الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم و التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة ليسانس في تخصص هندسة الطرائق

تحت عنوان:

مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني (RPE) و تطبيقاته في الجذور الحرة

من إعـــــــــداد:

- بن الصغير البشير
- عويطي سالـم

تحت إشراف الأستاذ:

نغموش نصر صالح

2011 /2010

الفهرس

شكـــــــر و تقديـــــــــــــير

إهـــــــــــــــــــــــداء

ملخـــــــــص.

مقدمة عامة.....أوب

الفصل الأول: مطيافية الرنين البارا مغناطيسي الالكتروني (RPE)

I.مدخل إلى ميكانيك الكم.....03

I.1. العزم المغناطيسي (*magnetic moment*).....05

I.2. العزم الحركي الذاتي – السبيني 06

I.3. العزم السبيني للنواة.....08

I.4. رنين العزم المغناطيسي للإلكترون.....09

II. مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني.....09

II.1. تاريخها.....09

II.2. المبادئ الأساسية في RPE.....10

II .1.2. الإلكترون الحر.....10

II.2.2. البنية الدقيقة للتزاوج.....12

II.3. ملخص القواعد الأساسية في طيف R P E.....13

الفصل الثاني: تطبيقات المطيافية الرنين النووي البارامغناطيسي الالكتروني في الجذور الحرة

I. الجذور الحرة.....14

I.1. وصف الجذور الحرة في التفاعلات الكيميائية.....14

I.2.التسمية.....14

I.3. تكون الجذور الحرة.....15

I.4. الاستقرارية والثبات.....15

I.5. الجذور الحرة في علم الأحياء.....16

II- تطبيقات المطيافية R P E في الكيمياء العضوية 16

II.1. الرنين النووي المغناطيسي للجذور الحرة.....17

II.2. الدراسة الضوئية في درجة حرارة منخفضة 17

II.3. طريقة تشكيل الجذور الحرة المستمرة Flow-up 17

II.4. طريقة تفخيخ الجذور الحرة Spin trapping 18

II.4.1. المبدأ.....19

II.4.2. تعريف النتروكسيد.....19

الفصل الثالث: أمثلة عن أطياف بعض الجذور الحرة باستخدام (R P E)

أمثلة لنماذج من الجذور الحرة ذات الأنظمة موحدة الخواص 22

مثال01: طيف(RPE) لمسحوق جذري لـ 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle 22

مثال02: طيف(RPE)لجذر الهيدروجين($H^{\bullet}$).....23

مثال03: طيف(RPE)لجذر نيتروكسيد.....25

مثال04: طيف(RPE) لمعقد ايزوتروبي 27

مثال05: طيف RPE للجذر$^{\bullet}CH_2OH$.....30

خاتمـــــــــــة.

شكـــــر وتقديـــــر

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا إلى انجاز هذا العمل نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل ، ونخص بالذكر الأستاذ المحترم**"نغموش نصر صالح"** الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عونا لنا في إتمام هذه المذكرة.

ولا يفوتنا أن نشكر كل أساتذة السنة الثالثة هندسة الطرائق .

اهـــــــــداء

الحمـــــد لله رب العـــــالمين والصـــــلاة والســـــلام علـــــى خـــــاتم الأنبيـــــاء والمرســـــلين

أهـــــــــــــــــدي هـــــــــــــــــذا العمـــــــــــــــــل إلـــــــــــــــــى:

مـن ربتنـي وأنـارت دربـي وأعـانتني بالصـلوات والـدعوات، إلـى أغلـى إنسـان فـي هـذا الوجـود أمـي الحبيبـة إلـى مـن عمـل بكـد فـي سـبيلي وعلمنـي معنـى الكفـاح وأوصـلني إلـى مـا أنـا عليـه أبـى الكـريم أدامـه الله لـي إلى إخوتي : أخي الكبير مصباح ،عادل ومحمد إلى أخواتي: فاطمة و ابنها يوسف ، وردة و الصغيرة مروة.

والـى خـالتي و عمـي مصـباح إلـى مـن عمـل معـي بكـد بغيـة إتمـام هـذا العمـل، إلـى صـديقي ورفيـق دربـي سـالم عويطي إلى الأصدقاء : و اذكر : مكي صدام * حوامد عبد العالي * بن عمر رياض * العجالي التجاني * زيتونه حمد يوسف * إلـى جميـع أسـاتذة قسـم: ثالثـة هندسـة الطرائـق إلـى كـل طلبـة السـنة الثالثـة هندسـة الطرائـق دفعـة 2011.

البشـــــــــــير

أهـــــدي هـــــذا العمـــــل المتواضـــــع أمـــــي و أبـــــي العزيـــــزين حفظهمـــــا الله لـــــي اللّـــــذان ســـــهرا وتعبـــــا علـــــى تعليمـــــي فـــــي إتمـــــام هـــــذا العمـــــل مـــــن قريـــــب أو مـــــن بعيـــــد وإلـــــى أفـــــراد أســـــرتي ، ســـــندي فـــــي الـــــدنيا ولا أحصـــــي لهـــــم فضـــــل و خاصـــــة الطالـــــب ضـــــو إلـــــــــــى كـــــــــــل الأصـــــــــــدقاء و الأحبـــــــــــاب مـــــــــــن دون اســـــــــــتثناء

إلى أساتذتي الكرام و كل رفقاء الدراسة

ســـــــــــــــــالم

وفي الأخير أرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعا يستفيد منه جميع الطلبة المتربصين المقبلين على التخرّج

قائمـــــة الأشـــــكال

الشكـــل	العنـــــــــــــــــــــوان	الصفحة
الشكل01	حركة الإلكترون حول النواة	03
الشكل02	مربّع العزم المغناطيسي.	05
الشكل03	مجال العزم المغناطيسي.	05
الشكل04	دوران الإلكترون حول نفسه	07
الشكل05	اتجاه ثنائي القطب في حقل مغناطيسي و قيمة الطاقة	10
الشكل06	مخطط مستوى الطاقة	11
الشكل07	مستويات الطاقة لتزاوج الهيدروج	12
الشكل08	جهاز ديكسون	18
الشكل09	أعلى أفلاك جزيئية لمجموعة امينو أكسيد	20
الشكل10	طيف(RPE) لـ 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle	22
الشكل11	طيف(RPE) لجذر ($H^{\bullet}$)	23
الشكل12	الانتقالات المسموحة للطاقة	23
الشكل13	طيف(RPE) لجذرنيتروكسيد	25
الشكل14	طيف(RPE) ايزوتروبي يحتوي على Cu(II) (I = 3/2)	27
الشكل15	الانتقالات المسموحة للطاقة	27
الشكل16	طيف(RPE) للجذر $CH_2OH^{\bullet}$	30
الشكل17	الانتقالات المسموحة للطاقة	30

قائمـــة الرمـــــوز

μ	العزم المغناطيسي
v	سرعة الإلكترون
x	المسافـــــــة
I	شدة التيـــار
A	المساحـــــة
r	نصف القطر
t	الزمـــــــن
L	العزم الزاوي
m	العدد الكـــم
θ	الزاويـــــة
E	الطاقـــــة
S	العزم الزاوي السبيني
s	عدد الكم العزم الزاوي السبيني
W	طاقة العزم المغناطيسي
H	الحقل المغناطيسي الخارجي
h	ثابت بلانك
v	تواتر الحركة
g	معامل لاندي
a	ثابت التزاوج
β	ثابت بور

مقدمة

يعود اكتشاف طريقة التحليل الطيفي و المعرفة تحت اسم الرنين البارامغناطيسي الالكتروني (RPE) إلى الاربعنيات و قد ازدهرت و شاعت بفضل التجارب المتواصلة و العديدة عنها.

ففي بداية إنشائها تطورت التجارب التقنية و النظرية عن البنية الدقيقة للمركبات تطورا ملحوظا إلى درجة واسعة.

هذا التطور لم يأتي إلا بعد أعمال كبيرة ، و في مراحل عديدة و مهمة ، حيث استطاع كل من العالمين "كليتلون و ويليامس Cleeton Williams" (1) ،من تقديم معنى و تفسير أولي لمطيافية المكر و الموجة و اكتشافا انقلاب في جزيئية الامونيا و كان ذلك في سنة 1934، كما حاول "غورتر Gorter" (2) سنة 1936 م من تطبيق الرنين النووي المغناطيسي (RMN) على المواد الصلبة و ذلك بملاحظة نموها في درجة حرارة معينة.

و قد قامت مجموعة باحثة من استغلال لنتائج "غورتر" الأخيرة المنشورة ،و رغم ذلك لم تتوصل هذه الجماعة من اكتشاف الآلة اللازمة لتوليد و تركيب الرنين المغناطيسي و مطيافية المكر و الموجة.

و بعد 10سنوات أخرى ،أي في الحرب العالمية الثانية ، استغل "غورتر" (3) نتائجه التجريبية حول الرنين النووي المغناطيسي (RMN)، و تم أثنائها تطوير الرادار ، حيث أعطى نورا جديدا و مفيدا.

أثناء الحروب بذلت جهود عظيمة لدراسات جديدة للحقول المغناطيسية في العلوم مثل المكر وموجة و هندستها و قد اخترعت أصناف النواقل.

في نهاية الحرب ،بدأت التكنولوجيا الالكترونية و المكر وموجة تتقدم الى مجال الرنين البارامغناطيسي الالكتروني (4).

و قد اكتشف كل من "زافوزاكي Zavoisky" سنة 1945م ،و"كومرو و هوليداي Commerow et Holliday" في سنة 1946م الرنين البارامغناطيسي الالكتروني ف المواد الصلبة (5).

و بعد جهود أخرى ، في سنة 1946م ،تمكن كل من "بليني و بنزوز و غود Bleaney et Penrose et Good" من إعطاء تفسير على مكر وموجة الممتصة أثناء دراستهم لجريئة الامونيا.

ثم استمرت الدراسات المتتالية في نفس الفترة ، حتى لاحظ " غريفيتز Griffiths" في تجاربه الرنين المغناطيسي الحديدي.

في نفس السنة دائما تمكن كل من " بلوشي ، هانسي ، بكار ، بور سـل ، بلومبزغن ، بوند و تـوري Torrey et Purcell –Pound- Bleambergen- Packard- Hensen Bloch" مـن معرفة الحقل المغناطيسي الالكتروني (6).

بعد بحث علمي مكثف تطورت هذه الحقول ، و أصبحت تنشر عنها في منشورات علمية بإعداد تفوق الآلاف.

في منتصف الستنيات بلغت تجارب الرنين البارامغناطيسي الالكتروني مرحلة النضج مما سمح لها بإعطاء منشوراتها في حجوم مختلفة (7).

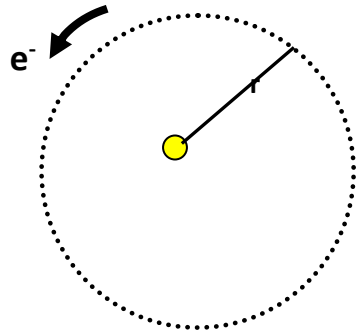
I. مدخل إلى ميكانيك الكم:

1.I. العزم المغناطيسي (*magnetic moment*)

عندما تتحرّك الشحنات فإنّها تنتج مجالاً مغناطيسيّاً؛ يدلّ على ذلك أنّه عندما يسري تيّار كهربائي في سلك ما يتكوّن حقل مغناطيسي حول السلك يمكن رصده بنثر برادة حديد مثلاً حولَ السلك، وهل التيّار الكهربائي سوى سيلٍ جارٍ من الإلكترونات؟! يُعرَّف العزم المغناطيسي μ بأنّه حاصل ضرب التيار الكهربائي والمساحة المحصورة بالسلك الذي يسري فيه التيّار الكهربائي:

$$\mu = I \cdot A \qquad (1)$$

يُتوقّع ممّا سبق أنْ ينتج الإلكترون في دورانه حول النواة مجالاً مغناطيسيّاً وأن يكون له عزم مغناطيسي يمكن تقديره باستخدام المعادلة الأخيرة التي تمّ بواسطتها تعريف العزم المغناطيسي، ولكن يجب أوّلاً أن نحدّد مقدار التيّار الكهربائي الذي تُمثّله حركة الإلكترون حول النواة.



الشكل 01: حركة الإلكترون حول النواة.

إذا كانت سرعة الإلكترون هي v، فإنّ المسافة التي يقطعها الإلكترون على شكل لفّات ستكون $x=v.t$. وإذا كانت المسافة التي تمثّلها اللفّة الواحدة هي $2\pi r$، فإنّ عدد اللفّات التي يقطعها الإلكترون سيكون $v\,t/2\pi r$، ويكون بذلك عدد اللفّات في الثانية الواحدة هو $v/2\pi r$. في كلّ لفّة تسري حول النواة شحنة مقدارها شحنة الإلكترون ($-e$) ممّا يعني أن مقدار الشحنة التي[1] تسري حول النواة في الثانية الواحدة هي $-ev/2\pi r$. ولكن إذا كان التيّار الكهربائي يُعرّف بأنّه الشحنة التي تسري في وحدة الزمن ($I=Q/t$)، فإنّ التيّار الكهربائي I هو $-ev/2\pi r$. وعلى هذا فإنّ العزم المغناطيسي لهذا الإلكترون هو:

$$\mu = I \cdot A = -\frac{e v}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = -\frac{e v r}{2} \qquad (2)$$

نعطي هذا العزم المغناطيسي الرمز μ_l للدلالة على أنّه يتعلّق بحركة الإلكترون حول النواة أو ما يسمّى بالحركة المداريّة (*orbital motion*) لنميّزه عن العزم المغناطيسي الناتج من حركة الإلكترون حول نفسه كما سيأتي.

نعرّف الآن ما يسمّى بالنسبة المغنط–حركيّة (*magnetogyric ratio*) وهي نسبة العزم المغناطيسي المداريّ إلى العزم الزاويّ، وهي كما هو واضح نسبة ثابتة لا تعتمد إلاّ على كتلة الإلكترون وشحنته:

$$\gamma = \frac{\mu_l}{L} = -\frac{e v r}{2} \div m_e v r = -\frac{e}{2 m_e} \qquad (3)$$

وتشير المعادلة الأخيرة إلى أنّ العزم المغناطيسي يتناسب تناسباً طرديّاً مع العزم الزاويّ إلاّ أنّه معاكس له في الاتّجاه كما يتّضح من إشارة السالب في المعادلة. يمكننا الآن بواسطة النسبة المغنط–حركيّة والمعادلة (3) استنباط معادلة تربط بين المركّبة في الاتّجاه z للعزم المغناطيسي وعدد الكمّ m_l:

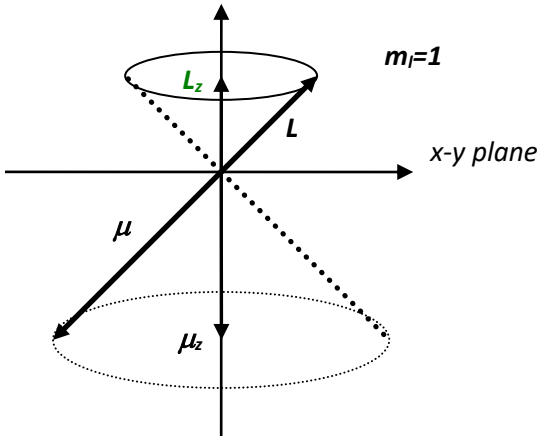
$$\mu_{L,z} = \gamma \cdot L_z = -\frac{e}{2 m_e}\left(m_l \frac{h}{2\pi}\right) = -m_l \cdot \frac{e h}{4\pi m_e} \qquad (4)$$

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24}\, Am^2$$

$$\mu_{L,z} = -m_l \cdot \mu_B$$

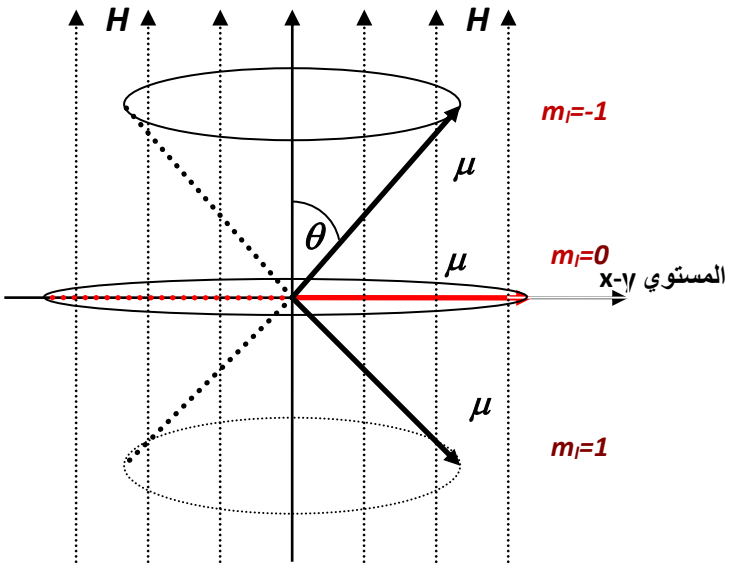
في حقيقة الأمر يمكننا الاستغناء عن إشارة السالب في المعادلة الأخيرة لأنّ m_l تأخذ أصلاً نفس القيم بالسالب والموجب ولكنّنا آثرنا الإبقاء عليها للتأكيد على أنّ العزم المغناطيسي يعاكس في اتّجاهه العزم الزاويّ، أمّا الثابت μ_B فيسمّى بمغناطون بور (*Bohr's magneton*). وتبيّن المعادلة الأخيرة أنّ العزم المغناطيسي المداري هو قيمة مكممات وله اتّجاهات محدّدة في الفضاء.

نستطيع بواسطة المعادلة (4) أن نستنبط المؤثّرات الخاصة بمربّع العزم المغناطيسي ومركّباته في الاتّجاهات x و y و z ($\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$)، كما نستطيع أن نبرهن أن المؤثّرين $\hat{M}_z, \hat{M}^2$ تبادليّان ممّا يعني أنّه يمكننا تحديد مربّع العزم المغناطيسي μ_l^2 و المركّبة في الاتّجاه z ، $\mu_{l,z}$، في نفس الوقت بدقّة، أمّا المركّبتان في الاتّجاه x و y ($\hat{M}_x, \hat{M}_y$) فسيكونان غير محدّدتين. ويلخّص الرسم التالي هذه الحقائق.



الشكل 02: مربّع العزم المغناطيسي.

ماذا يحدث إذا قمنا بوضع مجال مغناطيسي خارجي وجعلناه يؤثّر على إلكترون ذرّة الهيدروجين؟ لنكونَ أكثر تحديداً نأخذ بعين الاعتبار إلكتروناً في الفلك *p*:



الشكل 03: مجال العزم المغناطيسي.

نرى في الرسم أعلاه أنّ هناك ثلاث إمكانات[2] أساسيّة للعزم المغناطيسي المداري لإلكترون الفلك *p* في الفضاء. بوجود حقل مغناطيسي خارجي قوّته *H* (قوّة الحقل المغناطيسي قيمة متّجهة ولتكن في الاتّجاه *z*) يتأثر كلّ واحد من هذه العزوم المغناطيسية بطريقة مختلفة، ذلك أنّ طاقة التأثير (*Magnetic*) بين قوّة الحقل المغناطيسي الخارجي ($\vec{B}$) والعزم المغناطيسي تعتمد على الزاوية بين المتّجهين:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B} \qquad (5)$$

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B} = -\mu B\cos\theta = -\mu\cos\theta\ B = -\mu_z B = +m_l\,\mu_B B$$

يؤدّي التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي إلى تغيير في طاقة إلكترون الفلك *p*، وترتفع (لا تعود موجودة) بذلك حالة التفسّخ (*degeneracy*) لأنّ الطاقة الجديدة هي طاقة الفلك *p* في غياب المجال المغناطيسي الخارجي (E_0) مجموعاً لها طاقة التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي المداريّ للإلكترون:

$$E = E_0 + E_{magnetic}$$
$$E = E_0 + m_l\ \mu_B\ B$$

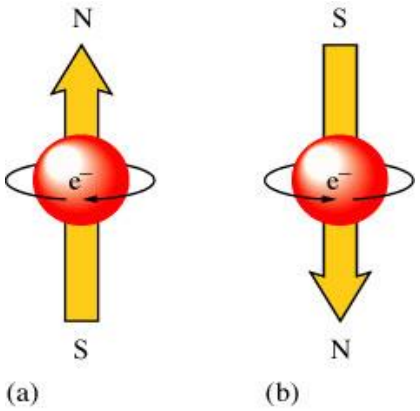
بنفس الآليّة، تُستخدم الحقول المغناطيسية الخارجية لرفع حالات التفسّخ في العديد من التقنيّات التحليليّة في الكيمياء مثل الرنين المغناطيسي النووي (*nuclear magnetic resonance, NMR*) و رنين حركة الإلكترون السبينية (*electron spin resonance, ESR*)، وكذلك في تقنية التصوير بالرنين المغناطيسي (magnetic resonance imaging, MRI).

2.I. العزم الحركي الذاتي – السبيني:

في عام 1921 قام العالمان شتيرن (*Stern*) وجيرلاخ (*Gerlach*) بإجراء تجربتهما الشهيرة والتي تتضمّن تمرير حزمة من ذرّات الفضة خلال مجال مغناطيسي، وقد لاحظ العالمان أنّ الحزمة عند خروجها من المجال المغناطيسي تكون قد انقسمت إلى حزمتين، واحدة نحو الأعلى والأخرى نحو الأسفل.

و في عام 1925، قدّم طالبا الدراسات العليا الهولنديّان جودسميت (Goudsmit) وأولنبك (Uhlenbeck) [3] تفسيراً مقنعاً لهذا الانقسام يعتمد على فكرة أنّ الإلكترون يدور حول نفسه وأنّه يمتلك بذلك عزماً زاويّاً سبينياً (spin angular moment)، كما نجحت هذه الفكرة في تفسير أنّ ما يبدو كخط وحيد في الطيف الذريّ كان في حقيقة الأمر يتكوّن من عدّة خطوط قريبة جدّاً إلى بعضها (finish structure). إلاّ أنّه كان هناك بعض المشاكل الأساسيّة المرتبطة بهذه الفكرة.

وفي العام 1929 قام كلّ من باولي (Pauli) وديراك (Dirac) بتطوير ميكانيكا الأمواج نظريّاً وذلك بإدخال النظرية النسبيّة فيها، وقد أثبتت الصورة الجديدة لميكانيكا الأمواج أنّ العزم الزاويّ للحركة السبينية للإلكترون مكمّىً ولا يأخذ إلاّ قيمتين فقط، ممّا يعني أنّ الإلكترون يدور حول نفسه في اتّجاهين فقط من بين كلّ الاتّجاهات المحتملة، وأنّ هذين الاتّجاهين متعاكسان.



الشكل 04: دوران الإلكترون حول نفسه.

إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى أنّ هذه الصفة (أي العزم الزاويّ السبيني) لا يمكن استنباط مؤثّرها وبالتالي استنباطها من قوانين الفيزياء التقليديّة، وقيمتها حسب قوانين ميكانيكا الكمّ لا تمتّ بصلة لا من قريب أو من بعيد بقوانين الفيزياء التقليدية، ولهذا يُطلقُ على هذه الصفة وصف أنّها صفة لا مثيل لها في عالم الفيزياء التقليدية.

كيف يمكننا إذاً حساب هذه الصفة وتحديد قيمها؟ يتمّ فرض مؤثّر للعزم الزاوي للحركة السبينية يتوافق مع النتائج الأخرى و"يُسلّم" بصحّته! ويمكن تلخيص النتائج على النحو التالي:

$$\left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad \vec{S}_z = m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (6)$$

$$s = +\frac{1}{2} \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

حيث أنّ $\boldsymbol{S}$ هو العزم الزاوي السبيني و $\boldsymbol{s}$ هو عدد كم العزم الزاوي السبيني، أمّا $\boldsymbol{S_z}$ فهي مركبة العزم السبيني في الاتّجاه z، وتسمّى m_s بعدد الكم المغناطيسي السبيني. يلاحظ أنّه يُطلق على عدد كم العزم الزاويّ السبيني مصطلح spin وكذلك على m_s.

وحيث أنّ الإلكترون هو شحنة، فإنّه يمتلك بالضرورة عند دورانه حول نفسه عزماً مغناطيسياً ونسمّيه العزم المغناطيسيّ السبيني (spin magnetic moment) ويُعطى الرمز μ_s ويكون معاكساً للعزم الزاويّ للحركة السبينية في الاتّجاه:

$$\mu_s \propto S$$

$$for\ electrons \quad \mu_s = g_e \gamma S$$

$$g_e = 2.0023193314 \quad (electronic\ \ g-factor)$$

$$\mu_{s,z} = g_e \gamma S_z$$

$$\mu_{s,z} = 2 \times \left(\frac{-e}{2m_e} \right) \times \left(m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \right)$$

$$\mu_{s,z} = \pm \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-eh}{2\pi m_e} \right) = \mp \frac{eh}{4\pi m_e} = \pm \mu_B$$

وحسب تفسير نتائج تجربة شتيرن وجيرلاخ، فالإلكترونات بدورانها حول نفسها تعتبر مغناطيسات صغيرة ويكون اتّجاه أقطاب هذه المغناطيسات متعاكساً عندما يكون عزمها المغناطيسي متعاكساً ، ولهذا يتجاذب بعض هذه الإلكترونات مع المجال المغناطيسي الخارجي ويتنافر البعض الآخر مكوّنين بذلك حزمتين من الذرّات. لاحظ أنّنا أخذنا فقط بعين الاعتبار الإلكترون الأخير في ذرّة الفضة الموجود في الفلك *5s*، فبقيّة الإلكترونات ليست لها أهمّية في هذا الخصوص (لا مجال هنا لتفسير هذه الحقيقة)، كما نلاحظ أن وجود الإلكترون في الفلك *s* يجعل من عزمه المغناطيسي المداري (μ_l) صفراً ممّا يعني انعدام التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي المداريّ والحقل المغناطيسي الخارجي[4].

I.3. العزم السبيني للنواة :

تمتلك كل نواة ذرية عزما سبينيا حيث أنها تتكون من بروتونات ونيوترونات التي هي منبع العزم السبيني للنواة. ويتعين العزم السبيني للنواة بالعدد الكمومي السبيني .S فإذا كان عدد البروتونات وكذلك عدد النيوترونات زوجيا تكون للنواة العزم السبيني S = 0 ، أي تكون محصلة العزم السبيني لها تساوي صفرا.

وفي النواة تكون طاقة البروتون أو النيوترون أقل عندما يكون كل زوج منهم له عزم سبيني موازيا لأخيه ، وهذا بعكس حالة الإلكترونات التي تتبع مبدأ استبعاد باولي حيث يكون العزم السبيني لأحد الإلكترونات في المدار الذري في عكس اتجاه العزم السبيني للإلكترون الثاني الموجود في نفس المدار (أي الموجود في نفس مستوى الطاقة). ويرجع ذلك إلى تكوين البروتون والنيوترون من كواركات. وبناءا على ذلك سنجد أن الحالة القاعية للديوترون (وهو نواة ذرة الديوتيريوم الذي يسمى أحيانا الهيدروجين الثقيل ، ويتكون من 1 بروتون و 1 نيوترون وكل منهما له عدد كم سبيني قدره 1/2) ، ستكون الحالة القاعية للطقتهما متميزة بالعدد السبيني 1 وليس صفرا (يتكون الديوترون من 1 بروتون و 1نيوترون وكل منهما له عزم سبيني 1/2). وهذا معناه أن الديوترون سوف يتأثر في وجود مجال مغناطيسي ويؤدي رنين مغناطيسي لأن العزم السبيني يكون مقترنا بعزم مغناطيسي. ونظرا للعزم المغناطيسي لنواة الديوتيريوم المساوي 1 فإن نواة الديوتيريوم تتصرف في مجال مغناطيسي خارجي تصرف رباعي الأقطاب(Quadrupole).

I.4. رنين العزم المغناطيسي للإلكترون

بالمثل كما نجد رنينا مغناطيسيا في النواة الذرية فنجد أيضا رنينا مغناطيسيا للإكترون في الذرة حيث أن للإلكترون هو الآخر عزم سبيني مصحوبا بعزم مغناطيسي[5]. ويمكننا مشاهدة حدوث رنين العزم السبيني للإلكترون Electron spin resonance عندما ينتقل العزم المغناطيسي الإلكتروني بين مستووين للطاقة تخصهما في الغلاف الذري. وتعود تلك الخاصية أيضا إلى نفس الظاهرة المشاهدة في رنين النواة إلا أن الأجهزة المستخدمة مختلفة كما تختلف طرق الحساب والقواعد النظرية لهما. ويوجد عدد قليل من الجزيئات التي تحوي إلكترونا منفردا (غير مقترن بزميل له في مداره).

II .مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني:

II.1. تاريخها:

يعود اكتشاف طريقة التحليل الطيفي و المعرفة تحت اسم الرنين البارامغناطيسي الالكتروني (**RPE**) إلى الاربعنيات و قد ازدهرت و شاعت بفضل التجارب المتواصلة و العديدة عنها.

ففي بداية إنشائها تطورت التجارب التقنية و النظرية عن البنية الدقيقة للمركبات تطورا ملحوظا إلى درجة واسعة.

هذا التطور لم يأتي إلا بعد أعمال كبيرة ، و في مراحل عديدة و مهمة ، حيث استطاع كل من العالمين "كليتلون و ويليامس Cleeton Williams" [6] ،من تقديم معنى و تفسير أولي لمطيافية الموجات القصيرة و اكتشافا انقلاب في جزيئية الامونيا و كان ذلك في سنة 1934، كما حاول "غورتر Gorter" [7] سنة 1936 م من تطبيق الرنين النووي المغناطيسي (RMN) على المواد الصلبة و ذلك بملاحظة نموها في درجة حرارة معينة.

و قد قامت مجموعة باحثة من استغلال لنتائج "غورتر" الأخيرة المنشورة ،و رغم ذلك لم تتوصل هذه الجماعة من اكتشاف الآلة اللازمة لتوليد و تركيب الرنين المغناطيسي و مطيافية الموجات القصيرة.

و بعد 10سنوات أخرى ،أي في الحرب العالمية الثانية ، استغل "غورتر"[8] نتائجه التجريبية حول الرنين النووي المغناطيسي (RMN)، و تم أثنائها تطوير الرادار ، حيث أعطى نورا جديدا و مفيدا.

أثناء الحروب بذلت جهود عظيمة لدراسات جديدة للحقول المغناطيسية في العلوم مثل المكروويف و هندستها و قد اخترعت أصناف النوافل.

في نهاية الحرب ،بدأت التكنولوجيا الالكترونية و الأمواج القصيرة تتقدم الى مجال الرنين البارامغناطيسي الالكتروني[9].

و قد اكتشف كل من "زافوزاكي Zavoisky" سنة 1945م ،و"كومروو و هوليداي Commerow et Holliday" في سنة 1946م الرنين البارامغناطيسي الالكتروني في المواد الصلبة[10].

و بعد جهود أخرى ، في سنة 1946م ،تمكن كل من "بليني و بنروز و غود Bleaney and Penrose et Good" من إعطاء تفسير على الأمواج القصيرة الممتصة أثناء دراستهم لجريئة الامونيا.

ثم استمرت الدراسات المتتالية في نفس الفترة ، حتى لاحظ " غريفيتز Griffiths" في تجاربه الرنين المغناطيسي الحديدي.

في نفس السنة دائما تمكن كل من " بلوشي ، هانسي ، بكار ، بور سل ، بلومبزغن ، بوند و توري Torrey ant Purcell –Pound- Bleambergen- Packard- Hensen Bloch" من معرفة الحقل المغناطيسي الالكتروني [11].

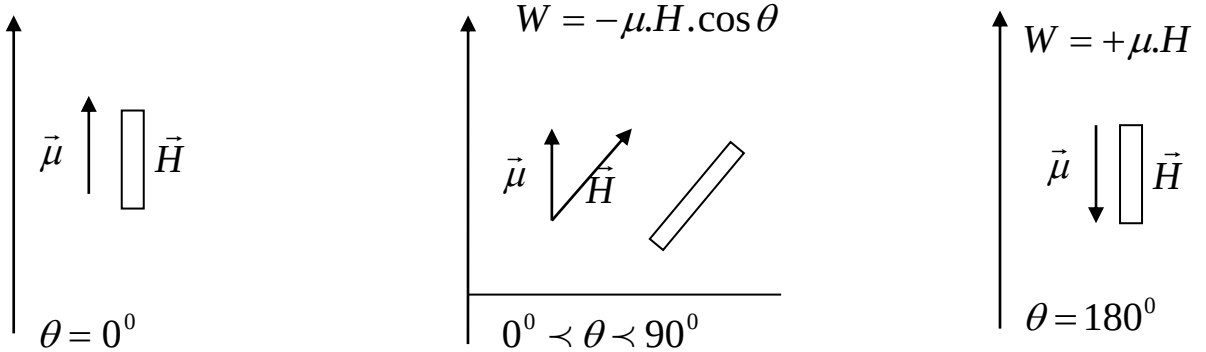
بعد بحث علمي مكثف تطورت هذه الحقول ، و أصبحت تنشر عنها في منشورات علمية بإعداد تفوق الآلاف، وفي منتصف الستنيات بلغت تجارب الرنين البارامغناطيسي الالكتروني مرحلة النضج مما سمح لها بإعطاء منشوراتها في حجوم مختلفة [12].

2.II. المبادئ الأساسية في RPE:

1.2.II. الإلكترون الحر :

تطبق مطيافية الرنين البارامغناطيسي الالكتروني (RPE) على مواد ذات مغناطيسية طردية ، أي احتوائها على إلكترون حر ، و دورانه حول نفسه يشكل سبين الكتروني [13] الذي يعطي عزم ثنائي قطب مغناطيسي $\vec{\mu}$. إذا وجد هذا الإلكترون في حقل مغناطيسي $\vec{H}$ فانه يعطي طاقة لهذا العزم و التي تعرف بالعلاقة:

$$W = -\vec{\mu}.\vec{H} = -\mu.H.\cos\theta \qquad (7)$$



الشكل 05: اتجاه ثنائي القطب في حقل مغناطيسي و قيمة الطاقة.

يعرف عزم ثنائي القطب $\vec{\mu}$ بالعلاقة:

$$\mu = -g.\beta.S \qquad (8)$$

حيث β ثابت يعرف باسم بور (Bohr)

g ثابت يعرف باسم معامل لاندي و يساوي 2.00232 بالنسبة للإلكترون الحر.

يستطيع أن يأخذ الإلكترون ثنائي قطب مغناطيسي كلاسيكي اتجاهين في حقل المغناطيسي، فإذا كان المحور (oz) هو المحور الموازي للحقل المغناطيسي المطبق ، فان عزم مغناطيسي لسبين الالكتروني يتبع هذا الاتجاه و يعطى بالعلاقة :

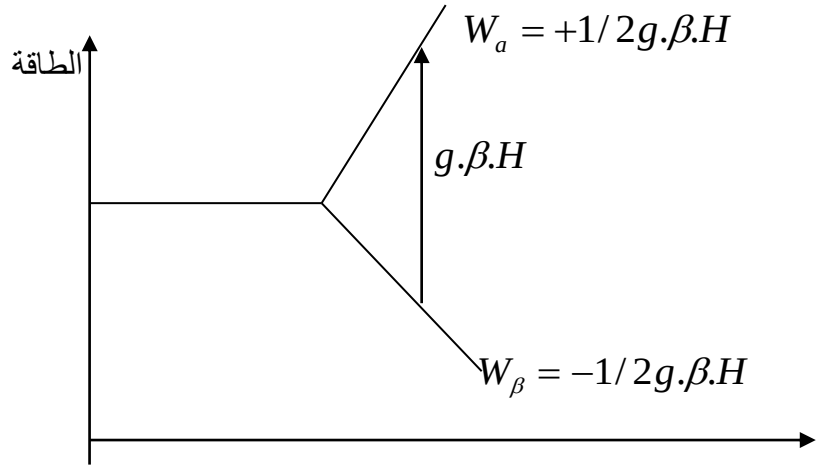
$$\mu_z = -g.\beta.S_z \qquad (9)$$

تدل الإشارة السالبة على الشحنة السالبة للإلكترون ، إما S_z فهو مسقط الشعاع S على المحور Z و يمكن أن يأخذ قيمتين هما m=-1/2 أو m=+1/2 .

إن طاقة هذا النظام مكمم و تعطى بالعلاقة:

$$W = g.\beta.H.m_s \qquad (10)$$

فالقيمتين -1/2 g β H و+1/2 g β H تسميان طاقة " زيمان Zeeman" ، و الفرق بينهما هي g β H والذي يعتقد أن تغير هذه الطاقة بدلالة الحقل المغناطيسي تغير خطي .



الشكل 06: مخطط مستوى الطاقة .

يمكن أن w_β و αw_α و β يدلان على حالة الطاقة سبين الالكتروني عند +2/1 و -2/1 الانتقال بين المستويين

ينتج طاقة على شكل موجة كهرومغناطيسية يعبر عنها بالعبارة :

$$\Delta W = h\upsilon = g.\beta.H$$

و علـــــــــــــــــيه: $$g = h\upsilon / \beta.H \qquad (11)$$

يمكن لطيف (RPE) لإلكترون الحر، أن يعطى إشارة واحدة تحت تواتر ثابت و الحقل المغناطيسي متغير. معامل g في العلاقة (1) مستقلة عن اتجاه الحقل في الأنظمة موحدة الخواص (isotropes) كما هو الحال في المحاليل.

II.2.2. البنية الدقيقة للتزاوج (La structure hyperfie):

تملك النواة مثل الإلكترون عزم ذاتي لسبين يرمز له بـ I ، مع تعدد حالات السبين التي تساوي (2I+1). فالانوية التي تحتوي على عدد ذري Z و كتلة الذرية A زوجيان فان سبينها معدوم . أما إذا كان Z فردي و A زوجي فان سبينها تام ، و إذا كان A فردي فان سبينها غير تام ، أصل البني الدقيقة لتزاوج راجع إلى احتمال وجود إلكترون غير معدوم على النواة (حالة الكترونات S)، ففي حالة ذرة الهيدروجين و هي ابسط الذرات ، التأثير المتبادل بين الإلكترون و النواة ذات سبين I=2/1 ($m_I=\pm 1/2$) .

في هذه الحالة يكون الرنين من اجل قيمتين جديدتين للحقل المغناطيسي هي :

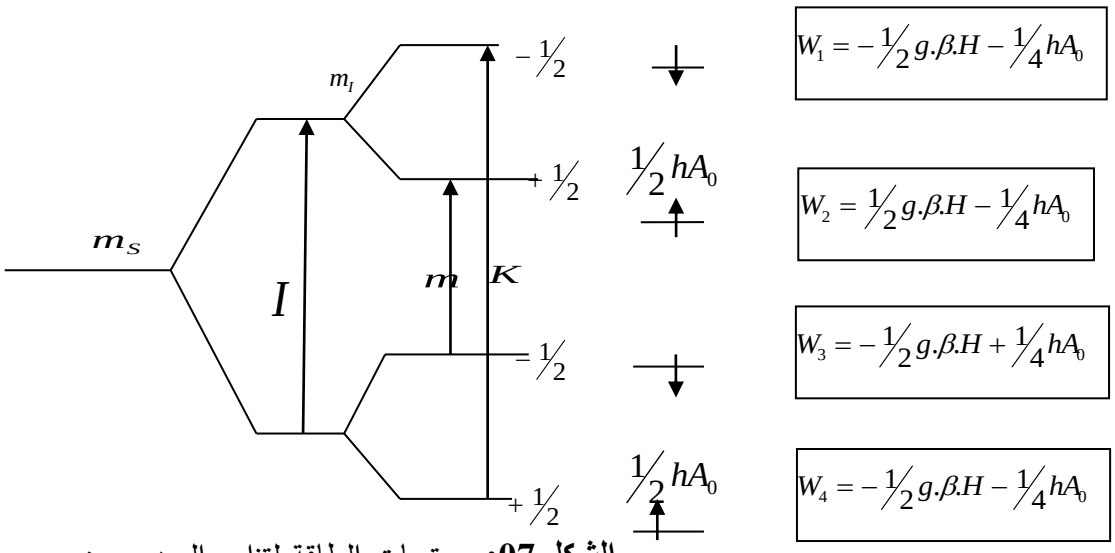
$$H_1 = H - a/2 \qquad H_2 = H + a/2 \qquad (12)$$

H هو الحقل المغناطيسي الذي يكون فيه الانتقال مسموح أي عند (I=0) ، الفرق H_1 و H_2 هو a و الذي يسمى ثابت التزاوج الدقيق و يقاس بالغوص Gauss تكتب الطاقة المحصل عليها من التأثيرات المتبادلة بين الانوية كمايلي :

$$W = g.\beta.Hm_s + HA_0 m_S m_I \qquad (13)$$

حيث A_0 ثابت موحدة الخواص (isotropes) الناتج من التزاوج و يقاس بالهرتز .

وبالتالي تظهر أربعة مستويات الطاقة لتزاوج الهيدروجين.



الشكل 07: مستويات الطاقة لتزاوج الهيدروجين

حسب قواعد الانتقال (الاختيار)، فان الانتقاليين الممكنين هما m ، k لان الانتقال l يمثل $\Delta m = \pm 1$ انتقالات k و m على التوالي هي:

$$W_1 - W_4 = g.\beta.H + \tfrac{1}{2} HA_0$$

$$W_2 - W_3 = g.\beta.H - \tfrac{1}{2} HA_0$$

اطياف (R P E) تؤخذ عند تواتر ثابت و حقل مغناطيسي متغير ، و عبارة $h\upsilon_0$ تكتب :

$$h\upsilon_0 = g.\beta.(H + am_I) = g\beta H + HA_0 m_I$$

ان ثابت التزاوج A_0 يمكن أن يقترب إلى a و ذلك بمعرفة g ، نظريا مركز الطيف يعبر عنه :

$$h\upsilon_0 = g\beta H \qquad (14)$$

3.II. ملخص القواعد الأساسية في طيف R P E:

1- تكون أوضاع الخطوط للطيف متناظرة بالنسبة إلى مركزه، عدم التناظر يمكن أن ينتج من الحالات التالية:

- المتموضع لعدة أطياف لجذور لها عوامل لاندي g مختلفة.
- التزاوج من الرتبة الثانية في حالة a_i كبيرة أو العمل عند حقل ضعيف.
- الخاصية الفراغية المتباينة الناتجة من لزوجة الوسط.

2- في الجذور الحر التي تحتوي على عدة ثوابت التزاوج ، فان اصغر قيمة تحسب بين خطين أوليين أو أخيرين من الطيف .

3- التأثيرات المتبادلة للإلكترون مع n بروتون متكافئة تعطى (n+1) خط و عليه شدات النسبية متناسبة مع معاملات $(x+1)^n$ المعطاة بمثلث باسكال :

4- عدد الخطوط الاعظمية من الرتبة الأولى تعطى بالعلاقة $N=\Pi(2n_iI_i+1)$.

n_i عدد الانوية i المتكافئة ذات السبين I_i.

5 – طول الطيف تعطى بالعلاقة التالية $L = 2 \sum a_i n_i I_i$

6-وضعية كل خط في الطيف تعطى $H=H^*- \sum a_i m_{iI}$

I. الجذور الحرة

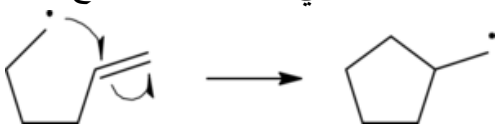
في الكيمياء ,الجذور الحرة هي عبارة عن ذرات أو جزيئات بها إلكترونات غير زوجية أو بها غلاف مفتوح . وهذه الإلكترونات الغير مزدوجة (الفردية) غالبا ما تكون نشيطة ,ولذلك فإنها تلعب دور في التفاعلات الكيميائية. وفي تفاعلات الاحتراق ,كيمياء الغلاف الجوي ,البلمرة ,كيمياء البلازما ,الكيمياء الحيوية ,وعديد من التفاعلات الكيميائية الأخرى. وتستخدم كل من "الجذور الحرة "و"الجذور" في التبادل, وعموما فإن الجذر الحر يمكن أن يقع في مصيدة مذيب أو أن يكون مترابط[14]. وتاريخيا فإن ,الجذر كانت تستخدم كمرجع لمجموعة من الذرات التي لا تتغير خلال التفاعل, ولكن هذا الإستخدام للمصطلح جذر لم يعد يستخدم هذه الأيام. وقد كان أول جذر حر عضوي يتم التعرف عليه هو (جذر تري ڤينيل ميثيل) عن طريق موزس گومبرگ في عام 1900.

1.I. وصف الجذور الحرة في التفاعلات الكيميائية

يتم تمثيل الجذر الحر في المعادلات الكيميائية عن طريق نقطة توضع أعلى يمين رمز العنصر الذري أو المعادلة الجزيئية للجزي كالتالي :

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl^{\bullet}$$

كما أن آليات سير التفاعل بالنسبة للجذور تكون في اتجاه واحد لتوضح انتقال إلكترون وحيد .



2.I.التسمية

تلعب الجذور في الكيمياء دورا في التفاعلات الآتية :إضافة جذر ,واستبدال جذر كوسيط نشيط .وغالبا ما تنقسم التفاعلات التى تتضمن الجذور إلى ثلاث مراحل :البداية ,الانتشار ,الانتهاء .

- تفاعلات **البداية** هى التى ينشأ عنها زيادة في عدد الجذور الحرة. وقد تتضمن تكون جذور حرة من فئات ثابتة ,أو قد تتضمن تفاعل الجذور الحرة مع فئات ثابتة لتكوين مزيد من الجذور الحرة .
- تفاعلات **الانتشار** وهى التى تتضمن تفاعلات الجذور الحرة بحيث أن العدد النهائي للجذور الحرة يظل كما هو .

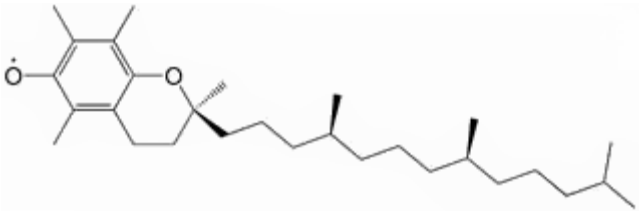
- تفاعلات **الانتهاء** وهى التى بنشأ عنها قلة عدد الجذور الحرة. وغالبا ما تتضمن اتحاد جذرين لتكوين فئات أكثر ثباتا.

3.I. تكون الجذور الحرة

تكون الجذور يتطلب تكسر الرابطة بطريقة متماثلة ,وهذا يحتاج لكمية كبيرة من الطاقة وتعرف بطاقة التفكك، وتتأثر طاقة الرابطة بين الذرتين المرتبطتين تساهميا ببناء الجزيء ككل, وليس فقط بصفات الذرات المفردة, وعندم تتطلب الجذور طاقة أكثر للتكون فإن هذا ينتج جذور أقل ثباتا من الجذور التى تتطلب طاقة أقل. ويحدث تكسر الرابطة المتماثل غالبا ما يحدث بين ذرتين لهما نفس السالبية الكهربية .وغالبا ما يحدث هذا في الكيمياء العضوية بين رابطة O-O في البيروكسيدات ,أو في الروابط .O-N

وعموما فإن, خطوة الانتشار تكون طاردة للحرارة .[15]كما أن الفئات الناتجة تكون متعادلة كهربيا بالرغم من وجود أيونات الجذور .

4.I. الاستقرارية والثبات



The radical derived from *α-tocopherol*

يمكن تقسيم الجذور التي لها عمر طويل إلى فئتين :

- **الجذور الثابتة**

يمكن للجذور أن يكون لها عمر طويل في حالة تواجدها في نظام بي مترافق, مثل الجذور المشتقة من ألفا–توكوفيرول (فيتامين إي) .

- **الجذور الدائمة**

مركبات الجذور الحرة هى المركبات التى يرجع طول فترة بقاؤها إلى الازدحام حول مركز الجذر مما يجعل الجذر لا يستطيع التفاعل مع الجزيئات المحيطة. ومثال لذلك جذر جومبرج (تري ميثيل فينيل).

I.5. الجذور الحرة في علم الأحياء

تلعب الجذور الحرة دورا مهما في كثير من العمليات الحيوية, وبعضها هام للغاية للحياة, مثل قتل البكتريا داخل الخلايا. وأهم الجذور التى لها مركز أكسيجيني هى الأكاسيد الفائقة والجذور الهيدروكسيلية .ويتم الحصول عليهم من الأكسيجين العادى بتعريضه لظروف اختزالية. وعموماً، فإنه نظرا لنشاطيتهم فإن الجذور يمكن أن تساهم في تفاعلات جانبية أخرى تدمر الخلية[16]. وهناط اعتقاد بأن أنواع عديدة من السرطان تنشأ بسبب تفاعلات الجذور الحرة مع DNA ,مما يؤدى لحدوث تحولات قد تؤثر في دورة الخلية. كما أن مرض تصلب الشرايين المصاحب للتقدم في العمر يعتقد أنه بسبب تفاعل الجذور الحرة مع المواد المكونة للجسم. وتساعد الجذور الحرة الموجودة في السجائر على تقليل نشاطية ألفا 1–أنتي ترايبسين وذلك يؤدي لحدوث مرض انتفاخ الرئة .

ونظرا لأن الجذور الحرة مهمة للحياة, فإن للجسم كثير من الطرق التى يستخدمها لتقليل الأخطار التى يمكن أن تحدث, أو إصلاح الأضرار التى قد تكون حدثت, مثل الإنزيمات .وبالإضافة لذلك فإن مضادات الأكسدة تلعب دورا رئيسيا في مثل هذه الطرق الدفاعية. وغالبا ما تكون هذه الموانع هى الفيتامينات إيه, سي, إي. كما أن هناك أدلة في الوقت الحالى على أن بيليروبين وحمض اليوريك يمكن أن ينهجا نفس نهج مضادات الأكسدة والمساعدة في معادلة بعض الجذور. بيليروبين يتم الحصول عليه من تكسر محتويات خلايا الدم الحمراء ,بينما يتم الحصول على حمض اليوريك كناتج من البورين .وتحدث الإصابة بالصفراء عند وجود زيادة من البيليروبين في الدم, مما يضر بنظام الأعصاب المركزي, بينما يؤدى تزايد حمض اليوريك لوجود مرض النقرس .

II- تطبيقات المطيافية R P E في الكيمياء العضوية :

مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني (RPE) لها أهمية كبيرة و المشاركة فعالة في كل مجالات الكيمياء العضوية الجذرية ، و الهدف منها ليس التعميق في أدلاء مشاركتها ، و لكن نريد أن نكشف عن أهم مبادئ و تقنيات دراسة الجذور الحرة غير الثابتة منها و المستقرة

فالجذور الثابتة لا تمثل أهمية كبيرة لدى الكيمائي العضوي بقدر الجذور غير الثابتة، هذه الأخيرة التي تنتج عن وسائط في التفاعلات الكيمائية الجذرية و التي تتميز بحياة قصيرة جدا.

فرغم قصر حياتها و عدم ثباتها ، تمكن العلماء من دراستها ، تمكن العلماء من دراستها بواسطة RPE و ذلك بإدخال طرائق و تقنيات عديدة ، و سوف نتعرض لبعضها بإيجاز إلا أننا نهتم في دراستها العملية بإحدى الطرائق المعروضة ، وذلك لاهتمامنا بالمركبات الجذرية النتروكسيدية [17].

1.II. الرنين النووي المغناطيسي للجذور الحرة:

يمكن عمليا ملاحظة الثنائيتين إذا أمكن للجسيم (المسؤول عن تضاعف خط الرنين) أن يحافظ على حياة السبين الموافقة له خلال زمن كبير بالنسبة لـ: الجذور الحرة

$$\frac{1}{\Delta E} = \frac{1}{\mathrm{a}}$$

وتحدد مدة حياة الحالات الانتقالية بطرائق الاسترخاء المتاحة ، ففي حالة الجذور الحرة في الكيمياء العضوية ، تكون ثوابت التزاوج a للسبين الالكتروني العزب مع نوى الجزيء اكبر ، بصورة عامة ، من 0.3 MHZ ، ولما كانت أزمنة الاسترخاء النووية اكبر ، بصورة عامة ، 10^{-3} من الثانية (ميلي ثانية) ، أي اكبر من مقلوب a (حوالي 3×10^{-2} ثانية) ،فان ملاحظة تضاعف الخط الرنين ممكن في طيف RPE ، أما الحالة المعاكسة فليست صحيحة بالضرورة[18] .

تقدر أزمنة الاسترخاء الالكترونية بحوالي 10^{-5} م الثانية لان تطورات الاسترخاء الموافقة للجذور الحرة فعالة أكثر بسبب كبر العزم المغناطيسي الالكتروني.

2.II. الدراسة الضوئية في درجة حرارة منخفضة :

تعتمد هذه التقنية على تجميد الجذور المجهزة للانقسام الفوتوكيميائي للرابطة σ و أول من استعمل هذه التقنية العالمان " Fessenden Shuler" حيث تحصلوا على عدة جذور ألكلية منها مثيل ، اثيل ، أليل و حلقي البر وبيل و غيرها بقنبلة الهيدروكربونات الموافقة بأشعة عالية القدرة من رتبة ميقا الكتروفولط أي 2.8 MeV و عند درجات حرارة منخفضة −100°م و 150-°م.

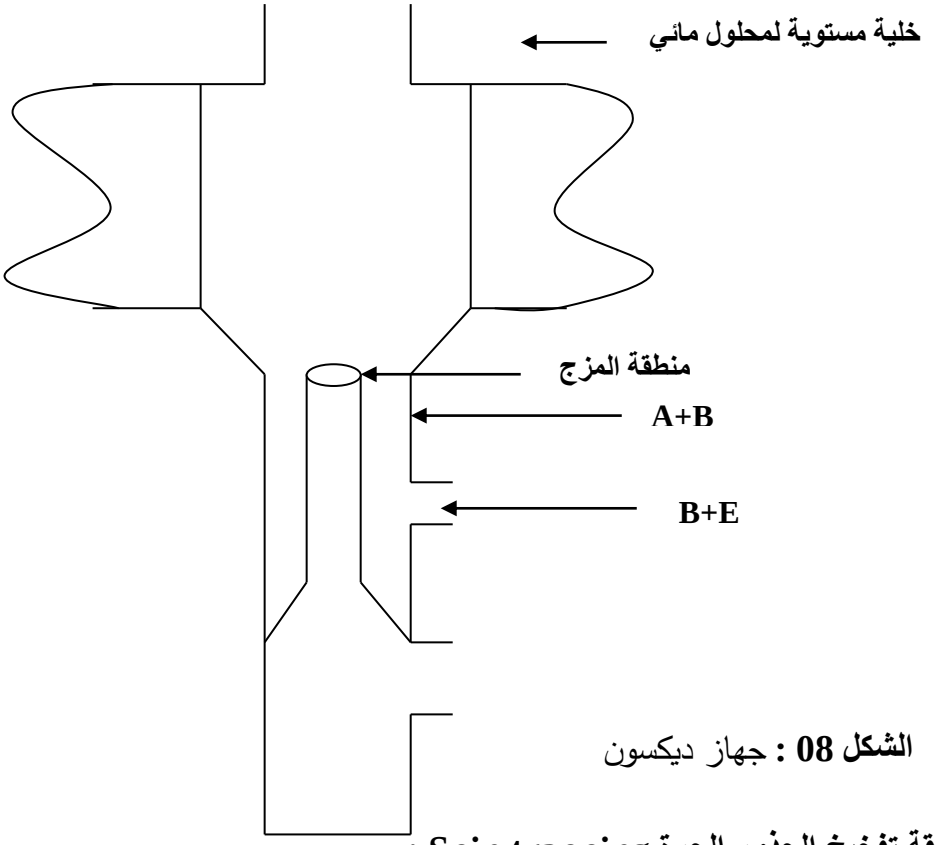
إما "Kochi و Krusic" فقد نشروا مجموعة من الأبحاث حول كيفية تحضير الجذور الحرة في المحاليل و خواصها[19] .

3.II. طريقة تشكيل الجذور الحرة المستمرة Flow-up :

إن هذه الطريقة من اكتشاف العالم "روك نورمان R.O.C Norman " و معاونيه ، و قد عرفت هذه الطريقة تطبيقات هامة و نجاحا باهرا ، و تعتمد على تشكيل مستمر للجذور الحرة باستعمال تفاعلات كيميائية الممثلة في الشكل التالي:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{C}^{\cdot} \longrightarrow \boldsymbol{D}^{\cdot} \longrightarrow \boldsymbol{E}^{\cdot}$$

إذا كانت الجذور $\boldsymbol{E}^{\cdot}$ و $\boldsymbol{D}^{\cdot}$ و $\mathbf{C}^{\cdot}$ لها حياة قصيرة جدا ، يكون من المستحيل ملاحضة طيفها بـ (RPE) و لكن من الممكن التقليص من الصعوبة بجهاز صممه "ديكسون Dixon " [20] و الممثل في ما يلي:



الشكل 08 : جهاز ديكسون

II.4. طريقة تفخيخ الجذور الحرة Spin trapping :

و تسمى أيضا طريقة النتروكسيدات لاعتمادها على مركبات النتروكسيدية.

II.4.1. المبدأ:

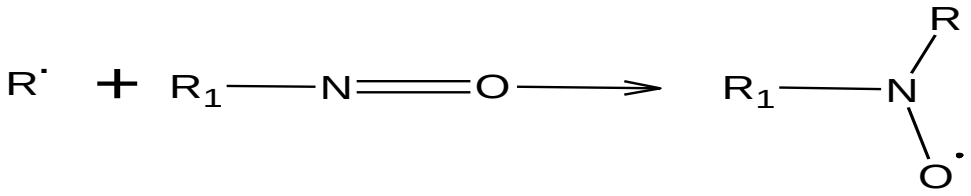
في هذه التقنية ، الجذور ذات حياة قصيرة التي لا يمكن الكشف عنها مباشرة ، تفخيخ على شكل ناتج مغناطيسي مستقر حيث الكشف عنه باستعمال مطيافية (RPE) يصبح ممكن(مخطط01):

$$R^{\bullet} + B \longrightarrow A^{\bullet}$$

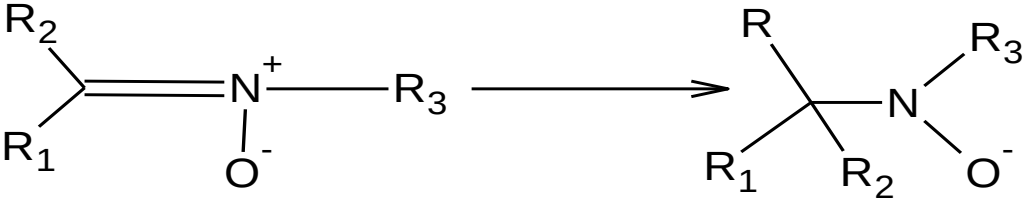
جذر غير ثابت فخ ديامغناطيسي ناتج مستقر

في هذا التفاعل النتروكسيدات عبارة عن مركبات تلعب دور $A^{\bullet}$ ، حيث أن الجذور النتروكسيدية تشكل عائلة خاصة جدا للجذور الحرة ، استقرارها غالبا ما يكون استثنائي و مهم.

منذ سنة 1964 م اثبت "A.K.Hoffmann " [21] إن جذر نترو كسيد و النيترونات عبارة عن مركبات تلعب دور B الشكل 04 :



حالة نترو زو



طريقة التفخيخ :(1) باستعمال مشتق نترو زو .

(2) باستعمال نترون .

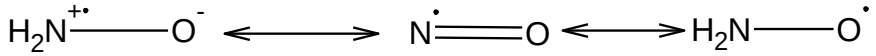
و كلا المركبين له مميزاته الايجابية و السلبية ، فمركبات النتروزو يمكنها أن تفخخ الجذور الحرة الالكيلية بسهولة مثل $\mathbf{CH_3^{\cdot}}$; $\mathbf{C_2H_5^{\cdot}}$ .....الخ غير أنها تعجز عن التفخيخ الجذور الحرة الاكسيجينية مثل $\mathbf{OH^{\cdot}; OOH^{\cdot}; OOR^{\cdot}}$ .....الخ و ذلك لان الجذر المفخ يرتبط مباشرة بالمركز الجذري ، و يؤدي بذلك إلى تفكك الناتج.

أما مركبات النيترون فيمكنها تفخيخ كلا النوعين من الجذور الحرة السابقة الذكر ، غير أن الجذر المفخخ يرتبط في الوضع **α** بالنسبة للمركز الجذري ؛ وهذا يؤدي الى صعوبة تحديد الجذر المفخخ ، فالطيف الناتج عن التفخيخ $\mathbf{CH_3^{\cdot}}$ مثلا له نفس شكل الناتج عن التفخيخ $\mathbf{OH^{\cdot}}$.

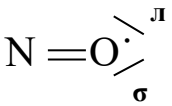
2.4.II. تعريف النتروكسيد:

هي كل جزئية تحتوي على مجموعة ON ، حيث ذرة الأكسجين ترتبط برابطة واحدة متكافئة من الاثنين ؛ يمكن اعتبار مركبات النتروكسيد كمشتقات أكسيد النتريك الذي هو عبارة عن جذر حر.

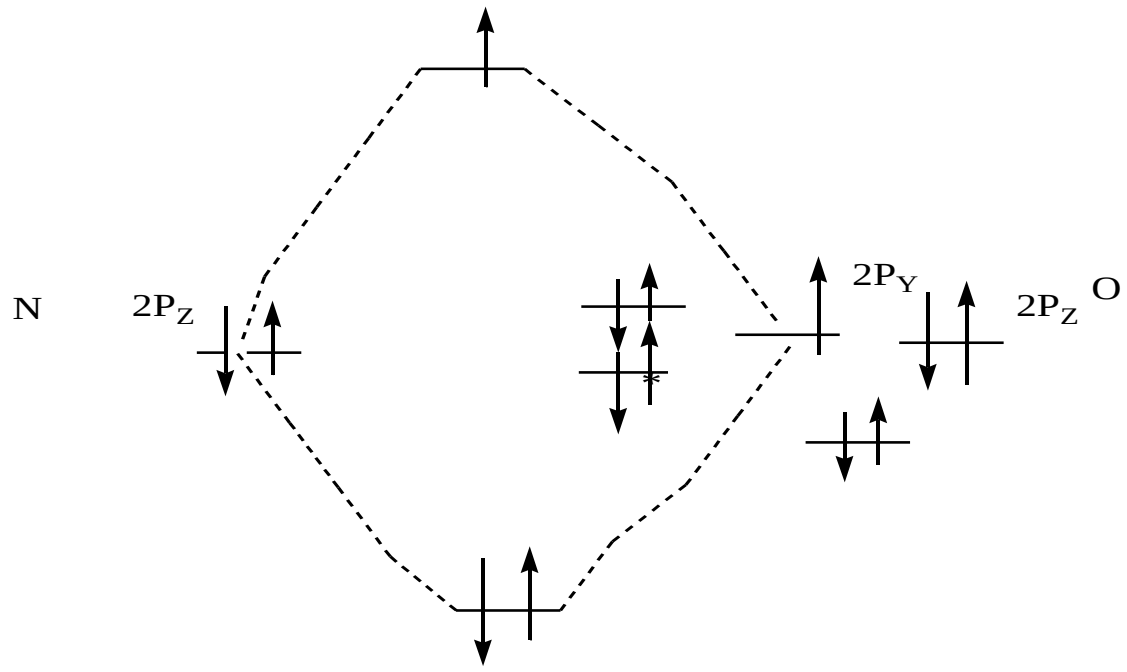
يعود استقرار المجموعة ON إلى إشكاله الرنينية الحدية :



تتميز البنية الالكترونية للوظيفة **NO** النتروكسيدية ب 3 الكترونات л .

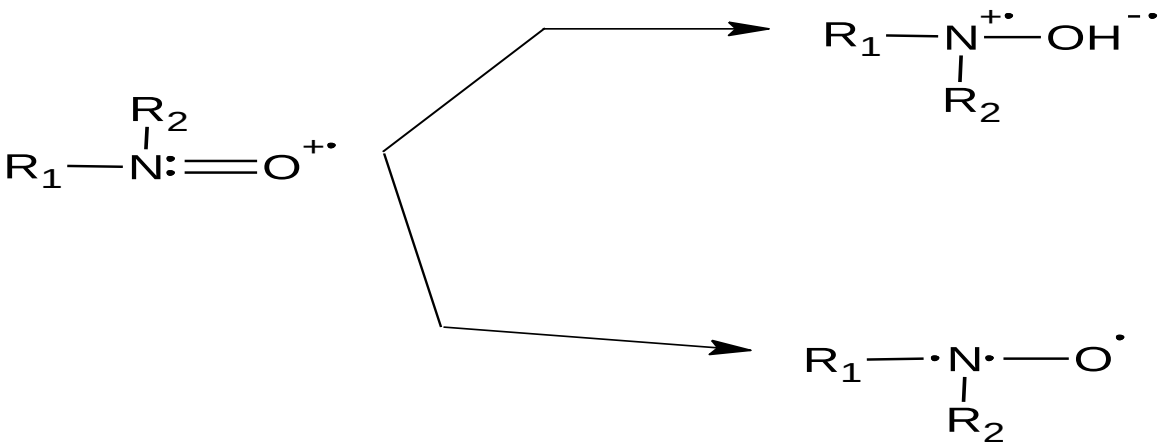


نفرض أن التهجين ذرة الأكسجين هو من النوع sp (الشكل 09) فان التوزيع 7 الكترونات للمجموعة امينوكسيل **N-O˙** على أعلى مدارات جزيئية شاغرة ، الإلكترون غير المتزاوج موجود على المدار π^* (ضد الرابط).



الشكل 09 : أعلى أفلاك جزيئية لمجموعة امينو أكسيد

إذن استقرار جذور النتروكسيد قائمة على وجود تلك الرابطة π بثلاثة الكترونات التي تسمح بإعطاء شكلين رنينيين .



هذين الشكلين للرنين يدل على أن الإلكترون الأعزب ينتقل بين ذرتي الازوت و الأكسجين ، إلا أن كثافته على ذرة الازوت هي الأهم الذي يمثلها الشكل (B) خاصة في المحاليل القطبية.

كما ان ثبات الجذور النتروكسيدية متعلقة بطبيعة R_1 و R_2 ، و مع ذلك فمهما تكن المجموعات ، يمكن دراستها باستعمال مطيافية (RPE) بطريقة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة.

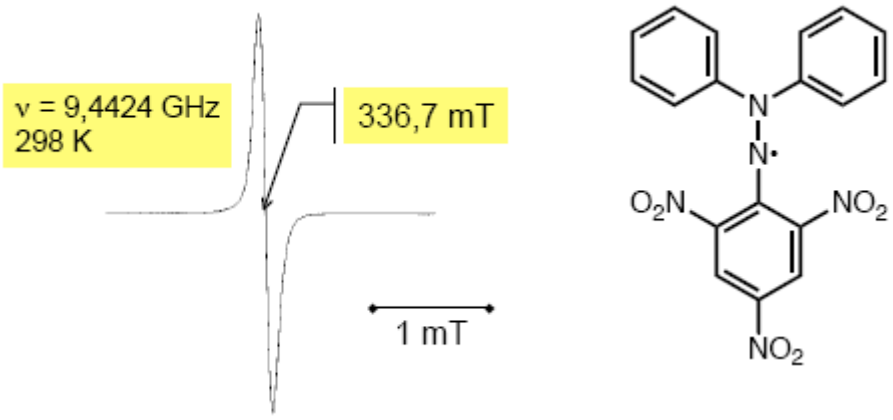
هناك مجموعتين من الباحثين قامت بدراسات حول نترو كسيدات و فعاليتها باستعمال (RPE) هما Rozantsev بالاتحاد السفياتي سابقا URSS أو Rassat [22, 23 , 24]بفرنسا.

أمثلة لنماذج من الجذور الحرة ذات الأنظمة موحدة الخواص (isotropes):

السبين النووي لبعض الانوية: في الجدول التالي نعطي قيم السبين النووي لبعض الانوية

Isotope	I	Abondance (%)	Isotope	I	Abondance (%)
^{1}H	1/2	99,9	^{51}V	7/2	99,8
^{2}H	1	0,02	^{55}Mn	5/2	100
^{12}C	0	98,9	^{56}Fe	0	91,7
^{13}C	1/2	1,1	^{57}Fe	1/2	2,19
^{14}N	1	99,6	^{59}Co	7/2	100
^{15}N	1/2	0,37	^{58}Ni et ^{60}Ni	0	68 et 26
^{16}O	0	99,8	^{61}Ni	3/2	1,19
^{17}O	5/2	0,037	^{63}Cu et ^{65}Cu	3/2	69 et 31
^{32}S	0	95,0	^{95}Mo et ^{97}Mo	5/2	16 et 9
^{33}S	3/2	0,76	^{183}W	1/2	14,4

مثال01: طيف(RPE) لمسحوق جذري لـ 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle



الشكل10: طيف(RPE) لـ- 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

حساب معامل لاندي g :

حسب العلاقة (11)(في الفصل الأول) يمكننا أن نحسب معامل لاندي g

لدينا $g = h\upsilon / \beta.H$

حيث:

β ثابت يعرف باسم مغنتون بور $(9{,}274.10^{-27}\ J\ T^{-1})$ (Bohr)

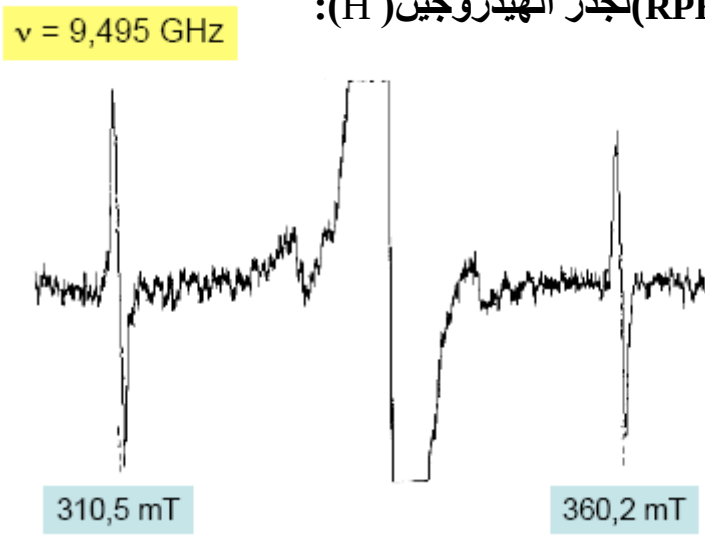
h ثابت بلانك $(h \approx 6{,}626\ 068\ 96\times10^{-34}\ J.s)$

H الحقل المغناطيسي الذي يحدث عنده الرنين (tesla)

υ تواتر الجهاز (Hz)

ومنه: $$g = \frac{h\upsilon}{\beta H} = \frac{6.626.08.10^{-34} \times 9.4424.10^{9}}{9.27401.10^{-24} \times 0.3367} = 2.0037$$

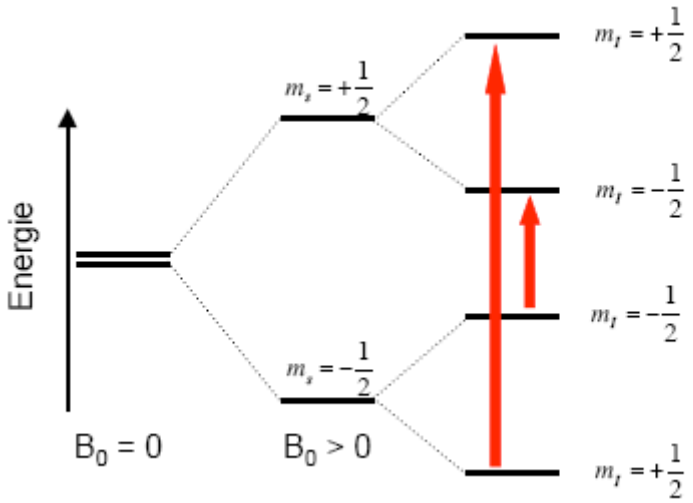
مثال02: طيف(RPE)لجذر الهيدروجين($H^{\bullet}$):



الشكل 11: طيف(RPE) لجذر ($H^{\bullet}$)

الانتقالات المسموحة للطاقة:

حسب قاعدة الاختيار فانه يوجد انتقالين ممكنيين.



الشكل 12: الانتقالات المسموحة للطاقة

عبارات الطاقة:

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=+\frac{1}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=+\frac{1}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}a\right) = g\beta H + \frac{1}{2}a$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=-\frac{1}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=-\frac{1}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) = g\beta H - \frac{1}{2}a$$

حساب معامل لاندي g :

لدينا عند الرنين $h\upsilon = g\beta.H(1) + \frac{1}{2}a = g\beta H(2) - \frac{1}{2}a$

ومنه الحقل المغناطيسي عند الرنين الأول والثاني:

$$.H(1) = \frac{h\nu - \frac{1}{2}a}{g\beta} = 310.5mT \qquad H(2) = \frac{h\nu + \frac{1}{2}a}{g\beta} = 360.2mT$$

ومنه نحسب متوسط الحقل المغناطيسي:

$$H_{moy} = \frac{H(1)+H(2)}{2} = \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu - \frac{1}{2}a}{g\beta} + \frac{h\nu + \frac{1}{2}a}{g\beta}\right) = \frac{h\nu}{g\beta} \Rightarrow g = \frac{h\nu}{\beta.H_{moy}}$$

$$g = \frac{h\nu}{\beta.H_{moy}} = \frac{6.626.08.10^{-34} \times 9.495.10^{9}}{9.27401.10^{-24} \times 0.33535} = 2.0023$$

حساب ثابت التزاوج a:

لدينا الحقل المغناطيسي عند الرنين الأول والثاني:

$$H(2)=\frac{h\nu+\frac{1}{2}a}{g\beta}=360.2mT \qquad .H(1)=\frac{h\nu-\frac{1}{2}a}{g\beta}=310.5mT$$

لدينا: $$.H(2)-H(1)=\frac{h\nu+\frac{1}{2}a}{g\beta}-\frac{h\nu-\frac{1}{2}a}{g\beta}=\frac{|a|}{g\beta}\Rightarrow|a|=g\beta(H(1)-H(2))$$

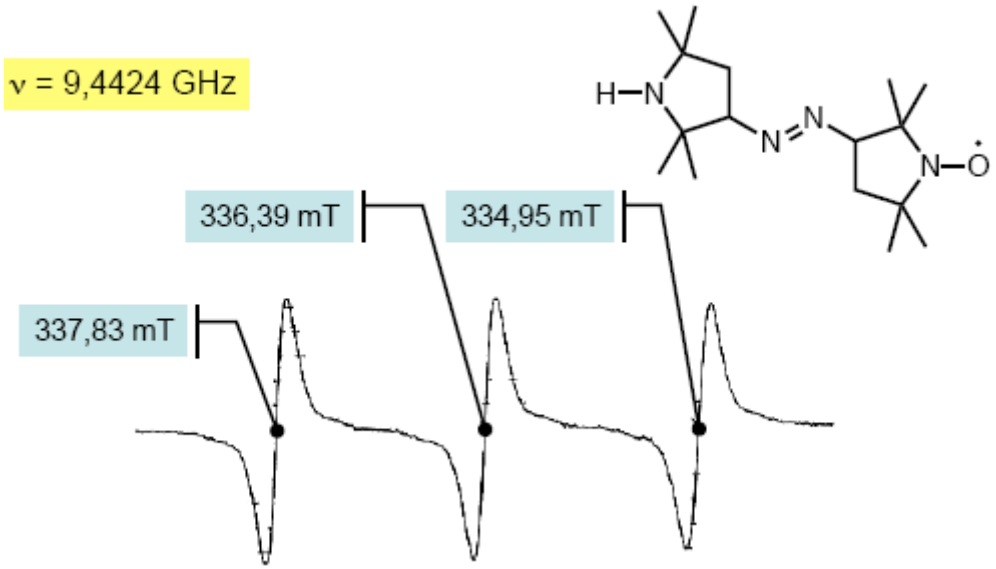
$$\Rightarrow|a|=2.0023\times9.2740154.10^{-24}\times(360.2-310.5)=9.22897.10^{-25}\ j$$

وفي اغلب الأحيان نعبر عن الحقل المغناطيسي بوحدة الغوس(gauss) حيث: $1gauss=10^{4}tesla$

أي أن ثابت التزواج يكون كالتالي:

$$\frac{|a|}{g\beta}=(H(1)-H(2))=49.7mT=497\,gauss$$

مثال03: طيف(RPE)لجذر نيتروكسيد:



الشكل13: طيف(RPE) لجذرنيتروكسيد

عبارات الطاقة:

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=+1\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=+1\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}a\right) = g\beta H + a$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=0\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=0\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H\right) = g\beta H$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=-1\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=-1\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) = g\beta H - a$$

تحديد معامل لاندي g :

نلاحظ أن هذا الطيف يحتوي على ثلاث تواترات رنين ، ومنه عند الرنين يكون بشكل عام:

$$h\upsilon = g\beta.H(1) + a = g\beta H(2) = g\beta H(3) - a$$

$$.H(1) = \frac{h\nu - a}{g\beta} = 334.95mT$$

$$H(2) = \frac{h\nu}{g\beta} = 336.39mT$$

$$H(3) = \frac{h\nu + a}{g\beta} = 337.83mT$$

من عبارة H(2) يمكن حساب معامل لاندي:

$$.H(2) = \frac{h\nu}{g\beta} \Rightarrow g = \frac{h\nu}{.H(2)\beta} = \frac{6.626.08.10^{-34} \times 9.4424.10^{9}}{9.27401.10^{-24} \times 0.33639} = 2.005$$

حساب ثابت التزاوج a:

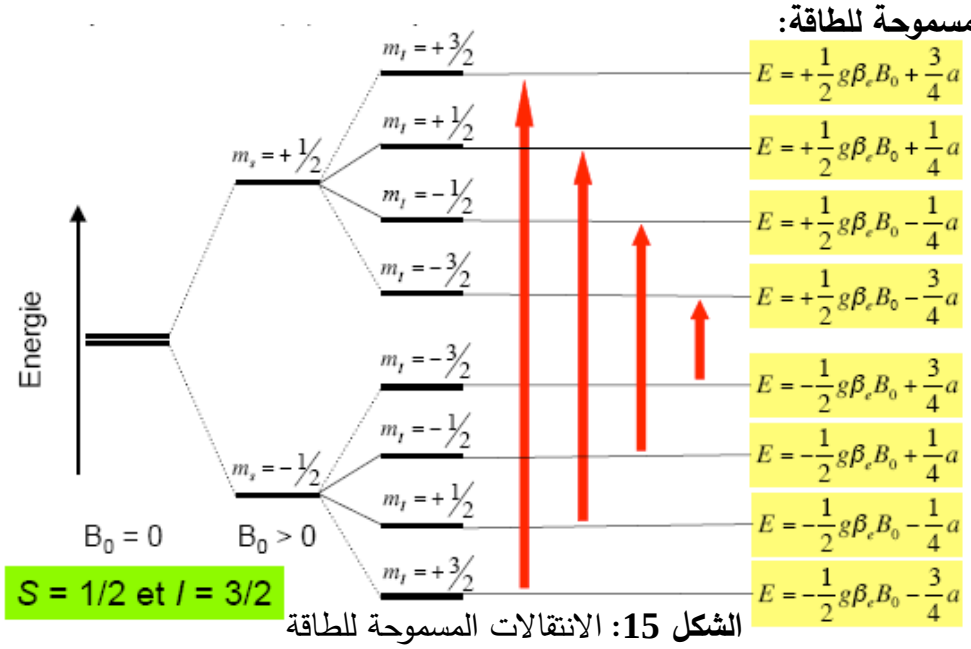
$$.H(3)-H(2)=\frac{h\nu+a}{g\beta}-\frac{h\nu}{g\beta}=\frac{|a|}{g\beta}=1.44mT=14gauss\Rightarrow|a|=g\beta(H(1)-H(2))$$

$$(AN)\qquad |a|=2.678.10^{-26}\,j$$

مثال04: طيف(RPE) لمعقد ايزوتروبي يحتوي على Cu(II) (I = 3/2):

الشكل 14: طيف(RPE) ايزوتروبي يحتوي على Cu(II) (I = 3/2)

الانتقالات المسموحة للطاقة:



الشكل 15: الانتقالات المسموحة للطاقة

عبارات الطاقة:

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=+\frac{3}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=+\frac{3}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{3}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{3}{4}a\right) = g\beta H + \frac{3}{2}a \qquad (1)$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=+\frac{1}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=+\frac{1}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}a\right) = g\beta H + \frac{1}{2}a \qquad (2)$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=-\frac{1}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=-\frac{1}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{4}a\right) = g\beta H - \frac{1}{2}a \qquad (3)$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=-\frac{3}{2}\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=-\frac{3}{2}\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{3}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) = g\beta H - \frac{3}{2}a \qquad (4)$$

تحديد معامل لاندي g :

نلاحظ أن هذا الطيف يحتوي على أربع تواترات رنين ، ومنه عند الرنين يكون بشكل عام:

$$h\upsilon = g\beta.H(1) - \frac{3}{2}a = g\beta H(2) + \frac{1}{2}a = g\beta H(3) - a\frac{1}{2} = g\beta H(4) + a\frac{3}{2}$$

$$.H(1)=\frac{h\nu-a\frac{3}{2}}{g\beta}=339.29mT$$

$$H(2)=\frac{h\nu-\frac{1}{2}a}{g\beta}=332.19mT$$

$$H(3)=\frac{h\nu+\frac{1}{2}a}{g\beta}=325.09mT$$

$$H(4)=\frac{h\nu+\frac{3}{2}a}{g\beta}=317.99mT$$

بجمع العلاقتين $H(1)$ و $H(4)$ نجد:

$$H(1)+H(4)=\left(\frac{h\nu-\frac{3}{2}a}{g\beta}+\frac{h\nu+\frac{3}{2}a}{g\beta}\right)=2.\frac{h\nu}{g\beta}\Rightarrow g=\frac{h\nu}{\beta.\left(\frac{H(1)+H(4)}{2}\right)}$$

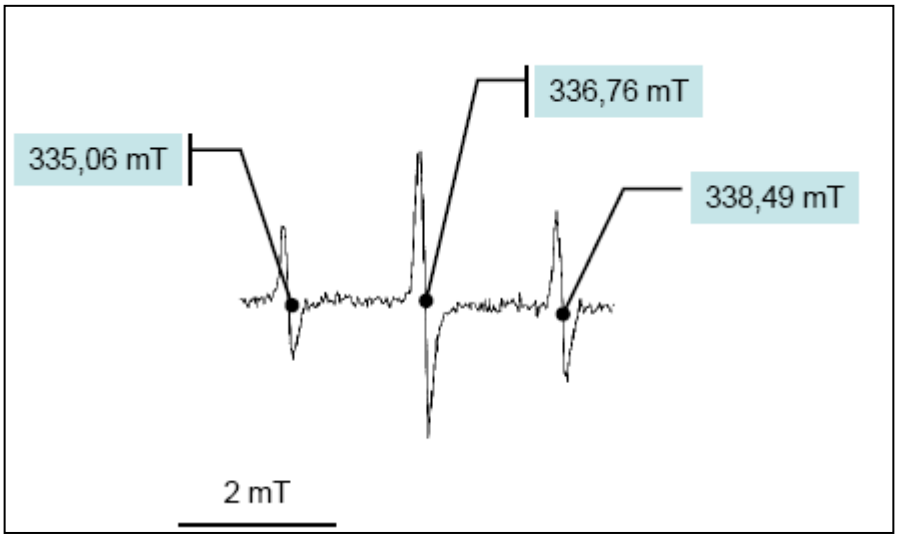
$$g=\frac{h\nu}{\beta.\left(\frac{H(1)+H(4)}{2}\right)}=2.\frac{6.626.08.10^{-34}\times 9.4424.10^{9}}{9.27401.10^{-24}\times 0.32864}=2.0528$$

حساب ثابت التزاوج a:

$$H(3)-H(2)=\left(\frac{h\nu+\frac{1}{2}a}{g\beta}-\frac{h\nu-\frac{1}{2}a}{g\beta}\right)=.\frac{a}{g\beta}=71gauss\Rightarrow a=g\beta(H(3)-H(2))$$

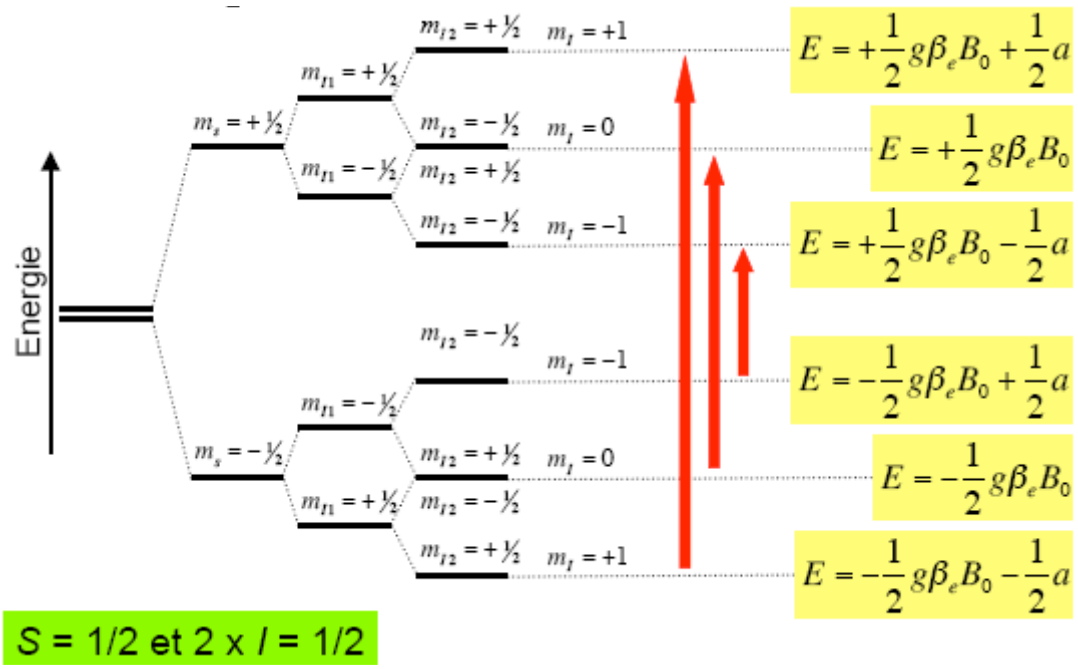
$$g=2.0528 \qquad |a|=1.3517.10^{-25}J$$

مثال05: طيف RPE للجذر $^{\bullet}CH_2OH$



الشكل 16: طيف(RPE) للجذر $^{\bullet}CH_2OH$

الانتقالات المسموحة للطاقة:



الشكل 17: الانتقالات المسموحة للطاقة

عبارات الطاقة:

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=+1\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=+1\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}a\right) = g\beta H + a$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=0\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=0\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H\right) = g\beta H$$

$$\Delta E = E_{\left(m_S=+\frac{1}{2},m_I=-1\right)} - E_{\left(m_S=-\frac{1}{2},m_I=-1\right)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}a\right) = g\beta H - a$$

تحديد معامل لاندي g :

نلاحظ أن هذا الطيف يحتوي على ثلاث تواترات رنين ، ومنه عند الرنين يكون بشكل عام:

$$h\upsilon = g\beta.H(1) + a = g\beta H(2) = g\beta H(3) - a$$

$$.H(1) = \frac{h\nu - a}{g\beta} = 335.06mT$$

$$H(2) = \frac{h\nu}{g\beta} = 336.76mT$$

$$H(3) = \frac{h\nu + a}{g\beta} = 338.49mT$$

من عبارة H(2) يمكن حساب معامل لاندي:

$$.H(2) = \frac{h\nu}{g\beta} \Rightarrow g = \frac{h\nu}{.H(2)\beta} = \frac{6.626.08.10^{-34} \times 9.4424.10^{9}}{9.27401.10^{-24} \times 0.33676} = 2.003$$

$$g = 2.003$$

حساب ثابت التزاوج a:

$$.H(3)-H(2)=\frac{h\nu+a}{g\beta}-\frac{h\nu}{g\beta}=\frac{|a|}{g\beta}=1.73mT=17.3gauss\Rightarrow|a|=g\beta(H(1)-H(2))$$

$$(AN)\qquad |a|=3.214.10^{-26}\ j$$

الخاتمـــــة:

شمل بحثنا النظري دراسة نوع من أنواع التحليل الطيفي والمتمثلة في مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني وفي تناولنا المبادئ الأساسية التي تقوم عليها من جهة ميكانيك الكم والتي تعتمد على العزم الحركي –السبيني ، و هو الذي يؤكد أن الإلكترون يدور حول نفسه في اتجاهين فقط ، وان هذين الاتجاهين متعاكسين و تناولنا كذلك العزم السبيني للنواة وتأثير الحقل المغناطيسي خارجي على المركبات التي لها إلكترون حر .

و من جهة أخرى قمنا بدراسة الجذور الحر و هي عبارة عن جزيئات بها الكترونات فردية ، و لتشكل هذه الجذور يتطلب كسر للروابط ، وتنقسم هذه الجذور إلى ثابتة و دائمة ومؤقتة و للكشف عن هذه المركبات طريقة هي مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي ، و التي تعتمد على الالكترونات الحرة، وهناك عدة طرق للتعرف على الجذور الحرة المؤقتة من بينها طريقة تفخيخ هذه الجذور باستعمال مركبات عضوية أخرى مثل النترونات أو النتروكسيد وقد سجلت نجاحا باهرا ، و تعتمد على التشكيل المستمر للجذور الحرة.

وأخيرا تناولنا أمثلة عن بعض الجذور التي تتمتع بإلكترون عازب في مدارها الأخير وتحليل أطيافها.

.

قائمـــــــــــــــة المراجـــــــــــع

1- Charles.p,poole.JR,"A comprehensive treatise on experimental technique "Electron spin resonance"(second edition).,1973,p 1-3.

2- Charles.p,poole.JR,"A comprehensive treatise on experimental technique "Electron spin resonance"(second edition).,1973,p 6-8.

3-Andrist.M,k.loth ,and Gunthard.Hs,j,phys.E.,1976,9,947.

4-Berry.J,A,JR,and Benton.A,RSI.,1965,36,958.

5-Bertaud.A.J,Les hyperfrequences et leurs applications. Presses Universitaires de France.,1968,471,742.

6-Bogle .G.s, symmons.H.,Burgess.V.R,and Sierins.J.V.S.proc, phys.soc,1961,77,,561.

7-Charles .P ,Poole.JR. 'Electron spin resonance '(second edition).,1982,p1-2.

8-Fossey.J,le fort.D,Sorba.J,"Les radicaux libers en chimie organique".,1979,211.

9-Tordo.P . 'RPE en chimie isotrope radicaux organique '.,1971,1.

10-Popk.J.A,Bevridge .D.O,et Dobsh.P.A,Amer.chim.soc.,1968,90,4901.

11-Fessenden .P.W,Shler.R.H,J.chim.phys.,1965,43,2704.

12-Kochi.J.K,Krusic.P.J.J.Amer,chem..soc.,1969,91.

13-Krusic.P.J,Kochi.J.K,Ibid.,1969,91,3938.

14- Krusic.P.J,Jesson.J.P,Kochi.J.K,Ibid .,1969,91,4566.

15-Bakuzis.P,Kochi.J.P,Ibid.,1970,92,1434.

16-Dixon.W.T.Norman.R.O.C,J,chim.soc.,1963,3119.

17-Dixon.W.T.Norman.R.O.C,J,chim.soc.,1963,3123.

18-Tordo.P,"Contribution à l'étude experimentale pysico-chimique et théorique des reaction d'addition radicalaires intermoleculaire"(First edition).,1972.

19-Rozantesev.E.G ," Free nitroxyl radicals".Plenum Press-New York-London.,1970.

20-Rassat.A.Mol.spect.proc.conf.4th.,1968,145-155.

21-Lemaire.H"these Grenoble".,1968.

22-Chopelet.G, Lemaire.H.et Rassat .A.Bull.soc.chim.,1965,3263.

23-Koshemirov.B.A,Skoblikom.L.I,Khokhlov.P.S,Obshch.Zh,Kim.,1990,60(10) 2235-2238.

24-Frejaville.C,Karoui.H,le moigne.F,Culeosi.M.,pietri.S,Lauricella .R,Tordo.P,J.Chim.soc,Comm.,1994 ,1.

ملخص:

في هذا البحث ، دراسة لتقنية شائعة للتعرف على الجذور الحرة، وهي مطيافية الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني (RPE).

الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني هو وسيلة قوية لتحقيق نظم البارا مغناطيسي ، وهذا يعني مع الإلكترونات المنفردة مثل الأملاح ومعقدات المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية ، والجذور ...الخ. المعلومات المقدمة من طرف RPE تتمثل في البنية الالكترونية وهندسة النظم التي تمت دراستها، وسلوكها الحيوي، وآليات التفاعل، وما إلى ذلك. بالإضافة إلى ذلك ، الايونات التي تكون دايا مغناطيسية لا تنطبق عليها لوجود حساسية منها وهي تلك التي يمكن استخدامها في نظم ضعيفة النفاذية المغناطيسية دون تعطيل تلك النظم (تقنية تدوير السبين) : وهي دراسة آليات الانذياب والنقل في النظم البيولوجية ، والدراسات متعلقة بتكوين جزئي البوليمرات ...الخ.

بمقارنة الرنين المغناطيسي النووي و الرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني وهي أكثر حساسة، لكن تفسير الأطياف أكثر صعوبة، لا سيما بسبب تباين آثار الاقتران بين السبين الالكتروني والأفلاك. والقياسات الكمية هي أيضا أقل سهلا للرنين النووي البارا مغناطيسي الالكتروني مع الرنين النووي المغناطيسي.

Résumé:

Dans cette recherche, une étude d'une technique commune pour identifier les radicaux libres, qui spectroscopie spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE).

La RPE est un puissant moyen d'investigation des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition, les radicaux, etc. Les renseignements fournis par le RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés, leur comportement dynamique, les mécanismes de réaction, etc. De plus, la RPE ne s'appli-que pas uniquement aux des ions paramagnétiques. Sa sensibilité est telle que des radicaux ou des ions paramagnétiques peuvent être utilisés comme sondes dans des systèmes diamagnétiques, sans pour autant perturber ces systèmes (techniques de marquage de spin) : études de solvatation, de mécanismes de transferts dans les systèmes biologiques, études conformationnelles de polymères, etc.

Comparée à la RMN, la RPE est une technique beaucoup pIus sensible, mais l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause au couplage entre les moments de spin électronique et orbital. Les mesures quantitatives sont égale-ment moins faciles à effectuer avec la RPE qu'avec la RMN.

Resume:

In tonight research to study to echnical commune for identify radical free that spectroscopy of resonance paramagnetic electronic (RPE).

There RPE to be a mighty average enquiry system paramagnetic that is to say leaky electron no apparition such as salts and complex metal transition radical…….

Information desk furnish by there RPE concern fabric electronic and geometry system to study their behavior dynamo machinery reaction…… most there RPE not apply exclusively of ions paramagnetic considerable such as salts radical or ions paramagnetic little being employ as in system diamagnétic without for as much loss these system (echnical the mark spin) study solvatation machinery transfer biologic study correspond ……

Compare at there NMR , there RPE to be echnical much to grow considerable , but interpretion spectr to be grow critical , namely at cause indeed anisotropes and at cause in couples amid moment the spin electronic and orbital to measure equality less easy at effect with there RPE with there NMR.