

О. Я. ГРИНБЕРГ, А. А. ДУБИНСКИЙ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ

РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ СПЕКТРОВ Э.П.Р.
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО НАСЫЩЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 IV 1970)

Вследствие того, что спектры э.п.р. практически всех органических радикалов и многих парамагнитных ионов имеют примерно одинаковые g -факторы, регистрируемые в эксперименте сигналы э.п.р., часто представляют собой наложения спектров двух или нескольких центров. Интерпретация таких спектров затруднена; кроме того, сигнал одного из центров может полностью маскировать остальные спектры. В литературе предложено несколько способов разделения перекрывающихся сигналов, основанных на различии релаксационных характеристик магнитных центров (см. обзор (1), а также (2, 3)). Эти методы основаны на разном поведении сигналов при увеличении микроволновой мощности, падающей на образец: один из сигналов «насыщается», а другие при этом могут «проявиться». Для таких экспериментов обычно необходимо иметь очень широкий

диапазон мощностей, поэтому различить сигналы удавалось только в некоторых специальных случаях.

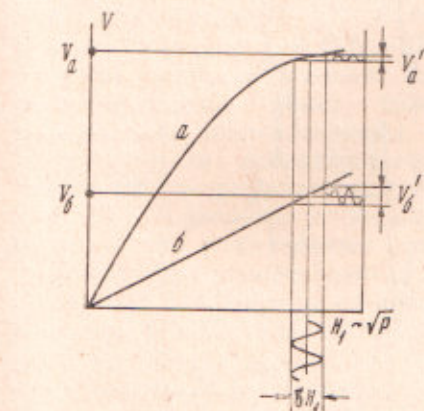


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала э.п.р. от мощности с.в.ч. при обычном (V) и дифференциальном (V') насыщении

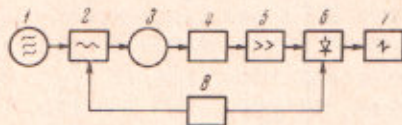


Рис. 2

Рис. 2. Блок-схема регистрации сигнала э.п.р. по методу дифференциального насыщения. 1 — клистрон, 2 — модулятор, 3 — проходной резонатор, 4 — сигнальный тракт спектрометра э.п.р., 5 — усилитель, 6 — синхронный детектор, 7 — самописец, 8 — генератор частоты 135 гц

В настоящей работе предлагается новый метод разделения сигналов э.п.р., который может быть использован при работе на стандартных спектрометрах э.п.р. (типа РЭ-1301) и позволяет, как показано на конкретных примерах, эффективно разделять спектры с различными релаксационными характеристиками. В отличие от метода последовательного насыщения, в прилагаемом методе мощность с.в.ч., падающая на образец, модулируется по амплитуде на низкой частоте Ω , так что $H_1 = H_{10} + \delta H_1 \cos \Omega t$, где H_1 — амплитуда колебаний магнитной составляющей, $\delta H_1 \ll H_{10}$ — амплитуда модуляции. Независимо от способа регистрации сигнал э.п.р. при этом будет замодулирован на частоте Ω и после усиления и синхронного детектирования мы получим сигнал

$$V'_{\chi''} \approx \frac{dV_{\chi''}}{dH_1} \delta H_1$$

Зависимость сигнала поглощения от H_1 описывается обычно соотношением (*):

$$V_{x''} = aNH_1Z^{1/2}f'(H), \quad (A)$$

где $f'(H)$ — форма линии в спектре э.п.р., N — число парамагнитных центров, a — приборный коэффициент, Z — фактор насыщения, равный $1 / (1 + 1/4\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$ (T_1 и T_2 — времена продольной и поперечной релаксации). Для сигнала на частоте модуляции мощности при $\delta H_1 \ll H_1$ получим $V_{x''} \approx aN\delta H_1 Z^{1/2} f'(H)$. Таким образом, отношение амплитуд двух перекрывающихся сигналов при обычном методе регистрации, как видно из (A), равно $(N_1 / N_2) (Z_1 / Z_2)^{1/2}$, а при дифференциальном насыщении — $(N_1 / N_2) (Z_1 / Z_2)^{1/2}$.

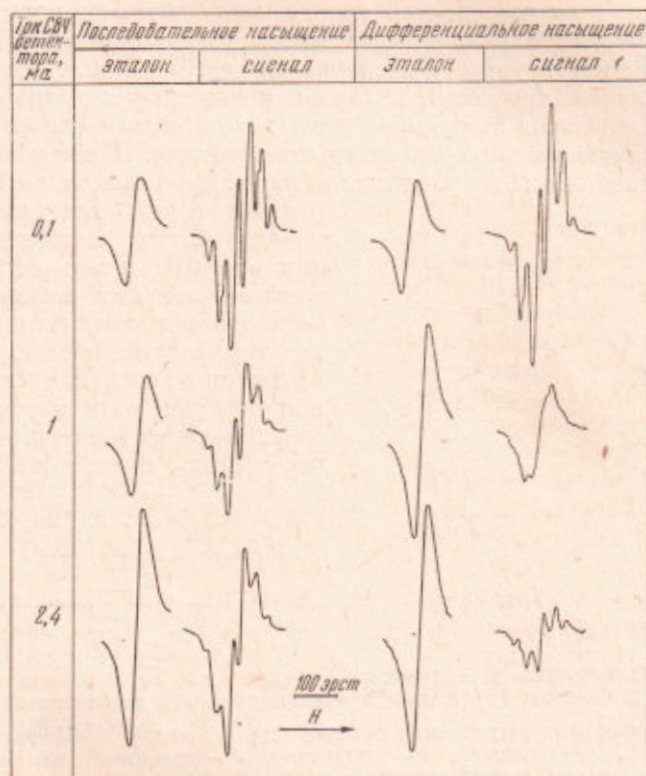


Рис. 3. Последовательное и дифференциальное насыщения γ -облученного при 77°K ПЭ. Для сравнения интенсивностей спектров радикалов в ПЭ приведены спектры эталонов ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Ясно, что сигналы с разными временами релаксации, T_1 , T_2 в последнем случае будут различаться гораздо резче, например, если $Z_1 \approx 1$, $Z_2 \approx 0,1$, то при обычном насыщении $V_1 / V_2 \approx 3N_1 / N_2$, а при дифференциальном $V_1' / V_2' \approx 30N_1 / N_2$. Происходит это потому, что насыщающий спектр не модулируется и сигнал на частоте Ω резко ослабляется (см. рис. 1). Формула (A) справедлива для неоднородно уширенных спектров, в условиях медленного прохождения. Характер зависимости $V_{x''}$ от H_1 , при которой $\partial V_{x''} / \partial H_1$ падает с ростом H_1 , сохраняется и при однородных линиях или в спектрах, записанных в условиях быстрого прохождения. Таким образом, характер насыщения, механизм релаксации и эффекты прохождения при использовании данной методики несущественны.

Возможности предложенной методики были использованы для разделения спектров э.п.р. макрорадикалов в облученных полимерах. На рис. 2 приведена блок-схема модификации стандартного радиоспектрометра ЭПР-2 ИХФ, позволяющая наблюдать дифференциальное насыщение (д.н.) сигналов.

На рис. 3 приведены спектры э.п.р. γ -облученного при 77° К полиэтилена (ПЭ). Шестикомпонентный спектр, получаемый при сравнительно низких уровнях мощности с.в.ч. обычным способом регистрации, относится (5) к срединному алкильному радикалу —CH₂—CH—CH₂—. При обычном насыщении, как видно из рис. 3, не удается обнаружить даже намеков на спектры радикалов другого типа (повышение мощности с.в.ч. лишь «ухудшает» разрешенность спектра). Метод д.н. позволил выделить в чистом виде пятикомпонентный спектр, относящийся, в соответствии с интерпретацией (6), к концевому радикалу —CH₂—CH₂—. Спектры радикалов такого типа регистрировались ранее только в специально приготовленных образцах (фотолиз ориентированных пленок ПЭ ультрафиолетовым светом (6)). Сравнение с эталоном показало, что γ -облученный при 77° К ПЭ содержит концевых радикалов ~ 5% от общего числа радикалов.

На рис. 4 приведены спектры э.п.р. γ -облученного при 77° К полиоксиметилена (ПОМ), полученные методом д.н. Обычный способ регистрации дает (5) спектр радикала —CH₂—O· (I). Наблюдаемые при разогреве ПОМ или при высокотемпературном радиоллизе (7, 8) спектры радикалов —O—CH₂ (II) и —O—CH—O— (III) без предварительного разогрева обычным методом не регистрируются. Метод д.н. выявляет в составе спектра триплет от радикала (II) и дублет от радикала (III) (рис. 3, в).

В числе других примеров укажем, что метод д.н. позволяет четко разделить сигналы захваченного электрона и радикалов в γ -облученных при 77° К спиртах. В ряде случаев этот метод выявляет структуру запрещенных переходов, которые, как правило, насыщаются гораздо хуже разрешенных.

Таким образом, предлагаемый метод даже при работе на стандартном спектрометре позволяет разделять сложным образом перекрывающиеся спектры и «проявлять» полностью замаскированные сигналы э.п.р.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Муромцев, И. Г. Ахвледиани, Хим. высоких энергий, 2, 483 (1968).
² В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высокомолек. соед., А 9, 171 (1967). ³ Л. С. Любченко, В. А. Лившиц, В. П. Стригуцкий, ДАН, 186, 860 (1969). ⁴ A. Portis, Phys. Rev., 90, 1071 (1953). ⁵ Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805 (1959).
⁶ B. Randy, H. Yoshida, J. Polym. Sci. C, 12, 263 (1966). ⁷ H. Yoshida, B. Randy, J. Polym. Sci. A, 3, 2289 (1965). ⁸ М. Б. Нейман и др., Высокомолек. соед., 5, 1339 (1963).



Рис. 4. Дифференциальное насыщение γ -облученного при 77° К ПОМ при разных токах с.в.ч. детектора (ма): а — 0,05, б — 0,8, в — 2,0. Относительное усиление при регистрации спектров 1:6:15; масштаб развертки поля 10 эрст/мм