s nepárovým e^- (např. v roztoku)

⁸<http://old.iupac.org/goldbook/E02005.pdf>

Příklady paramagnetických látek s nepárovými elektronami

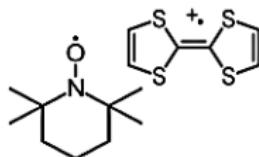
Paramagnetický kapalný O₂



Diamagnetický kapalný N₂



- Radikály—organické, anorganické, neutrální (např. HO[•], nitroxyl), kationty, anionty
- Látky s několika nepárovými elektronami (např. O₂, bi(di)radikály)
- Komplexy přechodných kovů (např. Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)
- Defekty v uspořádané struktuře tuhých látek (např. v diamantech, sklu, polovodičích)
- Vodivostní elektrony (např. v grafitu)

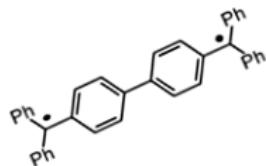


Příklady paramagnetických látek s nepárovými elektronami

Paramagnetický kapalný O₂



- Radikály–organické, anorganické, neutrální (např. HO[•], nitroxyl), kationty, anionty
- Látky s několika nepárovými elektronami (např. O₂, bi(di)radikály)



Diamagnetický kapalný N₂



- Komplexy přechodných kovů (např. Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)
- Defekty v uspořádané struktuře tuhých látek (např. v diamantech, sklu, polovodičích)
- Vodivostní elektrony (např. v grafitu)

Příklady paramagnetických látek s nepárovými elektronami

Paramagnetický kapalný O₂



Diamagnetický kapalný N₂



- Radikály–organické, anorganické, neutrální (např. HO[•], nitroxyl), kationty, anionty
- Látky s několika nepárovými elektronami (např. O₂, bi(di)radikály)
- Komplexy přechodných kovů (např. Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)
- Defekty v uspořádané struktuře tuhých látek (např. v diamantech, sklu, polovodičích)
- Vodivostní elektrony (např. v grafitu)



Příklady paramagnetických látek s nepárovými elektronami

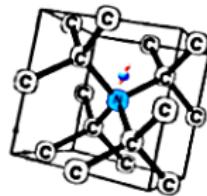
Paramagnetický kapalný O₂



Diamagnetický kapalný N₂



- Radikály–organické, anorganické, neutrální (např. HO[•], nitroxyl), kationty, anionty
- Látky s několika nepárovými elektronami (např. O₂, bi(di)radikály)
- Komplexy přechodných kovů (např. Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)
- Defekty v uspořádané struktuře tuhých látek (např. v diamantech, sklu, polovodičích)
- Vodivostní elektrony (např. v grafitu)



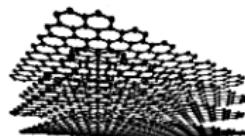
Příklady paramagnetických látek s nepárovými elektronami

Paramagnetický kapalný O₂



- Radikály–organické, anorganické, neutrální (např. HO[•], nitroxyl), kationty, anionty
- Látky s několika nepárovými elektronami (např. O₂, bi(di)radikály)
- Komplexy přechodných kovů (např. Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)
- Defekty v uspořádané struktuře tuhých látek (např. v diamantech, sklu, polovodičích)
- Vodivostní elektrony (např. v grafitu)

Diamagnetický kapalný N₂



Oblast použití EPR

Chemie

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



Fyzika

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

Elektronová paramagnetická rezonance



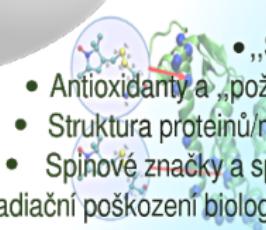
- Vlastnosti polymerů
- Trvanlivost potravin
- Degradace polymerů a barev
- Defekty v diamantech, polovodičích a sklu



Průmysl a materiály



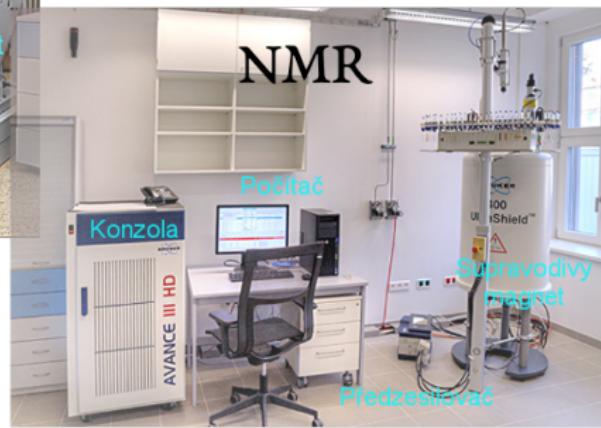
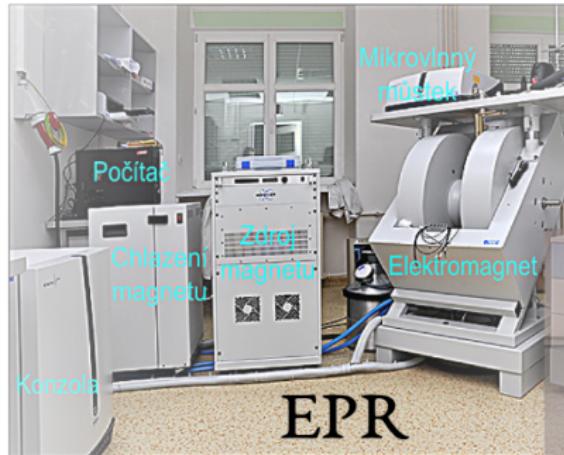
- „Spin trapping“
- Antioxidanty a „požírači“ radikálů
- Struktura proteinů/metaloproteinů
- Spinové značky a spinové sondy
- Radiační poškození biologických vzorků



Biologie

CW EPR & FT NMR spektrometr

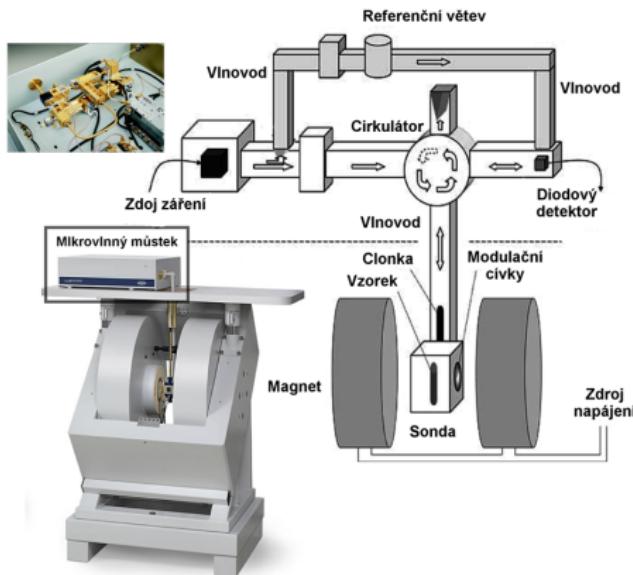
Celkový pohled a porovnání



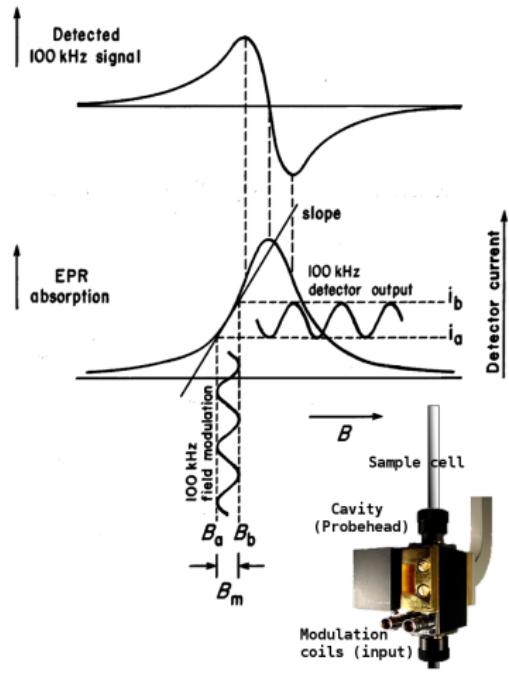
CW EPR spektrometr

Magnet, mikrovlnný můstek a sonda

Mikrovlnný můstek s magnetem



Vznik a tvar EPR signálu (spektra)



Možnosti měření a charakterizace EPR spektra

Skupenství[#]:

kapalné + tuhé

Teplota^{\$}:

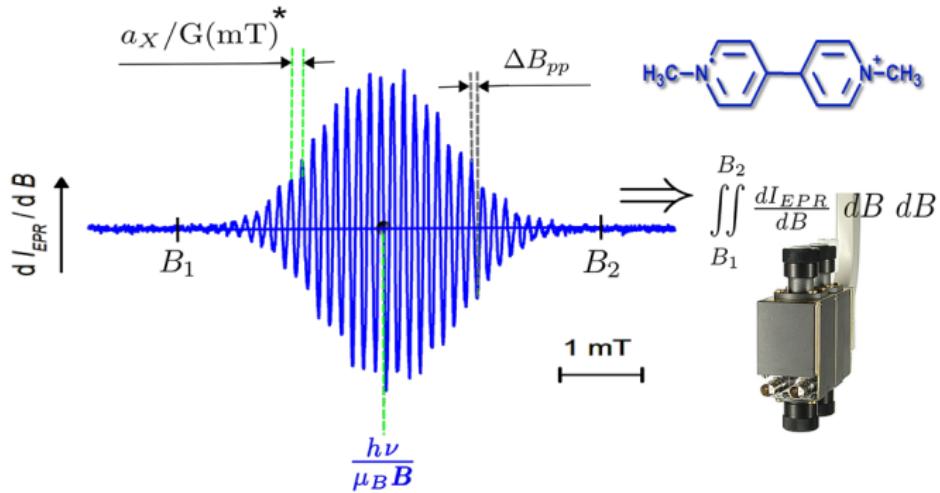
od $\approx 77\text{ K}$ ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)

do $\approx 500\text{ K}$ ($227\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Koncentrace:

od $\approx 1 \cdot 10^{-9}\text{ mol dm}^{-3}$

do $\approx 0.1\text{ mol dm}^{-3}$

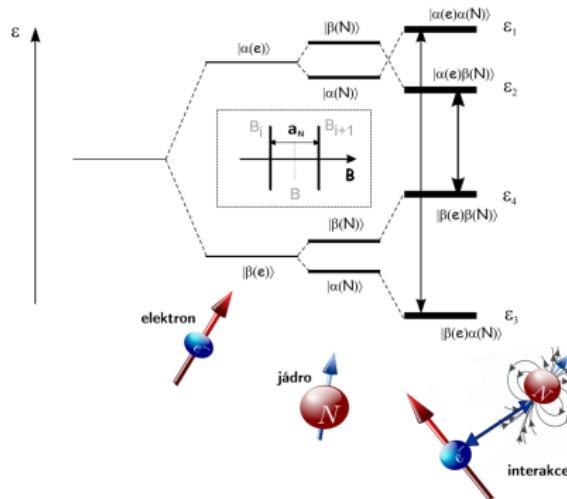


i plynné, \$ rozšíření z 3.8 K na 1273 K

* $1\text{ G(Gauss)} = 0.1\text{ mT}$

Význam tvaru (štěpení) EPR spektra

Hyperjemné štěpení/interakce s jádrem $I_N = 1/2$ (^1H)



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

(XI)

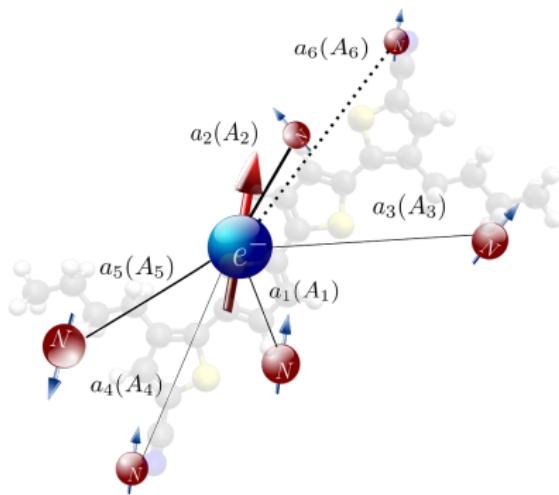
* G(mT)

** Většinou se převádí do $A/h \Rightarrow \nu$ MHz (cm^{-1})

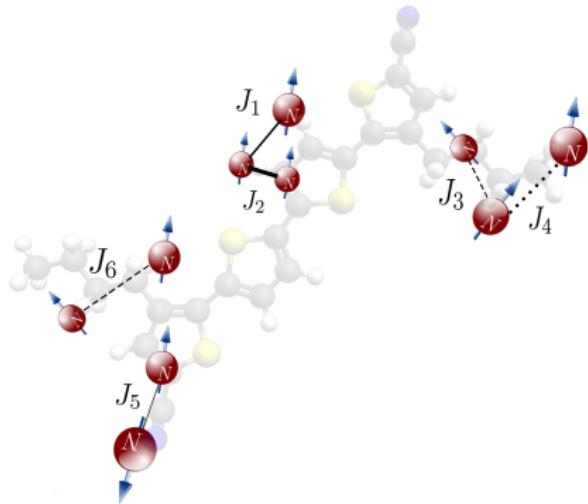
Význam tvaru (štěpení) EPR spektra

Schematické znázornění interakce e-N v EPR a N–N v NMR / Analogie

EPR



NMR

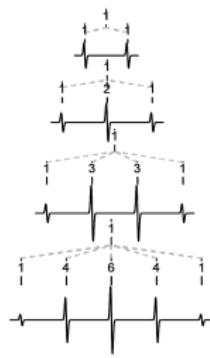


Hyperjemné štěpení od N jader

Multiplicità intenziale

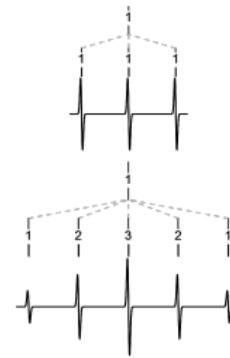
$$I_N = \frac{1}{2}({}^1H)$$

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



$$I_N = 1(^{14}N)$$

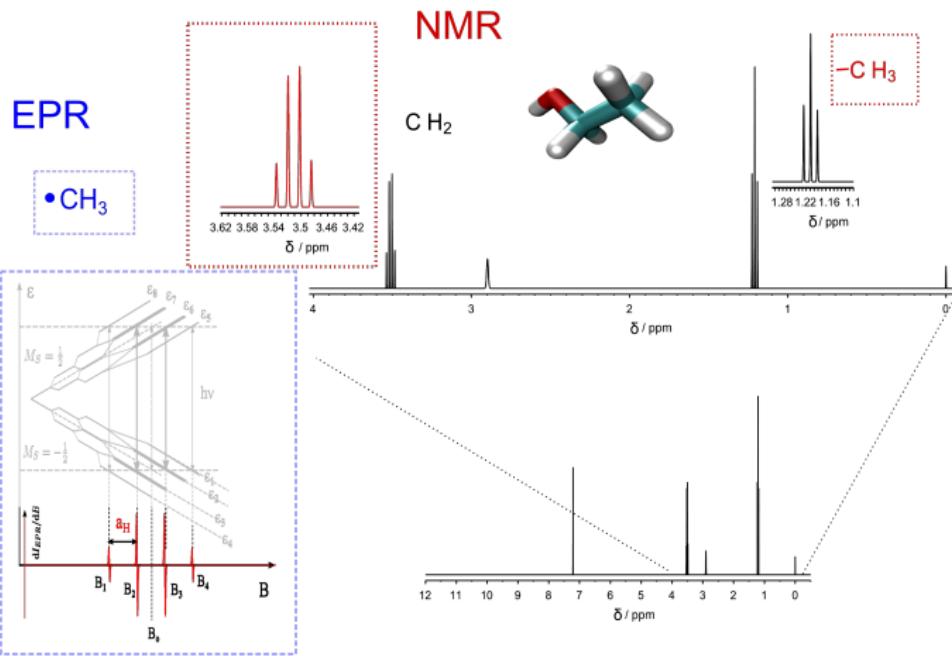
$$N = 0: \quad \begin{array}{ccccc} & & 1 & & \\ 1: & & 1 & 1 & 1 \\ 2: & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 \end{array}$$



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

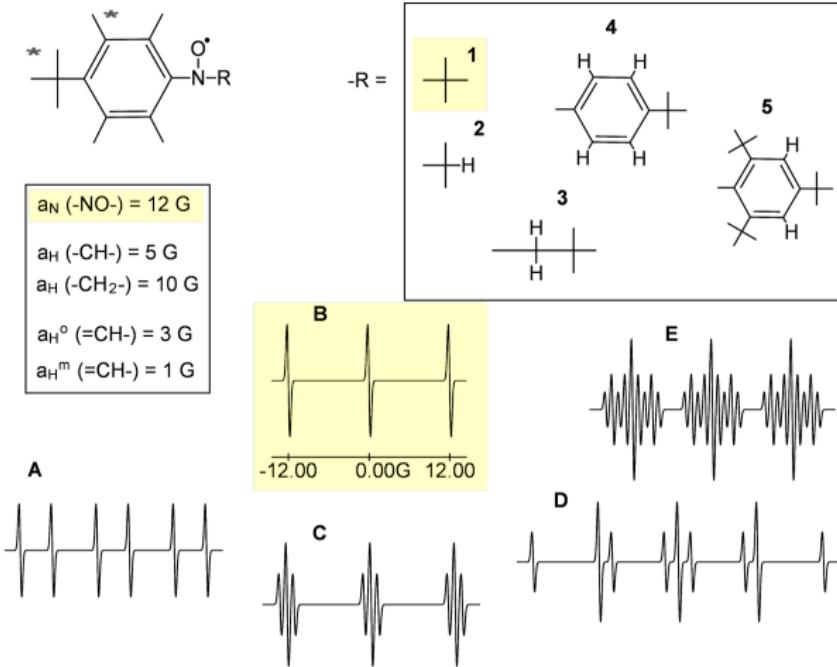
Hyperjemné štěpení (EPR/NMR)

Tři ekvivalentní jádra s $I = 1/2$ ($\cdot\text{CH}_3$ / $-\text{CH}_3$)



Hyperjemné štěpení od N jader

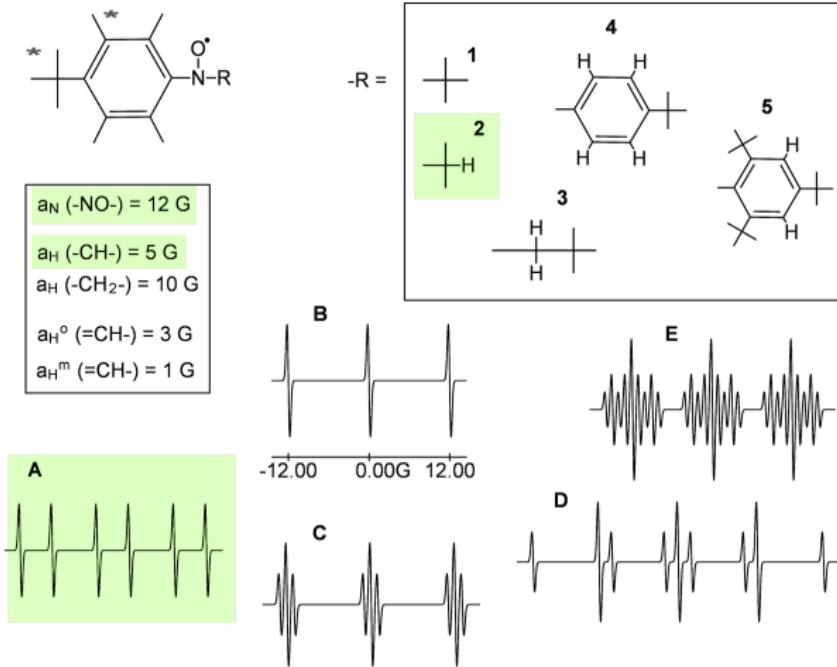
Příklady na řešení



* Uvažujeme, že štěpení od **t-butylu** a $-\text{CH}_3$ je zanedbatelně malé

Hyperjemné štěpení od N jader

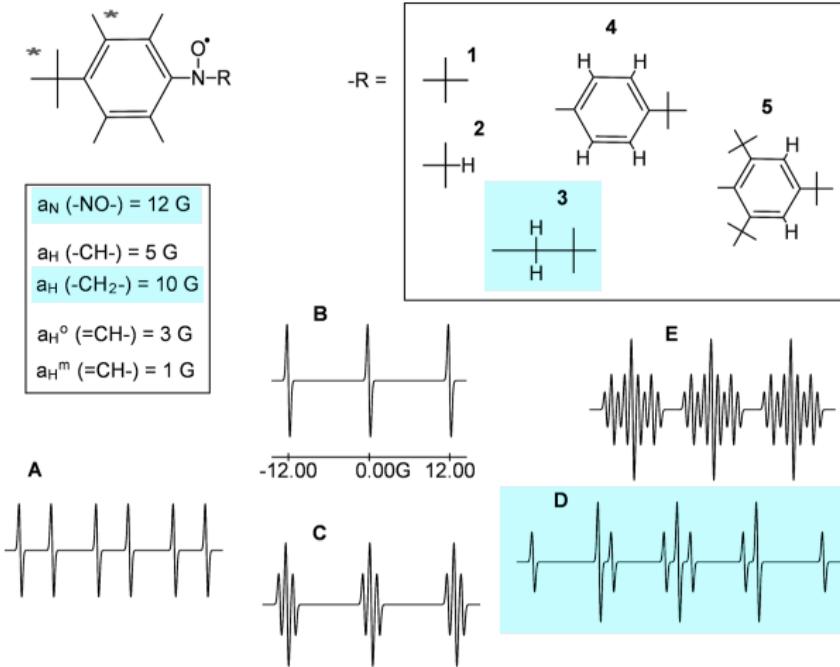
Příklady na řešení



* Uvažujeme, že štěpení od **t-butylu** a $-\text{CH}_3$ je zanedbatelně malé

Hyperjemné štěpení od N jader

Příklady na řešení

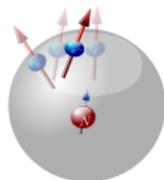


* Uvažujeme, že štěpení od **t-butylu** a $-CH_3$ je zanedbatelně malé

Význam konstanty hyperjemného štěpení/interakce (a/A)

Fermiho kontaktní (FC)[#] + dipolární interakce** a spinová hustota

s – orbital



$$A_{\text{iso}}(a_{\text{iso}}) \propto \rho_S^{\alpha-\beta}(0) \quad (\text{XIV})$$

Obecně (i pro tuhé látky):

$$\mathbf{A}_{\text{total}} = \mathbf{A}_{\text{iso}} \mathbf{1} + \mathbf{T}_{\text{dip}}^{**}$$

Spinová hustota / Å⁻³:

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

(XIII)

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

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

Spin. populace (integrovaná $\rho_S(0)$):

$$\rho_X^\Psi(\text{pop}) = \rho_X^{\Psi|\alpha\rangle} - \rho_X^{\Psi|\beta\rangle}$$

X ≡ jádro

Ψ ≡ orbital

(XV)

Fermi, E., Z. Phys. 1930, 60, 320-333 $\varepsilon_{\text{iso}}^{\text{FC}} = -(2/3)\mu_o \vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_I |\Psi(0)|^2 = (1/\hbar^2) A_{\text{iso}} S_z I_z$

** Matice konstanty hyperjemné interakce (\mathbf{T}_{dip} je orientační matice e & N interakce)

✉ tarabek@uochb.cas.cz, ☎ 220-183-330

EPR principy & použití (porovnání s NMR)

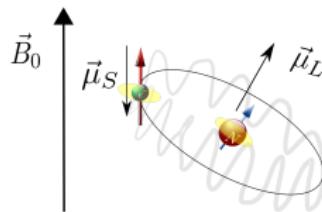
EPR spektrum (význam polohy spektra)

g-faktor a spin-orbitální interakce

Elektrony v molekulách/atomech,
nejsou izolovány, ale mají svojí
spinovou (*S*) a orbitální (*L*)
složku momentu hybnosti.

$$\varepsilon_{LS} = - (\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \vec{B}_0 + \lambda \vec{L} \vec{S}$$

(XVI)



$\lambda \Rightarrow$ spin-orbitální konstanta

$$g \neq g_e = 2.0023193043662(15)$$

Základní vztah pro energii:

$$\Delta\varepsilon = h\nu = g\mu_B B \quad (\text{XVII})$$

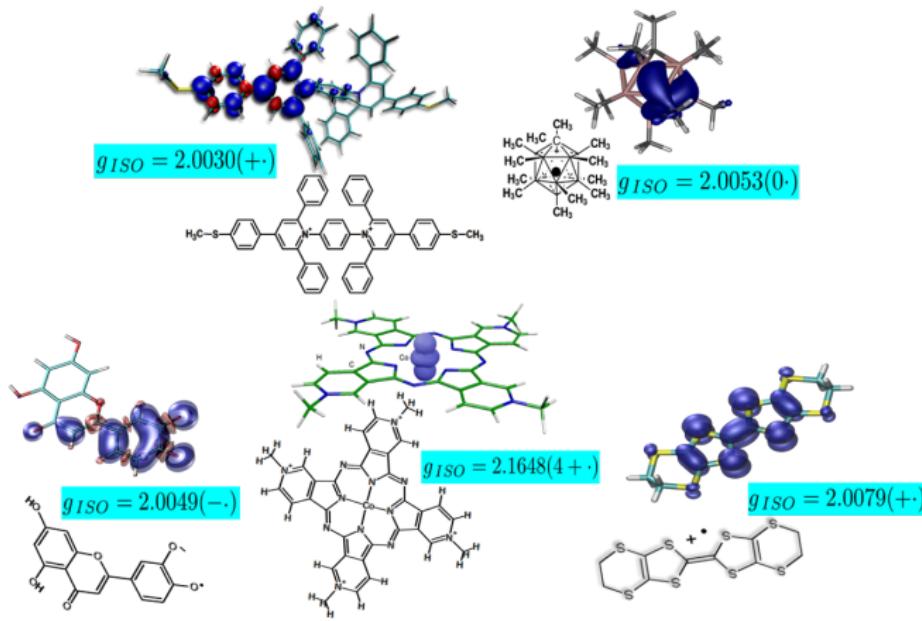
$\Delta g = g - g_e$ je nepatrný pro volné
(organické) radikály, ale může být značný
pro komplexy přechodných kovů.

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$$

Jestli dojde ke změně *B*, pak se frekvence (*ν*) změní v souladu s *B* jak ukazuje (XVII).

EPR spektrum (význam polohy spektra)

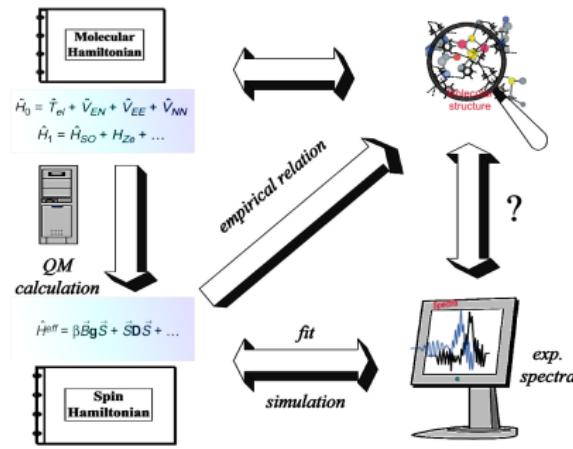
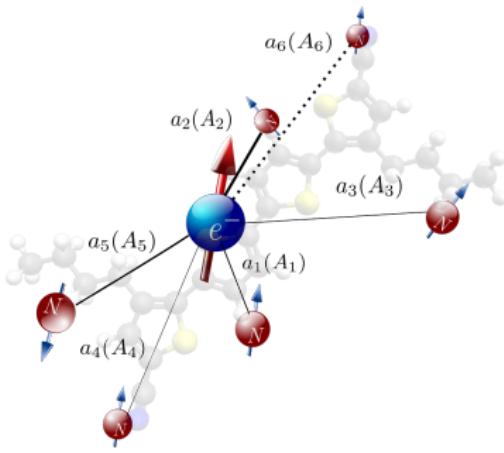
Příklady g -faktorů*



* $g_{ISO} = (1/3) \sum_{i=1}^3 g_i$, kde g_i jsou diagonální složky g -matice

Komplexní analýza EPR spekter

Pomocí kvantové chemie a simulací

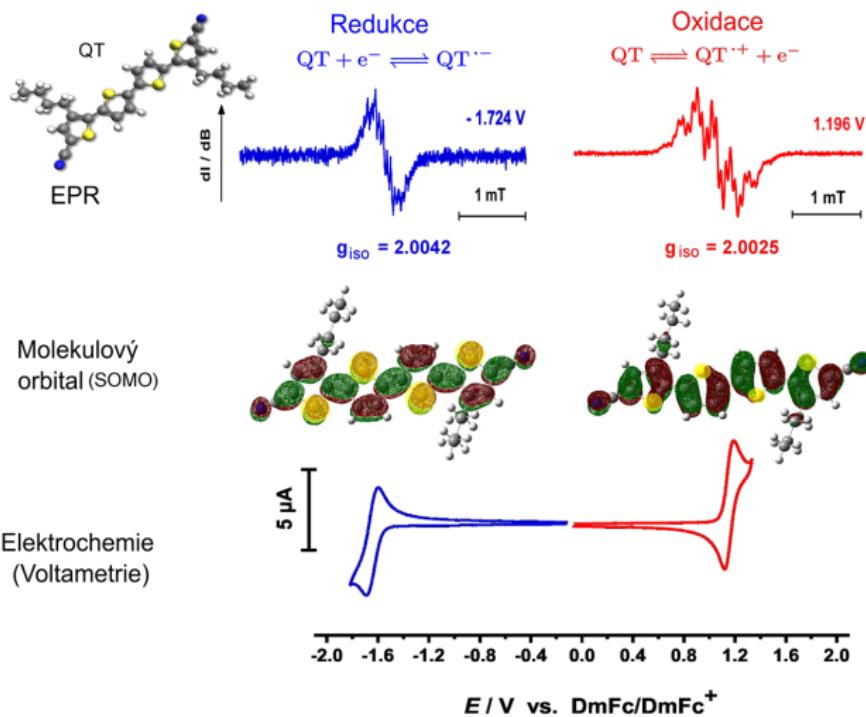


9

⁹F. Neese; *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003, 7, 125-135

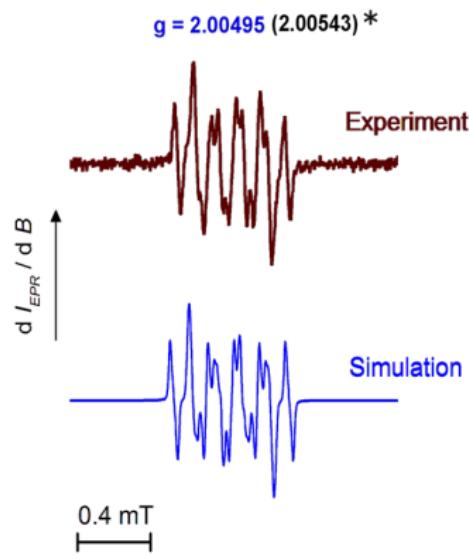
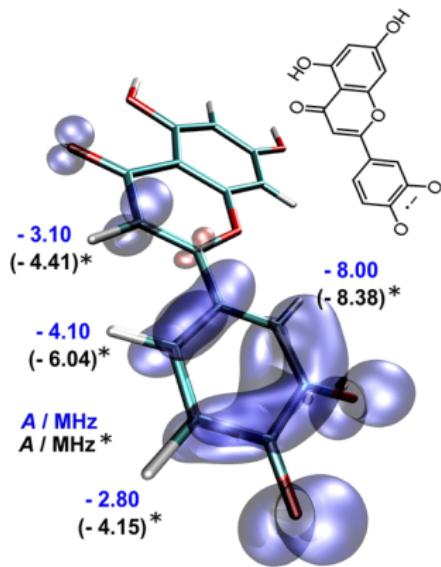
Komplexní analýza EPR spekter

Redukce a oxidace α,ω -Dikyano- β,β' -dibutylquarterthiofenu (QT)



Komplexní analýza EPR spekter

Radikál aniont flavonoidu Luteolin



* Kvátorově-chemické výpočty

Shrnutí

Analogie mezi NMR a EPR

- 1 Základní princip EPR & NMR je stejný (mechanický princip MR)

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

- 2 Analogie mezi parametry EPR & NMR spekter:

	EPR	\Leftrightarrow	NMR
Štěpení (interakce):	$A_X/\text{MHz (e-N)}$	\Leftrightarrow	$J_{XY}/\text{Hz (N-N)}$
Poloha spektra:	g -faktor (g)	\Leftrightarrow	chemický posun (δ)
Intenzita:	dvojný integrál (CW)	\Leftrightarrow	integrál (pulzní)
Šířka spektrální linie:	$\Delta B_{\text{pp}}/\text{mT (CW)}$	\Leftrightarrow	$\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz (pulzní)}$

Shrnutí

Analogie mezi NMR a EPR

- ① Základní princip EPR & NMR je stejný (mechanický princip MR)

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

- ② Analogie mezi parametry EPR & NMR spekter:

	EPR	\Leftrightarrow	NMR
Štěpení (interakce):	$A_X/\text{MHz (e-N)}$	\Leftrightarrow	$J_{XY}/\text{Hz (N-N)}$
Poloha spektra:	g -faktor (g)	\Leftrightarrow	chemický posun (δ)
Intenzita:	dvojný integrál (CW)	\Leftrightarrow	integrál (pulzní)
Šířka spektrální linie:	$\Delta B_{\text{pp}}/\text{mT (CW)}$	\Leftrightarrow	$\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz (pulzní)}$

Obsah

1 Základní pojmy a principy, vznik EPR

- Rezonance a 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
- Příklady komplexní analýzy EPR spekter

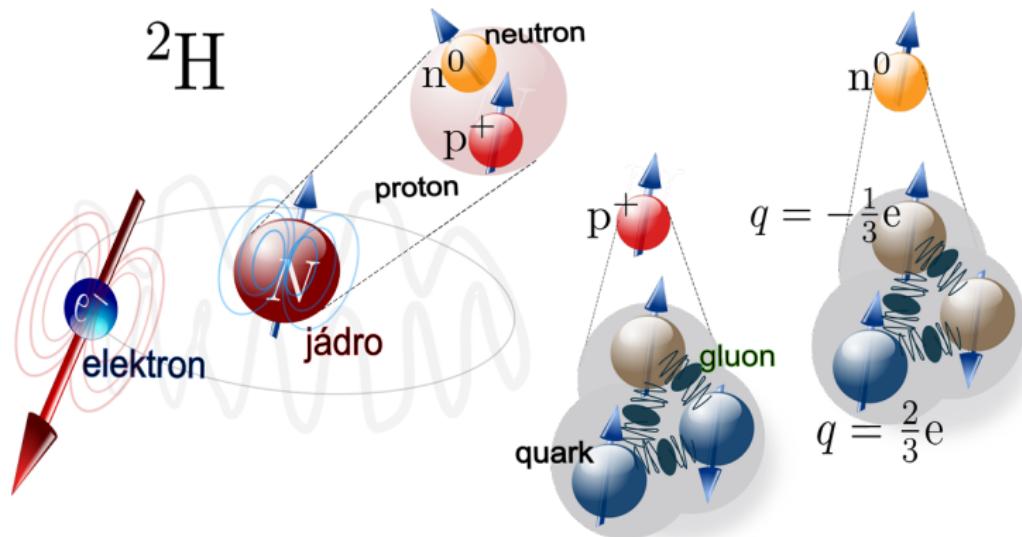
4 Závěr

5 Dodatky

Magnetické rezonanční metody

- Nukleární magnetická rezonance (NMR)
- Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)
- Zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI, pomocí NMR i EPR)
- Nukleární kvadrupólová rezonance (NQR)
- Opticky detekovaná magnetická rezonance (ODMR)
- Feromagnetická rezonance (FMR)
- Antiferomagnetická rezonance (AFMR)
- Ferimagnetická rezonance (FIMR)

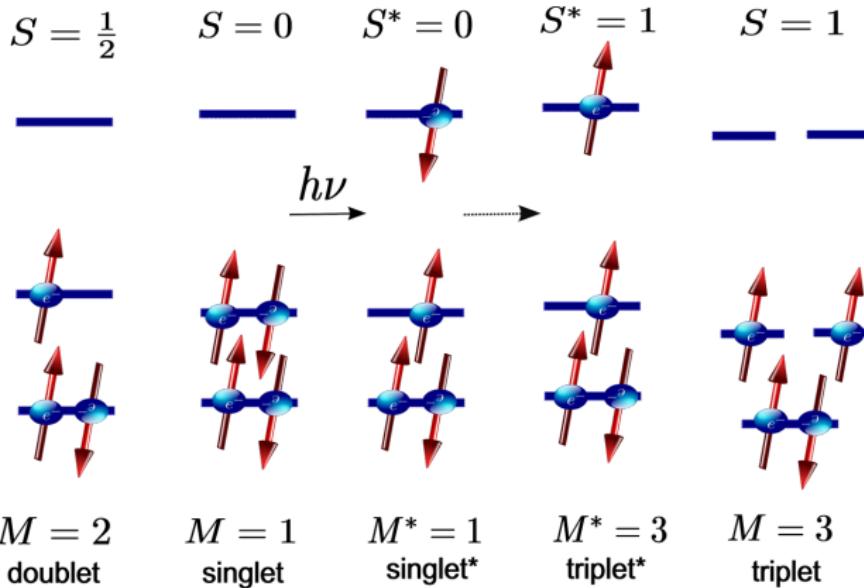
Deuterium a jeho jádrové částice



Multiplicita elektronových stavů

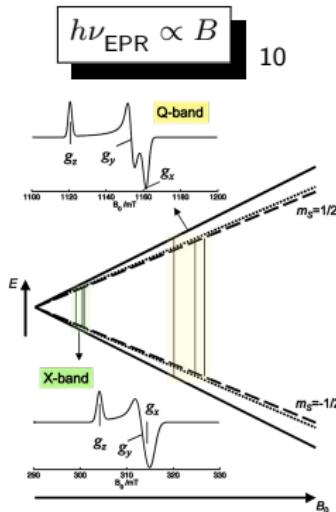
Schématické znázornění základních a excitovaných* stavů

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



Multifrekvenční EPR

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



Frekvenční rozsahy a podmínky:

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
$B / \text{T} (g = 2)$	0.04	0.11	0.36	1.25	3.22	9.64

¹⁰Van Doorslaer, S.; Carreti, I. et al. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 2116-2130

Kvantitativní CW EPR

$DI \equiv$ dvojný integrál

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

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

G zesílení

Dvojitá pravoúhlá sonda

t_C / s „conversion time“ (integrační čas)

N_{scan} počet skenů („sweep-ů“)

P/W výkon zdroje záření



$B_m / \text{G(mT)}$ 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 a B_m v místě vzorku

Kvantitativní CW EPR

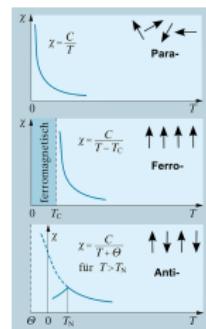
Identifikace magnetických materiálů

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 $\chi_{\text{dia}}(1 \cdot 10^{-6}) < 0$ $\chi_{\text{dia}} \neq \chi_{\text{dia}}(T)$

Paramagnetismus $\chi_{\text{para}}(1 \cdot 10^{-6}) > 0$ $\chi_{\text{para}} = \chi_{\text{para}}(T)$

Magnet. interakce $\chi_{\text{int}}(\geq 1 \cdot 10^4; \leq 1 \cdot 10^{-2}) > 0$ $\chi_{\text{int}} = \chi_{\text{int}}(T)$



11

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

¹¹D. Meschede; Gerthsen Physik 2006, 23. Auflage, S. 398

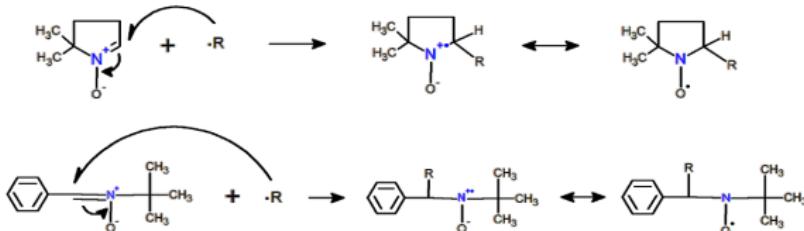
Přechodné radikály a spinové lapače

angl. „Spin Traps“

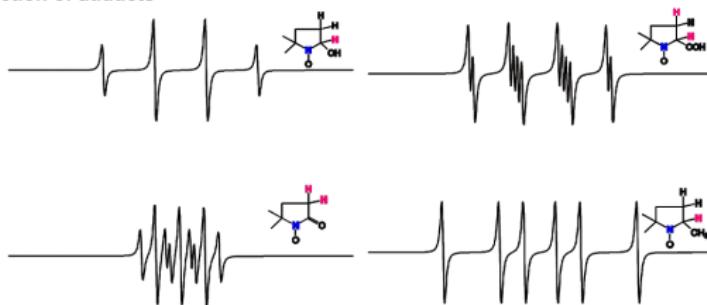
angl. 5,5-Dimethyl-1- pyrroline N-oxide (**DMPO**)

& N-*tert*-Butyl- α -phenylnitron (PBN)

Mechanism

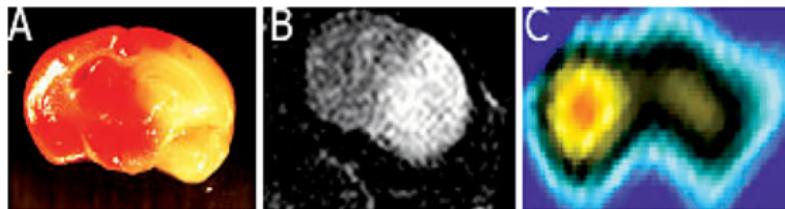


EPR Detection of adducts



Zobrazování pomocí EPR: „EPR Imaging“

Obnovení průtoku krve po ischemii (nedokrvení) mozku¹³



A: Histology

B: MRI

C: EPR Imaging



12

¹²Bruker Corporation

¹³Liu, S., Timmins, G. S., et al. *NMR Biomed* 17, 2004, 327-334

Základní rozdíly mezi CW a pulzní EPR

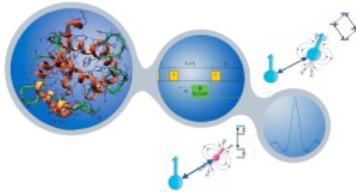
typické pro X- „band“

	Realizace	T/K	$t_p(\frac{\pi}{2})/\text{ns}$	Excit. šířka/MHz(mT)	P/mW	$\nu(B_m)/\text{kHz}$
Pulsní	$B = \text{konst}$ $\nu \neq \text{konst}$	$\ll 293$	10 – 16	$1 \cdot 10^2(3)$	$\geq 1 \cdot 10^6$	–
CW	$B \neq \text{konst}$ $\nu = \text{konst}$	293	–	$1.67 \cdot 10^4(500)$	2 – 20	100

Pulzní EPR nedokáže úplně nahradit CW



CW & pulzní EPR jsou komplementární metody



ESEEM, 2D spectroscopy, Pulse-ENDOR, Pulse-ELDOR (DEER),
Transient EPR and Multi-frequency EPR in Life science, Material science

14

Význam konstanty hyperjemného štěpení/interakce (a/A)

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

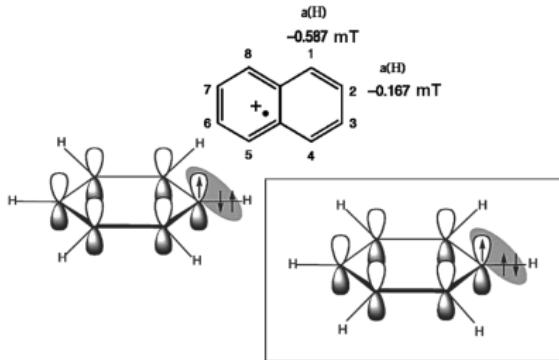
Spinová polarizace:

$$A_{N,\text{iso}}(a_{N,\text{iso}}) < 0 \quad (\text{XVIII})$$

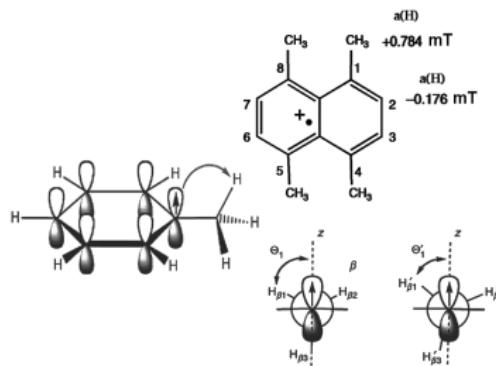
Hyperkonjugace:

$$A_{N,\text{iso}}(a_{N,\text{iso}}) > 0 \quad (\text{XIX})$$

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



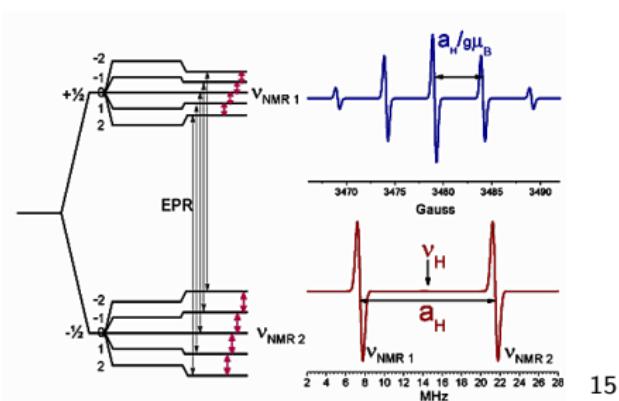
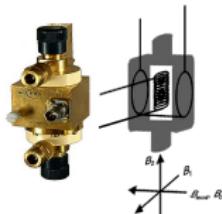
$$A_{H,\text{iso}}(\beta \text{ pos.}) = (K_1 + K_2 \cos^2(\theta_1)) \rho_C^{2p_z}(\text{pop})$$



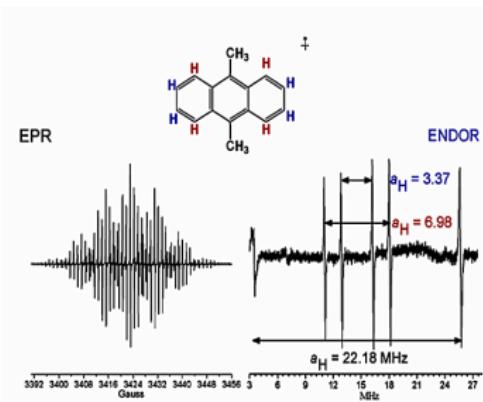
Interakční (štěpná) konstanta

Základní princip „Electron Nuclear Double Resonance“ (ENDOR) Spektroskopie

ENDOR sonda



15



15

¹⁵<http://www.cardiff.ac.uk/chemy/epr/enhancement.html>

Efekt isotopů v EPR spektroskopii („satelity“ ve spektru)

$>\text{N}-\text{O}^{\bullet*}$

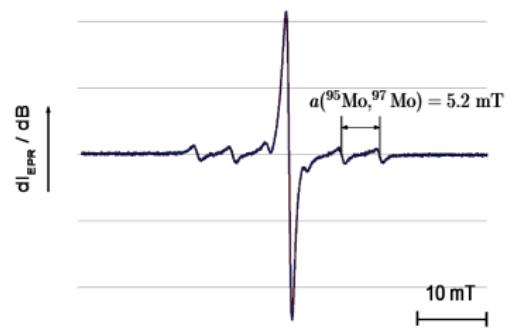
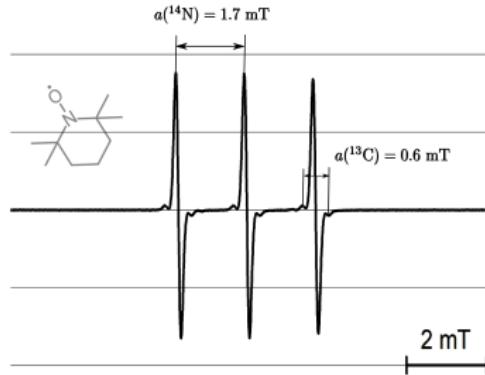
výskyt (^{14}N) = 99.60 %

výskyt (^{13}C) = 1.07 %

Mo^{V}

výskyt (^{95}Mo) = 15.92 %

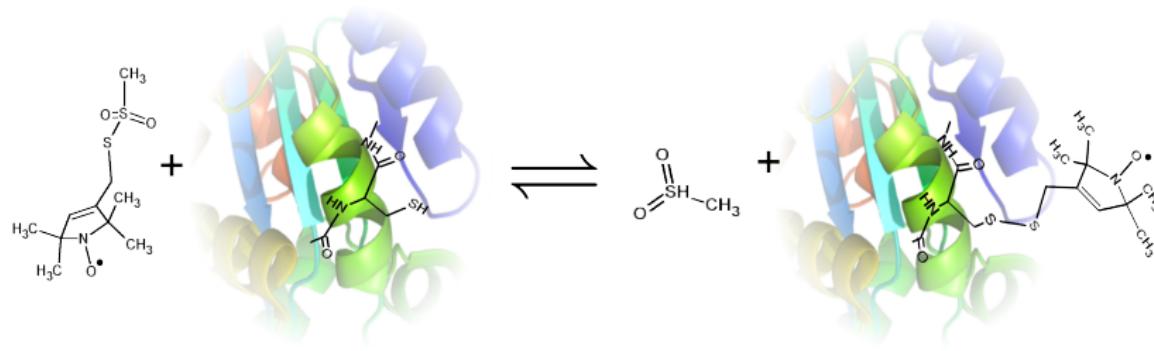
výskyt (^{97}Mo) = 9.95 %



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

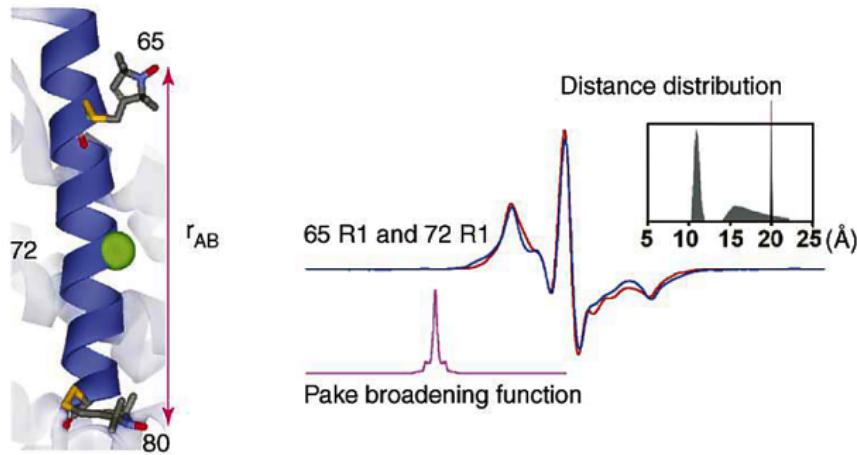
„Side Direct Spin Labeling (SDSL)“ proteinů

Základní schema



„Side Direct Spin Labeling (SDSL)“ proteinů

CW EPR měření vzdáleností do ≈ 2.5 nm



16

¹⁶G. E. Fannuci, D. S. Cafiso; *Curr. Opin. Struc. Biol.* 2006, 16, 644-653