

ELECTRON  
PARAMAGNETIC  
RESONANCE

L. A. BLUMENFELD,  
A. N. TIKHONOV

*This article concerns with the method of electron paramagnetic resonance (EPR) which is widely used in physical, chemical, biological and medical researches. The history of EPR discovery, the basic principles of EPR theory and its instrumentation, the meaning and the importance of the information obtained by the EPR technique are described.*

**Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашло широкие применения в физических, химических, биологических и медицинских исследованиях. Изложены история открытия явления ЭПР, основы теории ЭПР и техники измерений, смысл и значение информации, получаемой с помощью метода ЭПР.**

© Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., 1997

**ЭЛЕКТРОННЫЙ  
ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС**

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, А. Н. ТИХОНОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

**ВВЕДЕНИЕ**

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 году Евгением Константиновичем Завойским, который обнаружил, что парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, может поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля. Поглощение электромагнитного излучения парамагнитными образцами имело избирательный (резонансный) характер, поскольку оно наблюдалось лишь при определенном соотношении между напряженностью постоянного магнитного поля и частотой переменного электромагнитного поля. Поэтому открытое явление получило название *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Метод ЭПР нашел широкие применения в физике, химии, биологии и медицине. В статье рассмотрены история открытия и физические основы явления ЭПР, принципиальные схемы спектрометров ЭПР и сущность информации, получаемой методом ЭПР, приведены примеры спектров ЭПР в химических и биологических системах различного происхождения.

**ПАРАМАГНЕТИЗМ**

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, поэтому магнитные свойства вещества определяются главным образом магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного механического момента электрона, получившего название спина.

В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками. Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются *парамагнетиками*. Парамагнетиками являются некоторые газы (молекулярный кислород O<sub>2</sub>, окись азота NO), щелочные металлы, различные соли редкоземельных элементов и элементов группы железа. Магнитный момент **M** парамагнитного образца складывается из магнитных моментов  $\mu_i$  входящих в него парамагнитных

частиц,  $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i$ , где  $N$  – число парамагнитных

частиц. При отсутствии внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  хаотическое тепловое движение парамагнитных частиц приводит к усреднению до нуля суммарного магнитного момента ( $\mathbf{M} = 0$ ). Если поместить образец в постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$ , магнитные моменты парамагнитных частиц ориентируются вдоль направления вектора  $\mathbf{H}$ , поэтому возникает отличный от нуля суммарный магнитный момент, то есть образец намагничивается. Чем больше напряженность магнитного поля, тем сильнее намагничивается образец. В сравнительно слабых магнитных полях величина индуцируемого магнитного момента  $\mathbf{M}$  пропорциональна напряженности поля:  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость (обычно  $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-6}$ ). У парамагнетиков магнитный момент  $\mathbf{M}$  ориентирован по направлению внешнего поля. Потенциальная энергия  $E$  парамагнитного образца определяется скалярным произведением векторов  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{H}$  по формуле  $E = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H})$ , откуда следует, что энергия парамагнетика в магнитном поле понижается, поскольку  $E = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) < 0$ . Поэтому парамагнетики втягиваются в магнитное поле.

Рассмотрим магнитные свойства свободного парамагнитного атома. Согласно законам квантовой механики, орбитальный механический момент электрона

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar,$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число,  $\hbar = h/(2\pi) = 1,0545 \cdot 10^{-27}$  эрг · с – постоянная Планка. Орбитальный магнитный момент электрона

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\beta,$$

где  $\beta = e\hbar/(2mc) = 9,274 \cdot 10^{-21}$  эрг/Гс – магнетон Бора. Здесь  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света в вакууме. Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона, выражаемое обычно в единицах  $e/(2mc)$ , называется магнитомеханическим отношением или *g-фактором*. В случае магнетизма, обусловленного орбитальным движением электрона, величина *g-фактора* составляет  $g_{\text{орб}} = 1$ .

Электрон обладает также собственным механическим моментом (спином) и соответственно собственным магнитным моментом. В случае чисто спинового магнетизма механический и магнитный моменты электрона

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad \text{и} \quad \mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\beta,$$

где  $s$  – спиновое квантовое число электрона, равное  $s = 1/2$ . В системе единиц  $e/(2mc)$  величина *g-фактора* свободного электрона  $g_s = 2$ .

Если свободный атом содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты

складываются. В этом случае магнитные свойства атома будут определяться значениями квантовых чисел  $L$  и  $S$ , которые характеризуют суммарные моменты, обусловленные орбитальным и спиновым движением электронов в атоме, а также полным квантовым числом  $J$ . Для легких атомов  $L = \sum_i l_i$ ,  $S = \sum_i s_i$ , а величина  $J$  может принимать значения  $J = |L + S|, \dots, |L - S|$ . В этом случае магнитомеханическое отношение можно вычислить по формуле Ланде:

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1).$$

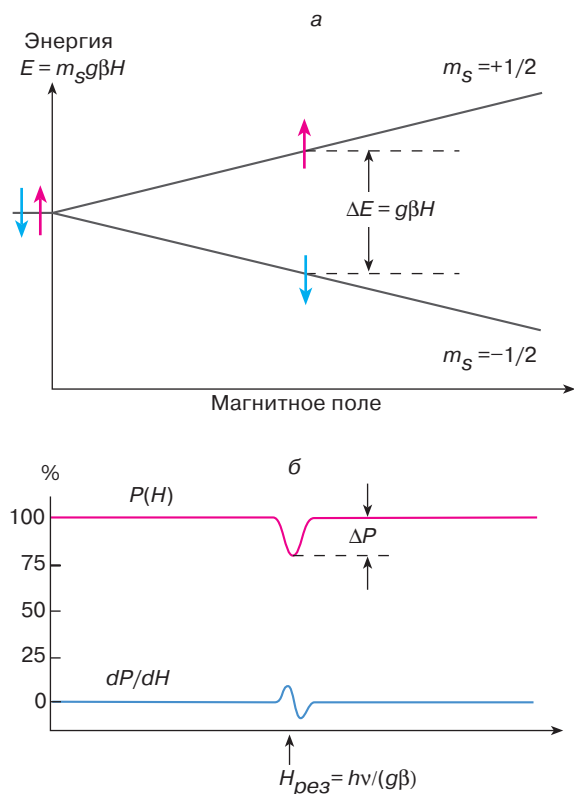
При отсутствии суммарного спинового момента ( $S = 0$ ) получается  $g = 1$ ; при равенстве нулю суммарного орбитального момента ( $L = 0$ ) величина  $g = 2$ , в других случаях возможны промежуточные значения  $1 < g < 2$ .

Различным значениям квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ , как правило, соответствуют разные энергетические уровни атома. Электронные состояния атомов характеризуются также магнитными квантовыми числами  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$ , которые определяют проекции орбитального, спинового и суммарного моментов в заданном направлении (рис. 1). Квантовые числа  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$  могут принимать следующие наборы значений:  $m_L = L, L-1, \dots, -(L-1), -L$ ;  $m_S = S, S-1, \dots, -(S-1), -S$ ;  $m_J = J, J-1, \dots, -(J-1), -J$ . В сферически-симметричном атоме отсутствует какое-либо физически выделенное направление осей координат. Поэтому при отсутствии внешнего магнитного поля энергетические уровни атома, характеризующиеся разными значениями магнитных квантовых чисел, совпадают. Принято говорить, что такие энергетические уровни вырождены по магнитному квантовому числу.

Если атом оказывается во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$ , то в направлении вектора  $\mathbf{H}_0$  можно определить проекции орбитального, спинового и суммарного моментов электронов. В этом случае вырождение по магнитным квантовым числам снимается – разным значениям  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$  отвечают разные уровни энергии. Экспериментально это проявляется в том, что спектральные линии парамагнитных атомов в магнитном поле расщепляются (рис. 1). Расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896 году голландским физиком П. Зеemanом. Эффект Зеemана лежит в основе явления ЭПР.

## ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Первый сигнал ЭПР был получен Е.К. Завойским, который изучал некоторые соли ионов группы железа. Используя разработанный им оригинальный радиотехнический метод регистрации электромагнитного излучения метрового диапазона, Завойский обнаружил, что если на парамагнитный образец,



**Рис. 1.** а – расщепление энергетического уровня электрона в зависимости от магнитного поля  $H_0$ ; б – зависимость мощности  $P$  микроволнового излучения, прошедшего через парамагнитный образец, от напряженности внешнего магнитного поля. Величина  $\Delta P$  – резонансное поглощение микроволнового излучения (сигнал ЭПР). Голубая кривая – первая производная сигнала ЭПР

помещенный в постоянное магнитное поле, подать слабое переменное электромагнитное поле, то при определенном соотношении между напряженностью  $H_0$  постоянного магнитного поля и частотой  $\nu$  переменного поля наблюдается поглощение энергии электромагнитного поля. Условием наблюдения этого эффекта является перпендикулярная ориентация магнитного вектора переменного поля  $\mathbf{H}_1(t)$  по отношению к направлению статического поля  $\mathbf{H}_0$ . Явление магнитного резонанса можно объяснить в рамках классической и квантовой физики.

### Квантовомеханическая интерпретация ЭПР

Для выяснения физической картины явления ЭПР рассмотрим, каким образом постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  и переменное магнитное поле  $\mathbf{H}_1(t)$  влияют на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). Как мы уже отметили, магнитные свойства атома характеризуются значением квантового числа  $J$  – результирующего магнитного момента. В большинстве химических

и биологических систем, исследуемых методом ЭПР, орбитальные магнитные моменты парамагнитных центров, как правило, либо равны нулю, либо практически не дают вклада в регистрируемые сигналы ЭПР. Поэтому ради простоты будем считать, что парамагнитные свойства образца определяются суммарным спином атома  $S$ .

При отсутствии внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. При включении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  происходит расщепление уровня энергии на  $2S + 1$  подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина  $S$  в направлении вектора  $\mathbf{H}_0$ :

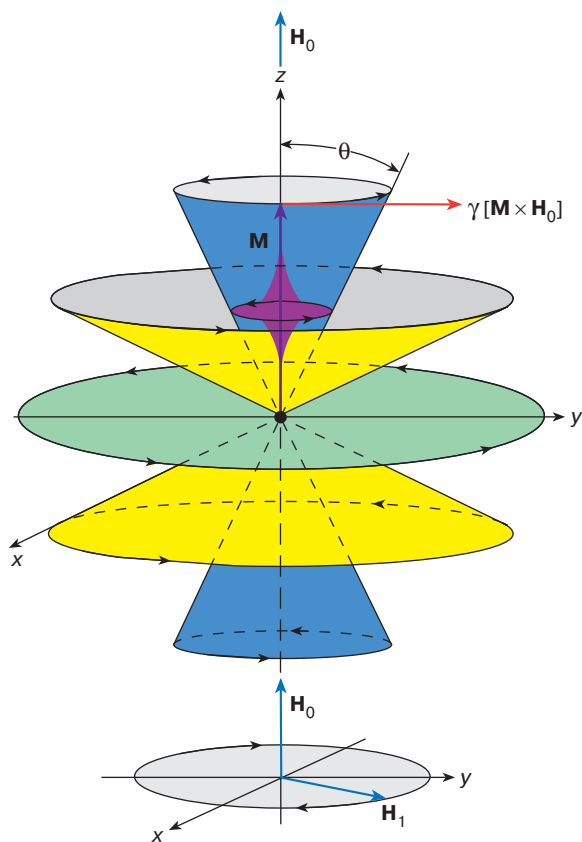
$$E(m_s) = m_s g \beta H_0,$$

где магнитное спиновое квантовое число  $m_s$ , которое может принимать значения  $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$ . В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин  $S = 1/2$ . Этому значению спина соответствуют два зеемановских уровня энергии с  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ , разделенные интервалом  $\Delta E = g \beta H_0$  (рис. 1). Если энергия квантов электромагнитного излучения с частотой  $\nu$ , действующего на систему спинов во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, то есть  $h\nu = g \beta H_0$ , то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями. В этом случае переменное электромагнитное поле, имеющее магнитную компоненту  $\mathbf{H}_1(t)$ , перпендикулярную к статическому полю  $\mathbf{H}_0$ , с одинаковой вероятностью может индуцировать переходы как снизу вверх, так и сверху вниз. Такие индуцированные переходы сопровождаются изменением ориентации спинов (рис. 2). Согласно квантовомеханическим правилам отбора, возможны лишь такие переходы, при которых значение магнитного квантового числа изменяется на величину  $\Delta m_s = \pm 1$ . Такие переходы называются разрешенными. Переход с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением кванта электромагнитного излучения. Переход с верхнего уровня на нижний приводит к излучению кванта с энергией  $\Delta E = g \beta H_0$ .

В состоянии термодинамического равновесия населенности нижнего ( $N_1$ ) и верхнего ( $N_2$ ) уровней различаются. Согласно распределению Больцмана,

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – количество спинов, имеющих значения магнитного квантового числа  $m_s = -1/2$  и  $+1/2$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних уровней ( $N_2/N_1 < 1$ ), электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии). Поэтому в целом будет наблюдаться поглощение энергии



**Рис. 2.** Прецессия магнитного момента  $\mathbf{M}$  парамагнетика в постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}_0$ . Под действием вращательного момента, создаваемого полем  $\mathbf{H}_0$ , магнитный момент совершает круговые вращения по образующей конуса с ларморовской частотой  $\omega_L = \gamma H_0$ . При наложении переменного магнитного поля, вектор напряженности которого  $\mathbf{H}_1$  совершает круговое движение с ларморовской частотой в плоскости, перпендикулярной вектору  $\mathbf{H}_0$ , происходит изменение угла прецессии, приводящее к опрокидыванию магнитного момента  $\mathbf{M}$ . Увеличение угла прецессии  $\theta$  сопровождается поглощением энергии электромагнитного поля, уменьшение  $\theta$  – излучением с частотой  $\omega_L$

электромагнитного поля парамагнитным образом. Такова суть явления ЭПР. Разность энергий соседних зеемановских уровней мала ( $\Delta E \ll kT$ ), поэтому частота излучения соответствует микроволновому или радиочастотному диапазону ( $\lambda \approx 3$  см при  $H_0 \approx 3300$  Э).

До сих пор мы рассматривали идеализированный случай – систему изолированных парамагнитных атомов, которые не взаимодействуют друг с другом и с окружающей их средой. Такая идеализация является чрезвычайно сильным упрощением, в рамках которого нельзя полностью объяснить наблюдаемое на опыте резонансное поглощение электромагнитного излучения. Действительно, по мере

поглощения энергии электромагнитного поля образцом различие в заселенности энергетических уровней будет исчезать. Это означает, что число индуцированных переходов снизу вверх (поглощение энергии) станет уменьшаться, а число переходов сверху вниз (излучение) – возрастать. После того как заселенности верхнего и нижнего уровней сравняются ( $N_2 = N_1$ ), число поглощаемых квантов станет равным числу испускаемых квантов. Поэтому в целом поглощение энергии электромагнитного излучения не должно наблюдаться. В действительности, однако, дело обстоит иначе.

Для того чтобы понять, почему в условиях резонанса парамагнитная система поглощает энергию электромагнитного поля, необходимо учесть явление *магнитной релаксации*. Суть этого явления заключается в том, что парамагнитные частицы могут обмениваться энергией друг с другом и взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами. Так, например, в кристаллах спины могут передавать свою энергию кристаллической решетке, в жидкостях – молекулам растворителя. Во всех случаях независимо от агрегатного состояния вещества по аналогии с кристаллами принято говорить, что спины взаимодействуют с решеткой. В широком смысле слова термин “решетка” относится ко всем тепловым степеням свободы системы, которым спины могут быстро отдавать поглощаемую ими энергию. Благодаря быстрой безызлучательной релаксации спинов в системе успевает восстанавливаться практически равновесное отношение заселенностей зеемановских подуровней, при котором заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего уровня,  $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT) < 1$ . Поэтому число индуцированных переходов снизу вверх, отвечающих поглощению энергии, будет всегда превышать число индуцированных переходов сверху вниз, то есть резонансное поглощение энергии электромагнитного излучения будет превалировать над излучением.

### Классическая интерпретация ЭПР

Допустим, что парамагнитные свойства образца определяются магнитными моментами  $\mu_i$  входящих в него частиц, например магнитных моментов неспаренных электронов парамагнитных атомов или молекул. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных парамагнитных частиц ориентированы хаотически, поэтому суммарный магнитный момент образца равен нулю. Во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  образец намагничивается, то есть возникает неравный нулю суммарный магнитный момент  $\mathbf{M}$ , ориентированный по направлению поля.

Поведение магнитного момента  $\mathbf{M}$  во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  можно уподобить движению магнитного волчка, имеющего механический момент количества движения  $\mathbf{J}$ . Магнитный момент



волчка пропорционален его механическому моменту:  $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{J}$  (в случае электрона векторы  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{J}$  ориентированы в противоположные стороны, то есть  $\gamma < 0$ ). В магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  на волчок действует вращательный момент, определяемый векторным произведением  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0]$ . Уравнение движения магнитного момента  $\mathbf{M}$  в постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  имеет вид

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma [\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0],$$

где  $\gamma$  – отношение магнитного момента к механическому. Из этого уравнения следует, что магнитный момент  $\mathbf{M}$  будет прецессировать (совершать круговые вращения) вокруг вектора  $\mathbf{H}_0$  с круговой частотой  $\omega_L = -\gamma H_0$ . Это явление называется ларморовской прецессией (рис. 2).

Допустим теперь, что помещенный в постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  образец облучается сравнительно слабым переменным электромагнитным полем, у которого вектор магнитного поля  $\mathbf{H}_1(t)$  перпендикулярен постоянному магнитному полю  $\mathbf{H}_0$  ( $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$  и  $|\mathbf{H}_1| \ll |\mathbf{H}_0|$ ). Допустим также, что переменное поле  $\mathbf{H}_1(t)$  поляризовано по кругу, то есть вектор  $\mathbf{H}_1(t)$  вращается в плоскости  $xy$  с круговой частотой  $\omega_1 = 2\pi\nu_1$  (рис. 2). Это значит, что теперь на магнитный момент  $\mathbf{M}$  будет действовать дополнительный вращательный момент  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ , создаваемый переменным магнитным полем. Если частота электромагнитного излучения  $\omega_1$  сильно отличается от частоты ларморовской прецессии  $\omega_L$ , то переменное поле  $\mathbf{H}_1(t)$  не будет оказывать существенного влияния на прецессию вектора  $\mathbf{M}$ . В этом случае разность фаз между векторами  $\mathbf{M}(t)$  и  $\mathbf{H}_1(t)$  непостоянна, поэтому среднее по времени значение дополнительного вращательного момента  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$  будет равно нулю. Однако по мере приближения частоты переменного электромагнитного поля  $\omega_1$  к частоте ларморовской прецессии  $\omega_L$  влияние переменного поля  $\mathbf{H}_1(t)$  на движение вектора  $\mathbf{M}$  будет становиться заметнее. При совпадении частот  $\omega_1$  и  $\omega_L$  векторы  $\mathbf{M}(t)$  и  $\mathbf{H}_1(t)$  будут вращаться синхронно. Это значит, что в условиях резонанса ( $\omega_1 = \omega_L$ ) абсолютная величина дополнительного вращательного момента  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$  будет постоянна и всегда отлична от нуля. Поэтому даже слабое переменное поле  $\mathbf{H}_1(t)$  может существенно влиять на прецессию вектора намагниченности  $\mathbf{M}(t)$ . Под действием переменного поля  $\mathbf{H}_1(t)$  угол прецессии  $\theta$  станет периодически изменяться: вектор намагниченности  $\mathbf{M}(t)$  будет то приближаться к плоскости  $xy$ , то удаляться от нее (рис. 2).

Как мы отмечали выше, энергия магнитного момента  $\mathbf{M}$  во внешнем магнитном поле зависит от его ориентации,  $E = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) = -|\mathbf{M}| \cdot |\mathbf{H}| \cos\theta$ . Отклонение вектора намагниченности  $\mathbf{M}(t)$  от оси  $z$  (увеличение угла прецессии  $\theta$ ) отвечает увеличению энергии парамагнетика, которое происходит за счет

поглощения энергии переменного магнитного поля  $\mathbf{H}_1(t)$ . Приближение вектора  $\mathbf{M}(t)$  к оси  $z$  (уменьшение угла  $\theta$ ) сопровождается понижением энергии магнитного момента  $\mathbf{M}$ , которая будет выделяться в форме электромагнитного излучения с резонансной частотой  $\omega_{\text{рез}} = \omega_L$ . Таким образом, если отвлечься от процессов магнитной релаксации, то оказывается, что в течение полупериода, когда вектор  $\mathbf{M}(t)$  приближается по направлению к вектору внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ , энергия переменного магнитного поля будет излучаться образом, а во время следующего полупериода – поглощаться. Поэтому, казалось бы, в целом парамагнитный образец не должен поглощать энергию электромагнитного излучения. Однако спины могут безызлучательно (в виде тепла) отдавать поглощаемую ими энергию решетке, в результате чего резонансное поглощение энергии будет преобладать над излучением. Так можно объяснить явление ЭПР в рамках классической (неквантовой) физики.

Заметим, что условием резонансного поглощения энергии электромагнитного излучения является не только равенство частот  $\omega_1$  и  $\omega_L$ , но и совпадение направления круговой поляризации переменного поля  $\mathbf{H}_1(t)$  с направлением прецессии вектора намагниченности  $\mathbf{M}(t)$  в поле  $\mathbf{H}_0$ . На практике пользуются линейно поляризованным электромагнитным излучением, которое всегда можно представить в виде суперпозиции двух излучений одинаковой частоты, поляризованных по кругу, но вращающихся в разные стороны. Спектрометры ЭПР устроены так, что с образцом взаимодействует только правильно поляризованная компонента.

Открытие ЭПР предшествовали несколько работ выдающихся физиков. Еще в 1922 году А. Эйнштейн и П. Эренфест упомянули о возможности переходов между магнитными энергетическими подуровнями атомов под действием излучения. Исходя из этого, Я.Г. Дорфман в 1923 году предсказал резонансное поглощение электромагнитного излучения парамагнетиками. Голландский физик К.Й. Гортер пытался непосредственно зарегистрировать резонансное поглощение энергии парамагнетиками калориметрическим методом, основанным на измерении теплового эффекта. Однако этот метод оказался недостаточно чувствительным. Впервые зарегистрировать сигналы ЭПР удалось Е.К. Завойскому, который воспользовался для этого радиотехническим методом и разработал соответствующую высокочувствительную аппаратуру. Первую теоретическую интерпретацию явления ЭПР как индуцированного резонансного перехода между соседними зеемановскими уровнями дал Я.И. Френкель.

## СПЕКТРОМЕТРЫ ЭПР

Е.К. Завойский проводил свои первые измерения в радиочастотном диапазоне электромагнитного излучения ( $\lambda \approx 25$  м), которому соответствует

резонансное значение магнитного поля  $H_{\text{рез}} = hv/(g\beta) \approx 4$  Э. Затем он использовал микроволновое излучение и наблюдал резонансное поглощение энергии в полях около 1000 Э. В дальнейшем диапазон излучений, используемых для регистрации ЭПР, существенно расширился. В настоящее время в спектрометрах ЭПР чаще всего используют источники электромагнитного излучения в интервале длин волн  $\lambda \approx 2$  мм–10 см, соответствующего диапазону сверхвысоких частот (СВЧ).

Экспериментально подобрать условия парамагнитного резонанса можно двумя способами. Поместив образец в постоянное магнитное поле  $H_0$ , можно затем постепенно изменять частоту электромагнитного излучения. По достижении резонансной частоты образец начнет поглощать энергию. Именно так были устроены самые первые спектрометры ЭПР. Однако изменять частоту микроволнового излучения в широком диапазоне весьма непросто. Поэтому в дальнейшем стали использовать другой, технически гораздо более простой и удобный способ, когда при постоянном значении частоты  $\nu$  переменного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь тем самым выполнения условия резонанса  $h\nu = g\beta H_{\text{рез}}$ .

Схема простейшей установки для регистрации ЭПР представлена на рис. 3. Спектрометры ЭПР включают в себя в качестве обязательных элементов следующие устройства.

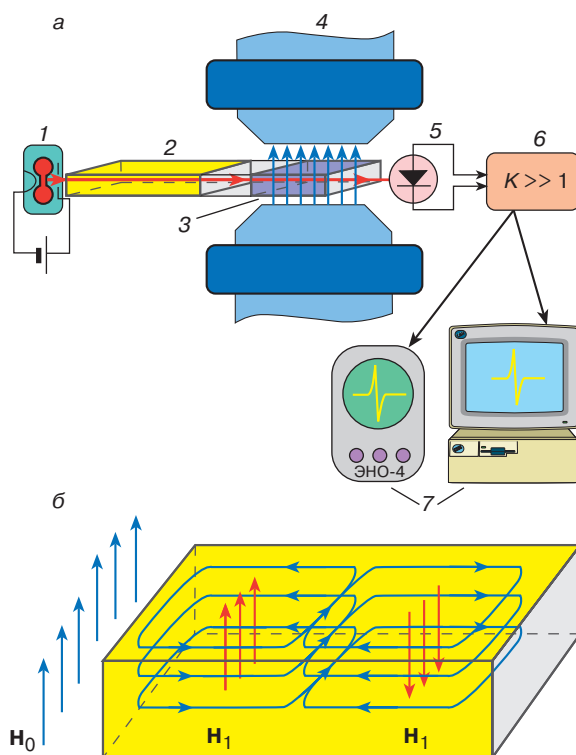
1. Генератор электромагнитного излучения (обычно для этой цели используют устройства, называемые клистродами). В современных спектрометрах ЭПР чаще всего используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ( $\lambda \approx 3$  см), которое соответствует частоте  $\nu \approx 10^{10}$  Гц.

2. Волноводы – полые металлические трубы, имеющие в сечении прямоугольную форму. Волноводы предназначены для передачи электромагнитного СВЧ-излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ.

3. Объемные резонаторы, внутри которых концентрируется энергия электромагнитного излучения. Схема расположения силовых линий магнитного и электрического полей в резонаторе показана на рис. 3. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается исследуемый образец.

4. Электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для создания сильных магнитных полей ( $H \approx 50$  кЭ), которые необходимы для создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения СВЧ ( $\lambda \approx 2$  мм), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом.

5. Детектор электромагнитного излучения.



**Рис. 3.** а – схема спектрометра ЭПР: 1 – генератор микроволнового излучения, 2 – волновод, 3 – резонатор, 4 – магнит, 5 – детектор микроволнового излучения, 6 – усилитель сигнала ЭПР, 7 – регистрирующие устройства (ЭВМ или осциллограф); б – распределение силовых линий магнитного (голубые линии) и электрического (красные линии) полей в резонаторе

6. Электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором.

7. Регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.

В спектрометрах проходного типа (рис. 3), которые конструктивно наиболее просты, непосредственно регистрируют мощность  $P$  излучения СВЧ, попадающего на детектор после прохождения излучения через резонатор с образцом. При этом измеряют зависимость мощности прошедшего излучения от напряженности поля  $H_0$ , то есть зависимость  $P = P(H_0)$ . Если диапазон изменений магнитного поля  $H_0$  включает в себя резонансное значение  $H_{\text{рез}}$ , то при достижении величины поля  $H_0 = H_{\text{рез}}$  мощность излучения, попадающего на детектор, будет уменьшаться (рис. 1). Уменьшение тока детектора, называемое сигналом ЭПР, является свидетельством того, что исследуемая система содержит парамагнитные частицы.

Для повышения чувствительности спектрометров применяют более сложные схемы регистрации сигналов ЭПР. В частности, во всех современных

спектрометрах ЭПР используется принцип высокочастотной модуляции поля  $H_0$ , когда на линейно меняющееся поле  $H_0$  накладывается слабое модулирующее поле  $H_m$ , изменяющееся по синусоидальному закону. В результате на выходе спектрометра появляется сигнал ЭПР, представляющий собой первую производную поглощения СВЧ от поля  $H_0$ , то есть  $\partial P/\partial H_0$ . Использование этого и других конструктивных приемов позволяет существенно повысить чувствительность и разрешающую способность спектрометров ЭПР.

### ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОВ ЭПР

Рассмотрим кратко некоторые характеристики сигналов ЭПР, которые могут давать важную информацию об природе и электронной структуре парамагнитных частиц.

#### g-Фактор

Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной  $g$ -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально  $g$ -фактору,  $H_{\text{рез}} = hv/(g\beta)$ . Измерение величины  $g$ -фактора дает важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Как было сказано выше, для свободного электрона  $g = 2$ . С учетом поправки, обусловленной влиянием флуктуаций электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет  $g = 2,0023$ . В очень многих важных случаях (органические свободные радикалы, парамагнитные дефекты кристаллических решеток и др.) величины  $g$ -факторов отличаются от чисто спинового значения не более чем во втором знаке после запятой. Однако это не всегда так. Парамагнитные частицы, исследуемые методом ЭПР, как правило, не являются свободными атомами. Воздействие анизотропных электрических полей, окружающих атомов, расщепление зеемановских уровней в нулевом внешнем магнитном поле (см. ниже) и другие эффекты часто приводят к существенным отклонениям  $g$ -фактора от чисто спинового значения и к его анизотропии (зависимости  $g$ -фактора от ориентации образца во внешнем магнитном поле). Значительные отклонения  $g$ -факторов от чисто спинового значения  $g = 2,0023$ , как мы уже отмечали выше, наблюдаются при наличии достаточно сильного спин-орбитального взаимодействия.

#### Тонкая структура спектров ЭПР

Если спиновый и орбитальный моменты в атоме отличны от нуля, то за счет взаимодействия спинового и орбитального моментов (спин-орбитальное взаимодействие) энергетические уровни могут дополнительно расщепиться. В результате этого вид спектра ЭПР усложнится и вместо одной спектральной линии в спектре ЭПР появятся несколько линий. В этом случае говорят о том, что спектр ЭПР

имеет тонкую структуру. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия расщепление зеемановских уровней может наблюдаться даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Мы проиллюстрируем появление тонкой структуры на примере спектра ЭПР хромовых квасцов. Ион  $\text{Cr}^{3+}$  имеет суммарный спин  $3/2$  (три неспаренных электрона), следовательно, возможны четыре значения магнитного квантового числа:  $m_s = 3/2, 1/2, -1/2$  и  $-3/2$ . В хромовых квасцах сильная спин-орбитальная связь и электрическая анизотропия кристаллической решетки приводят к тому, что расщепление энергетического уровня происходит в нулевом поле, при этом энергетический уровень расщепляется на два уровня, соответствующие значениям  $m_s = \pm 3/2$  и  $\pm 1/2$  (рис. 4). В магнитном поле каждый из этих уровней расщепляется на два

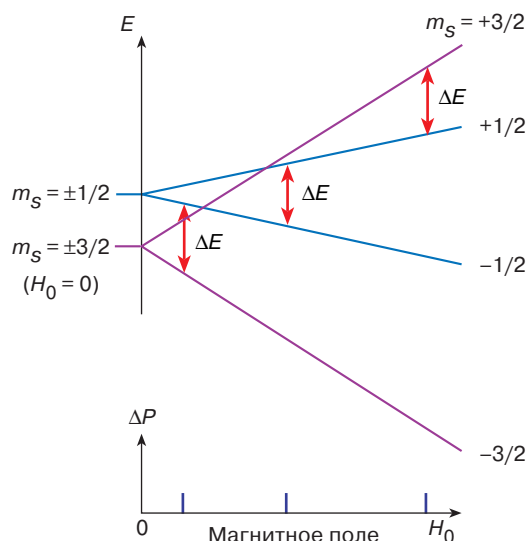


Рис. 4. Схема энергетических уровней ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , иллюстрирующая возникновение тонкой структуры спектра ЭПР

подуровня. Учитывая правило отбора для переходов между электронными зеемановскими уровнями ( $\Delta m_s = \pm 1$ ), получим схему электронных переходов, показанную на рис. 4. Из той схемы видно, что условие резонанса ( $\Delta E = g\beta H$ ) будет выполняться при трех разных значениях магнитного поля, благодаря чему в спектре ЭПР появятся три резонансные линии, то есть возникнет тонкая структура спектра ЭПР.

#### Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомы ядра, обладающие собственными магнитными моментами ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  и т.д.), то за счет взаимодействия электронных и ядерных магнитных

моментов возникает сверхтонкая структура (СТС) спектра.

Рассмотрим возникновение СТС на примере взаимодействия неспаренного электрона с парамагнитным ядром азота (рис. 5). Такое взаимодействие наблюдается в молекуле NO, а также в нитроксильных радикалах, которые широко используются для исследования различных биологических систем. Если неспаренный электрон локализован вблизи ядра азота, то к внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}_0$ , действующему на электрон, добавляется магнитное поле, создаваемое магнитным моментом  $\mu_N$  ядра азота. Ядро азота имеет спин  $I = 1$ , поэтому возможны три проекции магнитного момента  $\mu_N$ : по направлению, перпендикулярно и против внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ . Этим ориентациям ядерного спина соответствуют значения магнитного квантового числа  $I_z = +1, 0, -1$ . Поэтому за счет взаимодей-

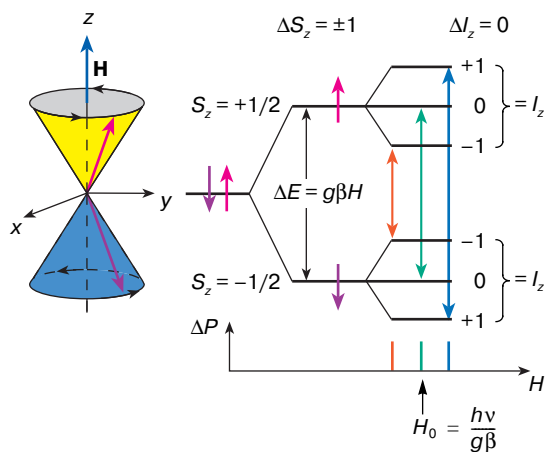


Рис. 5. Схема энергетических уровней, иллюстрирующая возникновение сверхтонкой структуры спектра ЭПР парамагнитной молекулы NO

ствия неспаренного электрона с ядром азота каждый из зеемановских уровней энергии неспаренного электрона расщепится на три подуровня (рис. 5). Индуцируемые микроволновым излучением переходы между энергетическими уровнями должны удовлетворять квантовомеханическим правилам отбора:  $\Delta S_z = \pm 1$  (ориентация спина электрона изменяется) и  $\Delta I_z = 0$  (ориентация ядерного спина сохраняется). Таким образом, в результате сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПР нитроксильного радикала появятся три линии, соответствующие трем возможным ориентациям магнитного момента ядра азота ( $I_z = -1, 0, +1$ ).

### Ширина спектральной линии

Сигналы ЭПР характеризуются определенной шириной спектральной линии. Связано это с тем,

что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если вследствие взаимодействия неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами и решеткой эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализоваться не при одном значении поля  $H_0$ , а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и спин-решеточное взаимодействия, тем шире спектральная линия. В теории магнитного резонанса принято характеризовать взаимодействие спинов с решеткой так называемым временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ , а взаимодействие между спинами – временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Ширина одиночной линии ЭПР обратно пропорциональна этим параметрам:

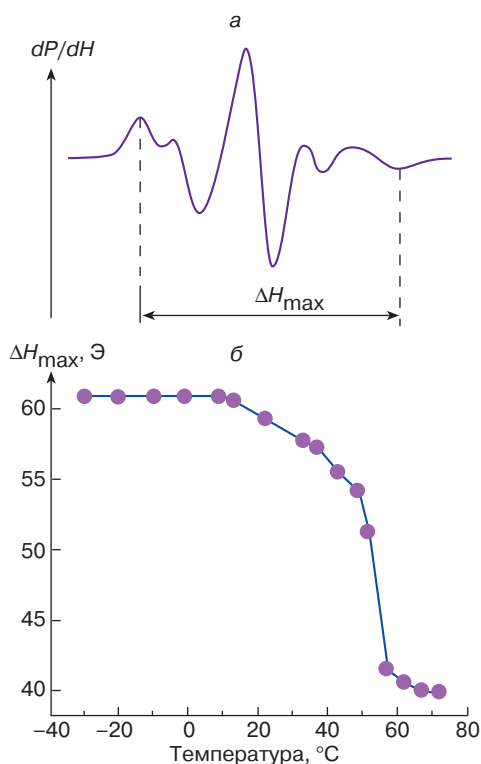
$$\Delta H \sim T_1^{-1}, T_2^{-1}.$$

Времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  зависят от природы парамагнитных центров, их окружения и молекулярной подвижности, температуры.

Исследование формы спектра ЭПР в зависимости от различных физико-химических факторов является важным источником информации о природе и свойствах парамагнитных центров. На рис. 6, а показан типичный спектр ЭПР одного из стабильных азотокисных свободных радикалов, которые часто употребляются в химических и биофизических исследованиях. Форма спектров ЭПР таких радикалов чувствительна к изменениям их окружения и подвижности, поэтому они часто используются в качестве молекулярных зондов, с помощью которых изучают микровязкость и структурные изменения в различных системах: в растворах, полимерах, биологических мембранах и макромолекулярных комплексах. Так, например, из температурной зависимости интенсивности и ширины спектров ЭПР спиновых зондов можно получить важную информацию о фазовых переходах в системе, содержащей парамагнитные центры. На рис. 6, б показана температурная зависимость одного из параметров спектра ЭПР ( $\Delta H_{\max}$  – расстояние между крайними компонентами СТС) для азотокисного радикала, растворенного в многослойной пленке жидкокристаллического типа, сформированной из молекул дистеарофосфатидилхолина. Подобные структуры составляют основу биологических мембран. Видно, что температурная зависимость параметра  $\Delta H_{\max}$  имеет характерный излом, по которому можно судить о том, что при температуре  $53^\circ\text{C}$  в системе происходит фазовый переход, сопровождающийся увеличением подвижности молекул азотокисного радикала.

Перечисленные выше характеристики спектров ЭПР –  $g$ -фактор, тонкая и сверхтонкая структура спектра ЭПР, ширины отдельных компонент спектра – являются своего рода “паспортом” парамагнитного образца, по которому можно





**Рис. 6.** а – спектр ЭПР нитроксильного радикала, растворенного в многослойной пленке из молекул дистеарофосфатидилхолина. Форма спектра ЭПР определяется молекулярной подвижностью и ориентацией нитроксильного радикала; б – зависимость параметра спектра ЭПР  $\Delta H_{\max}$  от температуры. Резкое уменьшение параметра  $\Delta H_{\max}$  при температуре 53°C обусловлено увеличением молекулярной подвижности радикала в результате фазового перехода молекул дистеарофосфатидилхолина из гелеобразного (“твердого”) состояния в жидкокристаллическое (“жидкое”)

идентифицировать источник сигнала ЭПР и определить его физико-химические свойства. Так, например, наблюдая за сигналами ЭПР биологических объектов, можно непосредственно следить за

ходом внутриклеточных процессов в листьях растений, тканях и клетках животных, в бактериях.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.
2. *Инграм Д.* Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
3. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
4. *Керрингтон А., Маклечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.

\* \* \*

Лев Александрович Блюменфельд, доктор химических наук, профессор кафедры биофизики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, главный научный сотрудник Института биохимической физики РАН, действительный член Российской академии естественных наук. Область научных интересов: магнитная радиоспектроскопия, молекулярная биофизика, биоэнергетика. Автор пяти книг и около 300 статей в отечественных и зарубежных научных журналах.

Александр Николаевич Тихонов, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры биофизики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: биофизика фотосинтеза, биоэнергетика, магнитная радиоспектроскопия. Автор трех книг и более 130 статей в отечественных и зарубежных научных журналах.