

## Elektronspinrezonancia (ESR) - spektroszkópia

Paramágneses anyagok vizsgáló módszere. A mágneses momentum iránykvantáltságán alapul. A mágneses momentum **energiája** B indukciójú mágneses térben

$$E_{m_S} = -\mu_z \cdot B = m_S \cdot g \cdot \mu_B \cdot B$$

ahol  $\mu_z$  a mágneses momentumnak a térre eső vetülete

$m_S$  a mágneses spinkvantumszám

$\mu_B$  a Bohr-magneton

$g$  az elektron g-tényezője (tenzormennyiség, l. a továbbiakban)

**Kiválasztási szabály** a mágneses dipólusátmenetekre (a minta mágneses momentumának és az elektromágneses sugárzás mágneses terének kölcsönhatása révén létrejövő átmenetekre)

$$\Delta m_S = \pm 1$$

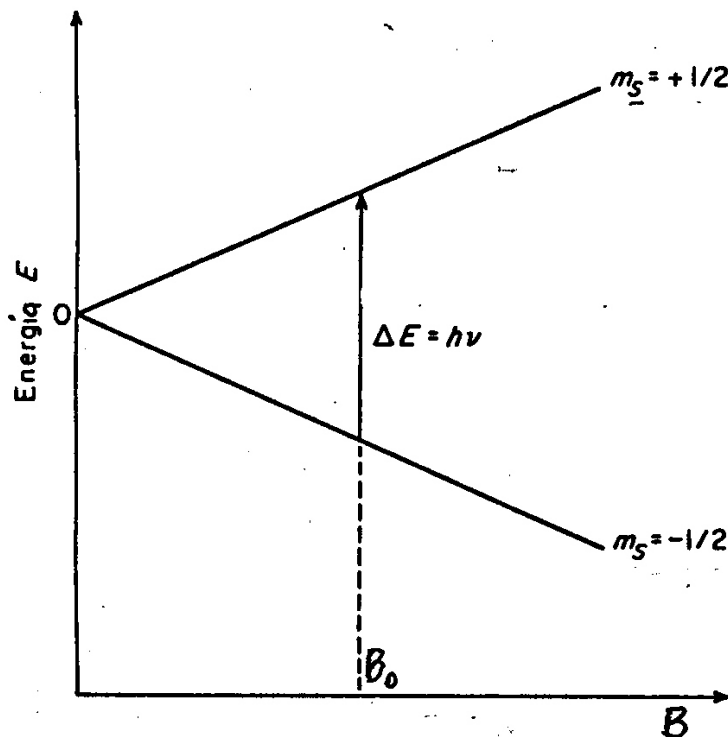
A szomszédos szintek energiájának különbsége

$$\Delta E = E_{m_{S+1}} - E_{m_S} = g_e \mu_B B$$

## Rezonancia-feltétel:

$$h\nu_{\text{foton}} = \Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B$$

Ha tehát a mágneses térre merőlegesen polarizált elektromágneses sugárzás fotonjának energiája megegyezik a két szomszédos mágneses energiaszint különbségével, azaz teljesül a rezonancia-feltétel, bekövetkezik a sugárzás abszorpciója (rezonancia-abszorpció), miközben a mágneses momentum megváltoztatja a térrel bezárt szögét (a térre eső vetületét). Ez az ESR-átmenet.

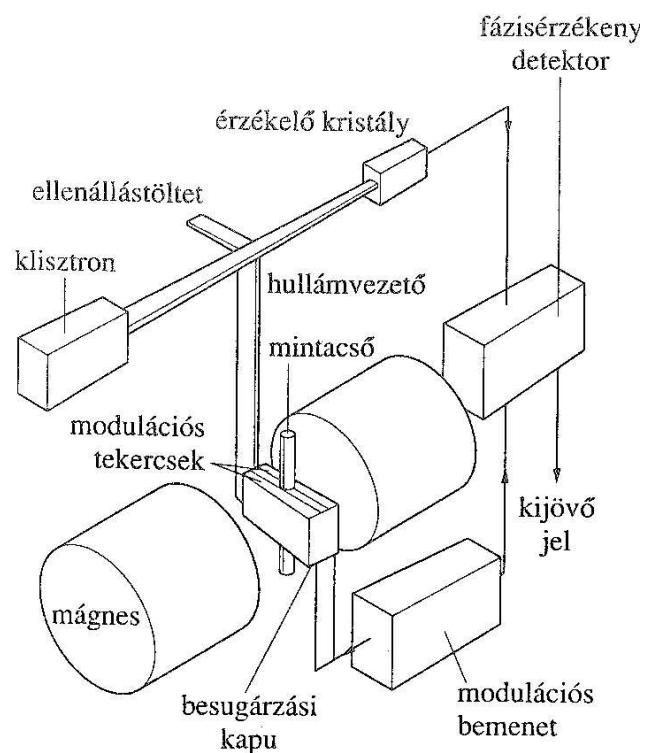


A térrel való kölcsönhatás energiája arányos a mágneses indukcióval.

Technikai okokból nem állandó mágneses indukció mellett változtatják az elektromágneses sugárzás frekvenciáját, hanem állandó frekvenciájú sugárzást alkalmazva, az indukciót változtatják addig, amíg a mágneses szintek energiakülönbsége megegyezik a foton energiájával.

A leggyakrabban használt, ún. X-sávú készülékekben a foton frekvenciája,  $\nu_{\text{foton}}$  kb. 10 GHz, B pedig 0,3 T körüli erősségű.

## ESR-készülék



Modulációs technika  
Fázisérzékes detektor

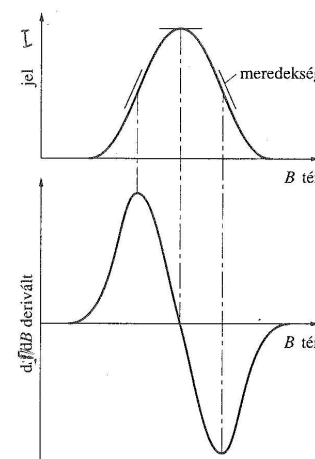
**ESR-jel:**

$dI/dB - B$  függvény

Valamely spektrumvonal hozzájárulása az intenzitáshoz valamely B indukciónál

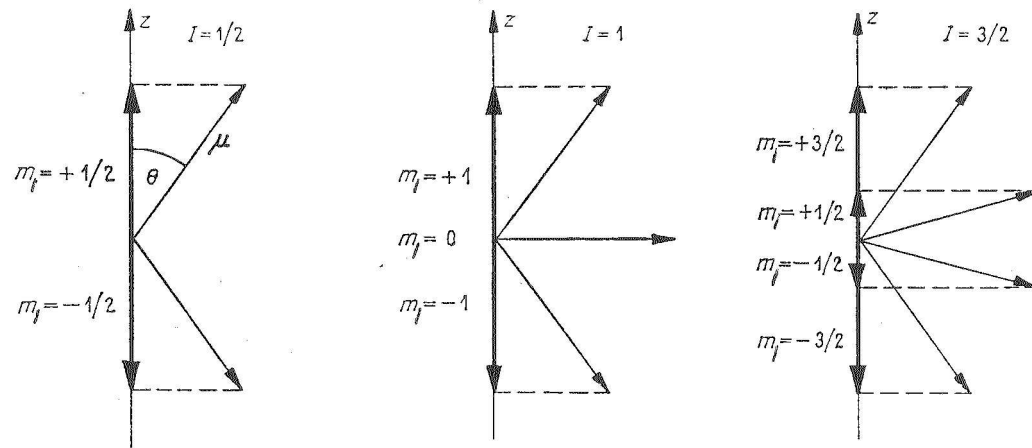
$$I'(B) = \frac{(B - B_0) \cdot w}{[w^2 + (B - B_0)^2]^2}$$

derivált Lorentz-görbe

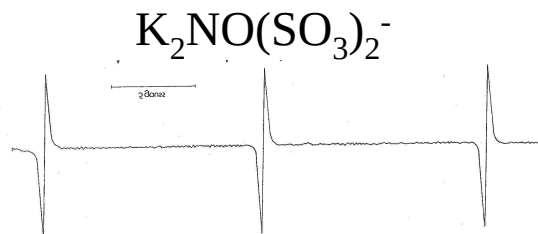


A spektrumvonalak felhasadnak, aminek oka a **hiperfinom-kölcsönhatás** a mágneses magokkal.

A magspin és a magmágneses momentum is iránykvantált



A mag mágneses momentuma minden egyes orientációjában másképpen befolyásolja a párosítatlan elektron mágneses energiaszintjeit: ahányféle irányt vehet föl a mágneses térhez képest, annyi spektrumvonal keletkezik.



E vegyületben pl. 1 mágneses mag van kölcsönhatásban a párosítatlan elektronnal, a nitrogén. Ennek magspinje 1, tehát 3-féle irányt vehet föl a mágneses térhez képest. Így a só ESR-spektruma 3 vonalra hasad föl.

### Mágneses magok tulajdonságai

| Izotóp           | Term. előford.<br>% | Mágneses momentum<br>magnetonon egységben | Magspin<br>kvantumszám (I) |
|------------------|---------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| <sup>1</sup> H   | 99.9844             | 2.793                                     | 1/2                        |
| <sup>2</sup> H   | 0.0156              | 0.857                                     | 1                          |
| <sup>6</sup> Li  | 7.43                | 0.822                                     | 1                          |
| <sup>7</sup> Li  | 92.57               | 3.256                                     | 3/2                        |
| <sup>10</sup> B  | 18.83               | 1.801                                     | 3                          |
| <sup>11</sup> B  | 81.17               | 2.688                                     | 3/2                        |
| <sup>13</sup> C  | 1.108               | 0.702                                     | 1/2                        |
| <sup>14</sup> N  | 99.635              | 0.404                                     | 1                          |
| <sup>15</sup> N  | 0.365               | -0.283                                    | 1/2                        |
| <sup>17</sup> O  | 0.037               | -1.893                                    | 5/2                        |
| <sup>19</sup> F  | 100                 | 2.627                                     | 1/2                        |
| <sup>23</sup> Na | 100                 | 2.216                                     | 3/2                        |
| <sup>25</sup> Mg | 10.05               | -0.855                                    | 5/2                        |
| <sup>27</sup> Al | 100                 | 3.639                                     | 5/2                        |
| <sup>31</sup> P  | 100                 | 1.131                                     | 1/2                        |
| <sup>33</sup> S  | 0.74                | 0.643                                     | 3/2                        |
| <sup>35</sup> Cl | 75.4                | 0.821                                     | 3/2                        |
| <sup>37</sup> Cl | 24.6                | 0.683                                     | 3/2                        |
| <sup>39</sup> K  | 93.08               | 0.391                                     | 3/2                        |
| <sup>41</sup> K  | 6.91                | 0.215                                     | 3/2                        |
| <sup>47</sup> Ti | 7.75                | -0.787                                    | 5/2                        |
| <sup>49</sup> Ti | 5.51                | -1.102                                    | 7/2                        |
| <sup>50</sup> V  | 0.24                | 3.341                                     | 6                          |
| <sup>51</sup> V  | 99.76               | 5.139                                     | 7/2                        |
| <sup>53</sup> Cr | 9.54                | -0.474                                    | 3/2                        |
| <sup>55</sup> Mn | 100                 | 3.461                                     | 5/2                        |
| <sup>57</sup> Fe | 2.245               | 0.090                                     | 1/2                        |
| <sup>59</sup> Co | 100                 | 4.639                                     | 7/2                        |
| <sup>61</sup> Ni | 1.25                | 0.746                                     | 3/2                        |
| <sup>63</sup> Cu | 69.09               | 2.221                                     | 3/2                        |
| <sup>65</sup> Cu | 30.91               | 2.379                                     | 3/2                        |
| <sup>79</sup> Br | 50.57               | 2.099                                     | 3/2                        |
| <sup>81</sup> Br | 49.43               | 2.263                                     | 3/2                        |

## Kölcsönhatási mechanizmusok

### Dipólus-dipólus kölcsönhatás (párosítatlan elektron p-, d-pályán)

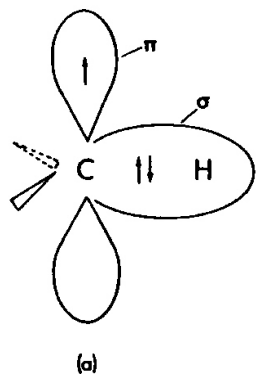
anizotróp, távolságfüggő

gáz- vagy folyadékfázisban kiátlagolódik

### Fermi-féle kontakt kölcsönhatás (párosítatlan elektron s-pályán)

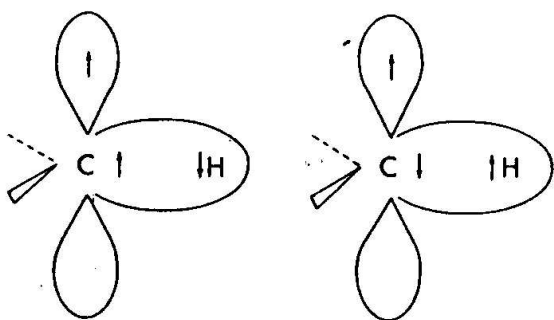
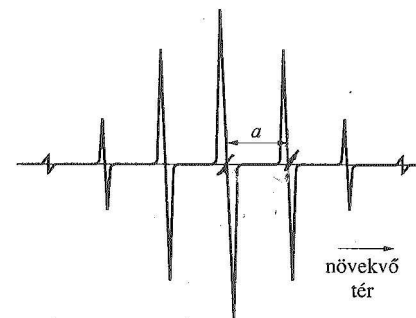
arányos a párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségével a **mag helyén**.

### Spinpolarizáció



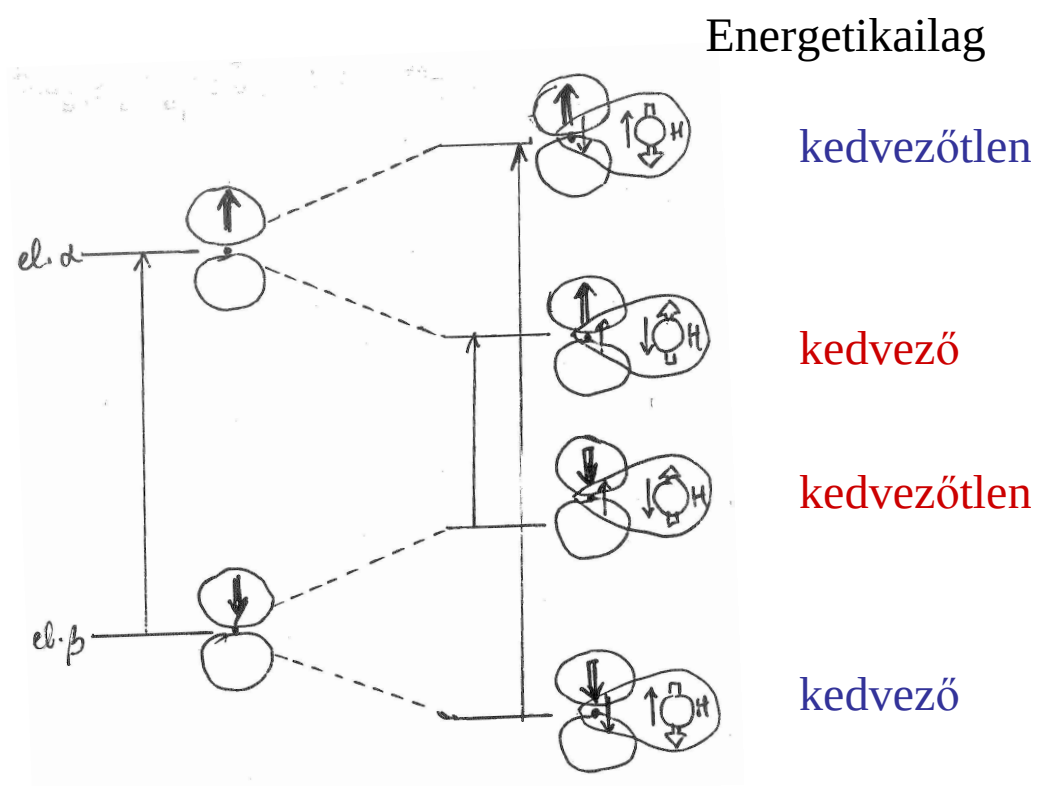
A párosítatlan elektron olyan molekulapályán van, amelynek csomósíkja megy át a kérdéses mágneses magon, ezért a párosítatlan elektron nem jut el az illető mag (itt a H mag) helyére. Mégis van felhasadás.

Pl.  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  gyökanion



A H-mag és a kötő elektronok közötti mágneses kölcsönhatás miatt az egyik  $\sigma$ -kötő elektron többet tartózkodik a mag közelében. A másik spin ezért eltávolodik a magtól, és a párosítatlan elektron közelébe kerül. A közöttük kialakuló kölcsönhatás miatt megváltozik a párosítatlan elektron energiája a térben.

A Hund-szabály értelmében az azonos irányú elektronspinek közelsége energetikailag kedvező, az ellentetteké kedvezőtlen. Ilyen közvetett módon hat a mag a párosítatlan elektron energiaszintjeire.



$$E_{m_S, m_I} = g_e \mu_B m_S B + a m_S m_I$$

**a:** csatolási állandó

a párosítatlan elektron és a mag közötti kölcsönhatás erősségére jellemző. Megegyezik a spektrumvonalak távolságával.

**Kiválasztási szabály**

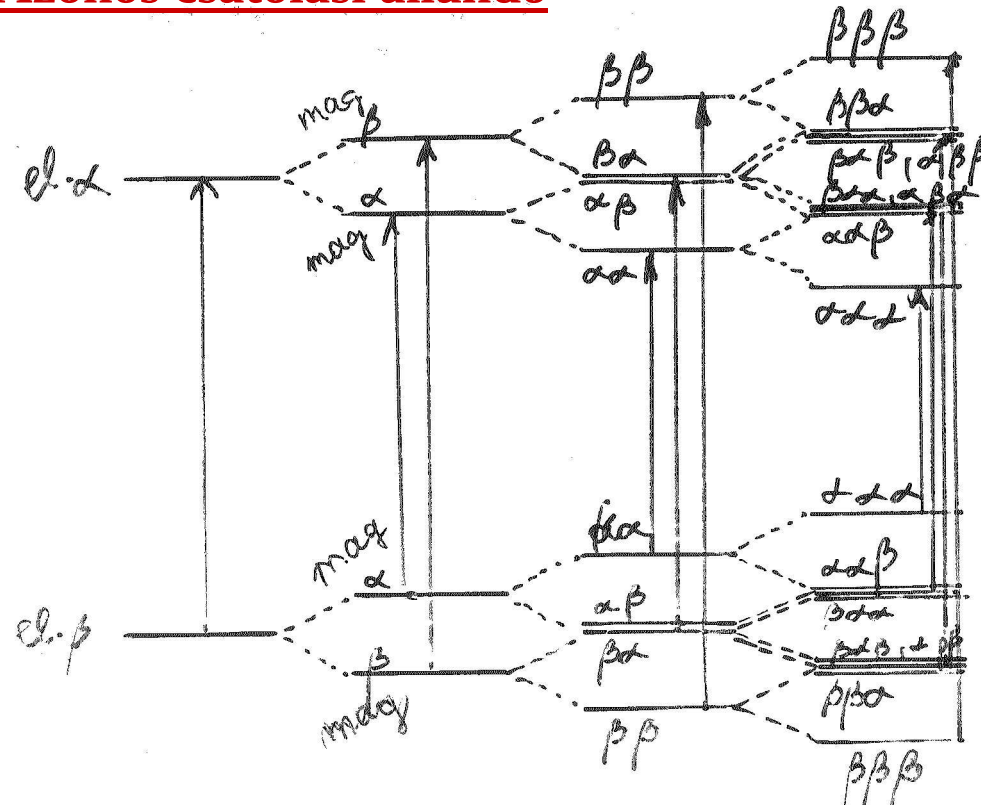
$$\Delta m_S = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

## Több mag jelenlétekor hatásuk összeadódik

$$E_{m_S, m_I} = g_e \mu_B m_S B + \sum_i a_i m_S m_{I,i}$$

### Azonos csatolási állandó



**Kiválasztási szabály:** ugyanaz

$$\Delta m_S = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

1 db I spinű mag:  $2I+1$  azonos,  $(2I+1)^{-1}$  intenzitású spektrumvonal

n db I spinű mag:  $2nI+1$  számú,  $D \cdot (2I+1)^{-n}$  intenzitású spektrumvonal

D (degeneráció foka) a megfelelő Pascal-háromszögben található



$$l = \frac{1}{2}^a \quad n = 1$$

|     |  |  |   |   |    |    |    |    |    |   |   |
|-----|--|--|---|---|----|----|----|----|----|---|---|
| = 1 |  |  |   | 1 |    | 1  |    |    |    |   |   |
| 2   |  |  |   | 1 | 2  |    | 1  |    |    |   |   |
| 3   |  |  | 1 | 3 |    | 3  |    | 1  |    |   |   |
| 4   |  |  | 1 | 4 | 6  | 4  |    | 1  |    |   |   |
| 5   |  |  | 1 | 5 | 10 | 10 | 5  | 1  |    |   |   |
| 6   |  |  | 1 | 6 | 15 | 20 | 15 | 6  | 1  |   |   |
| 7   |  |  | 1 | 7 | 21 | 35 | 35 | 21 | 7  | 1 |   |
| 8   |  |  | 1 | 8 | 28 | 56 | 70 | 56 | 28 | 8 | 1 |

$$l = 1 \quad n = 1$$

|   |  |  |  |   |   |    |    |    |     |     |     |    |    |    |   |   |
|---|--|--|--|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|---|---|
| 1 |  |  |  |   | 1 |    | 1  |    | 1   |     |     |    |    |    |   |   |
| 2 |  |  |  |   | 1 | 2  | 3  |    | 2   |     | 1   |    |    |    |   |   |
| 3 |  |  |  | 1 | 3 | 6  | 7  |    | 6   |     | 3   |    | 1  |    |   |   |
| 4 |  |  |  | 1 | 4 | 10 | 16 | 19 | 16  | 10  | 4   |    | 1  |    |   |   |
| 5 |  |  |  | 1 | 5 | 15 | 30 | 45 | 51  | 45  | 30  | 15 | 5  | 1  |   |   |
| 6 |  |  |  | 1 | 6 | 21 | 50 | 90 | 126 | 141 | 126 | 90 | 50 | 21 | 6 | 1 |

$$l = \frac{3}{2} \quad n = 1$$

|       |  |  |  |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |
|-------|--|--|--|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|
| $n=1$ |  |  |  |   |   | 1  |    | 1  |    | 1  |    | 1  |    |    |   |   |
| 2     |  |  |  |   |   | 1  | 2  | 3  | 4  |    | 3  |    | 2  |    | 1 |   |
| 3     |  |  |  | 1 | 3 | 6  | 10 | 12 | 12 | 10 | 6  |    | 3  |    | 1 |   |
| 4     |  |  |  | 1 | 4 | 10 | 20 | 31 | 40 | 44 | 40 | 31 | 20 | 10 | 4 | 1 |

$$l = 2 \quad n = 1$$

|     |  |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |
|-----|--|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|
| = 1 |  |   |   |    |    |    | 1  |    | 1  |    | 1  |    | 1  |    |    |    |   |   |
| 2   |  |   |   |    |    |    | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |    | 4  | 3  | 2  | 1  |   |   |
| 3   |  |   | 1 | 3  | 6  | 10 | 15 | 18 | 19 | 18 | 15 | 10 | 6  | 3  | 1  |    |   |   |
| 4   |  | 1 | 4 | 10 | 20 | 35 | 52 | 68 | 80 | 85 | 80 | 68 | 52 | 35 | 20 | 10 | 4 | 1 |

## Elfajult energiaszintek!

Diagram illustrating the construction of Pascal's triangle for  $n=1$  to  $n=8$ . The values are arranged in rows, showing the addition of adjacent values from the previous row to form the current row. A dashed oval highlights the addition of 1 and 2 to form 3 in the third row.

|   |   |    |    |    |    |    |   |   |
|---|---|----|----|----|----|----|---|---|
| 1 | 1 |    |    |    |    |    |   |   |
| 1 | 2 | 1  |    |    |    |    |   |   |
| 1 | 3 | 3  | 1  |    |    |    |   |   |
| 1 | 4 | 6  | 4  | 1  |    |    |   |   |
| 1 | 5 | 10 | 10 | 5  | 1  |    |   |   |
| 1 | 6 | 15 | 20 | 15 | 6  | 1  |   |   |
| 1 | 7 | 21 | 35 | 35 | 21 | 7  | 1 |   |
| 1 | 8 | 28 | 56 | 70 | 56 | 28 | 8 | 1 |

A mag energiaszintek betöltési hányadaiban az exponenciális tényező közel azonos!

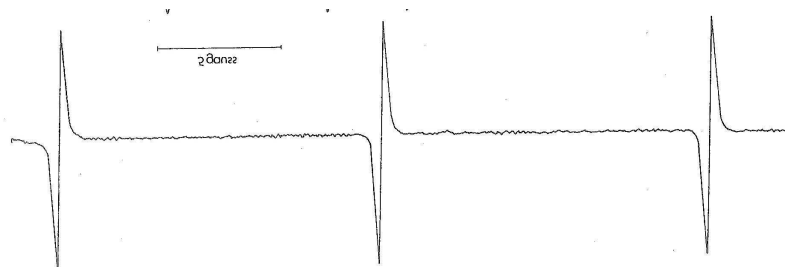
A spektrumvonalak intenzitása a degeneráció fokával arányos

|       |       |                        |
|-------|-------|------------------------|
| $l=1$ | $n=0$ | 1                      |
|       | 1     | 1 1 1                  |
|       | 2     | 1 2 3 2 1              |
|       | 3     | 1 3 6 7 6 3 1          |
|       | 4     | 1 4 10 16 19 16 10 4 1 |

|         |       |                                  |
|---------|-------|----------------------------------|
| $l=3/2$ | $n=0$ | 1                                |
|         | 1     | 1 1 1 1                          |
|         | 2     | 1 2 3 4 3 2 1                    |
|         | 3     | 1 3 6 10 12 12 10 6 3 1          |
|         | 4     | 1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 |

## Eltérő csatolási állandók



E vegyületben 1 mágneses mag van, a nitrogén.

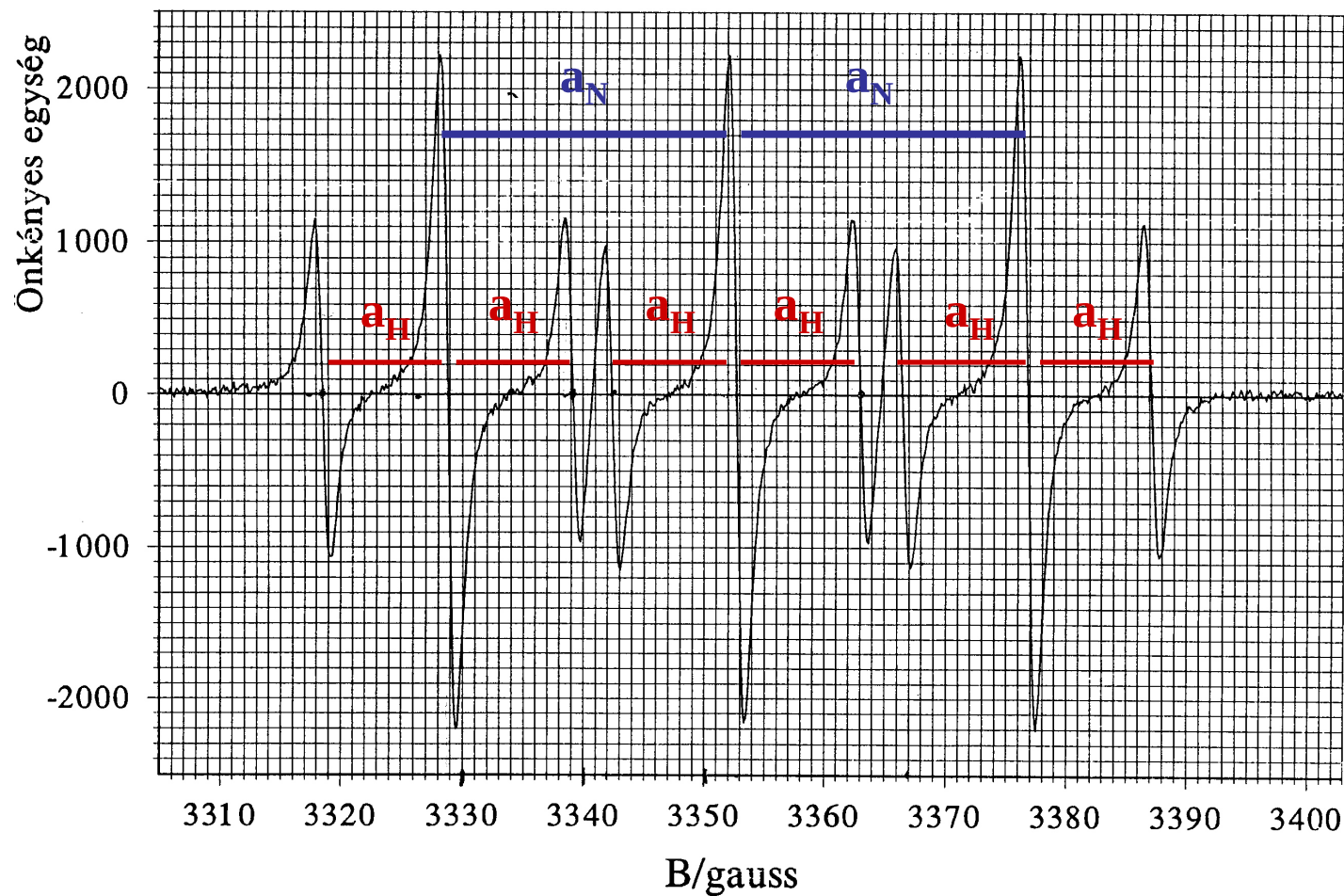
### **Aminil ( $\cdot\text{NH}_2$ )-gyök**

Az aminil-gyökben, amely az ammóniából képződik egy H-atom lehasításakor, még két mágneses mag, a két egymással ekvivalens H-mag található a nitrogén mellett.

A N-, ill. H-magokkal eltérő erősségű kölcsönhatás alakul ki, eltérő csatolási állandókkal. A N-magok hatására felhasadt energiaszintek mindegyike felhasad a H-magok hatására is.

Elfajultság csak a hidrogénmagok okozta felhasadásnál lép föl.

## Aminil( $\bullet\text{NH}_2$ )-gyök



A **nitrogénmag** hatására keletkező **három spektrumvonal** mindegyike felhasad a két azonos csatolási állandójú **hidrogénmagnak** megfelelő, 1:2:1 intenzitásarányú **három-három** vonalra

# Szabadgyökök ESR-spektrumának jellemzői

## SZABADGYÖK g-ÉRTÉKEK

Klorofill és hasonló porfirin kationok,  
Policiklusos szénhidrogén kationok, anionok:

2.0024 - 2.0028

Flavoszemikínok:

2.0030 - 2.0040

Benzoszemikínok, aniloxi és fenoxi gyökök:

2.0040 - 2.0050

Nitroxidok:

2.0050 - 2.0060

Peroxil gyökök:

2.01 - 2.02

Kén-tartalmú gyökök:

2.02 - 2.06

$2/\text{cm}^{-1}$ :

|   |                     |
|---|---------------------|
| C | 28 $\text{cm}^{-1}$ |
| N | 70                  |
| O | 152                 |

A mágneses momentumot, ill. a g-t az elektron spinmomentuma határozza meg.

A gerjesztett állapotok hozzájárulása is kicsi, részben mert

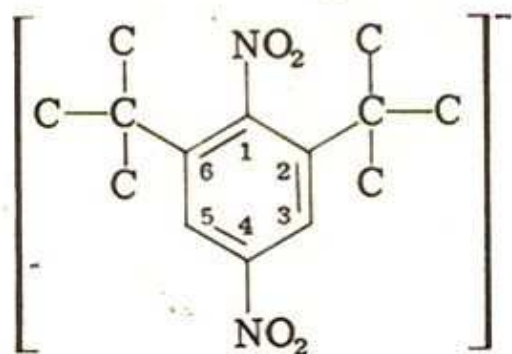
1) az alap- és gerjesztett állapotok közötti energiakülönbség nagy

2) A könnyű elemeknél a spin-pálya csatolási állandó kicsi

3) A párosítatlan elektron általában nem egy atomon tartózkodik nagy valószínűséggel, hanem delokalizálódik, ezért egy-egy mag spin-pálya csatolást közvetítő hatása kicsi



Többféle csatolási állandó, bonyolultabb spektrum:

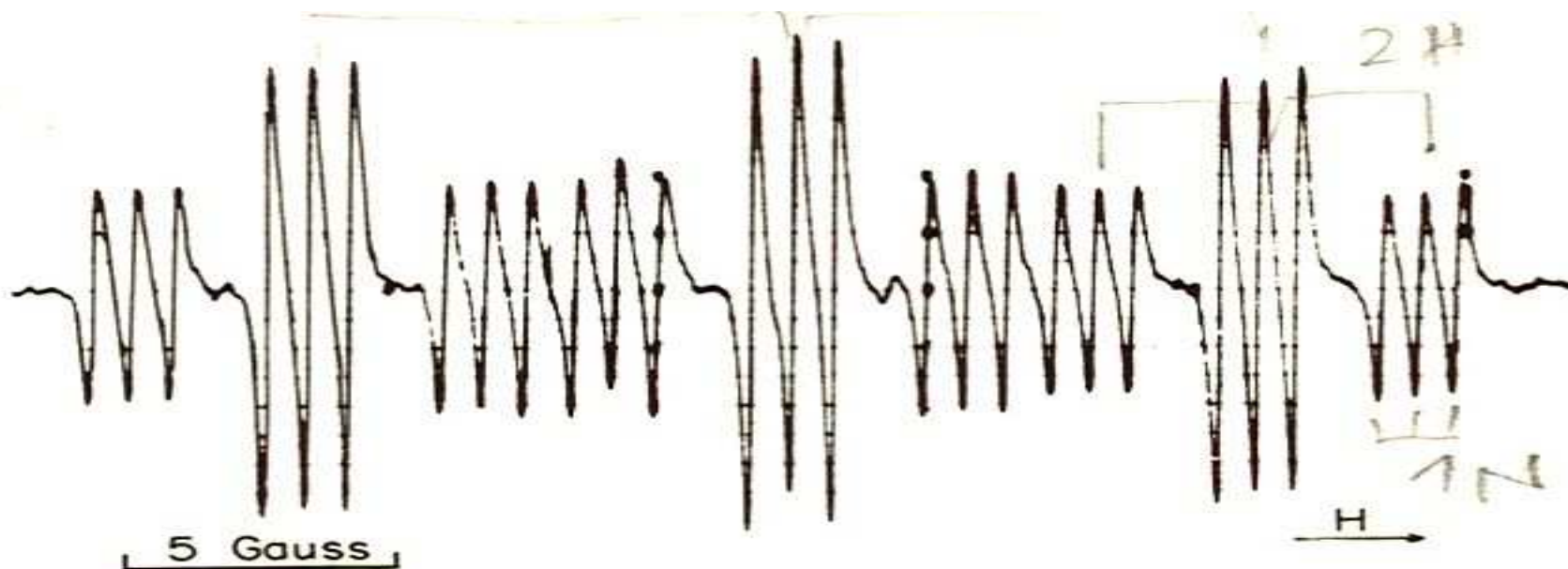


$$a_1^{\text{N}} = 0.72 \text{ G}$$

$$a_3^{\text{H}} = 3.14 \text{ G}$$

$$a_4^{\text{N}} = 8.77 \text{ G}$$

$$a_5^{\text{H}} = 3.14 \text{ G}$$



A szabadgyökök ESR-spektrumának másik feltűnő jellegzetessége a sok és éles spektrumvonal.

A vonalak nagy száma a párosítatlan elektron delokalizációjának következménye: sok maggal kerül kölcsönhatásba.

Az éles spektrumvonalak a viszonylag lassú relaxációs folyamatoknak köszönhetők.

## Mitől függ a csatolási állandó?

**A párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségétől az adott mag helyén. (Fermi-féle kontakt kölcsönhatás).**

**A párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségétől a szomszédos atomon (spinpolarizáció)**

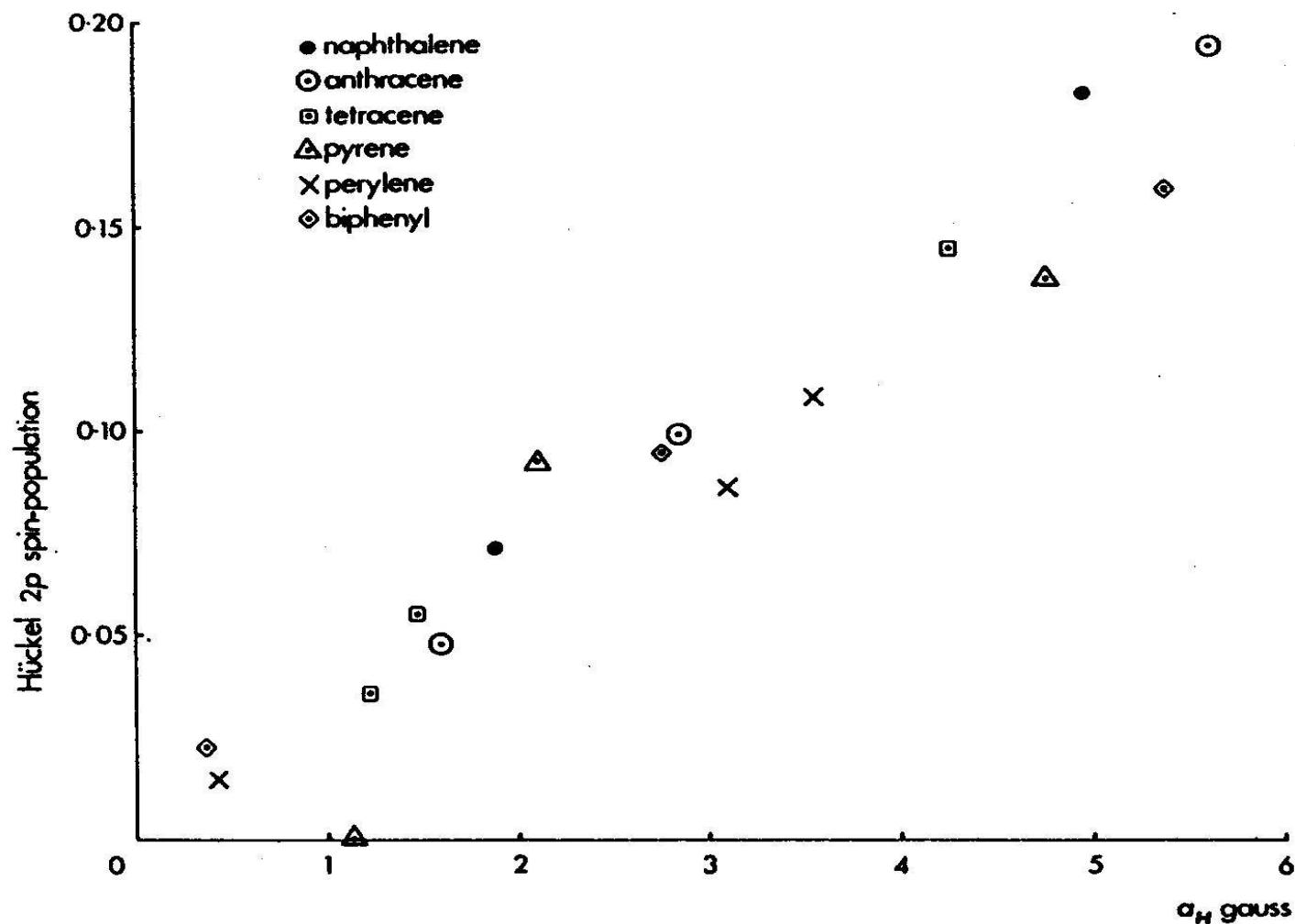
**A gyök térszerkezetétől (dipólus-dipólus kölcsönhatás) és belső mozgásaitól.**

Egyszerre többféle kölcsönhatás is jelen lehet.

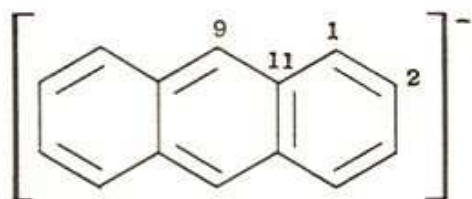


## McConnell-egyenletek (spinpolarizáció)

a H mag csatolási állandója arányos a szomszédos szénatomon kialakuló párosítatlan spinsűrűséggel



# Antracén gyökanion

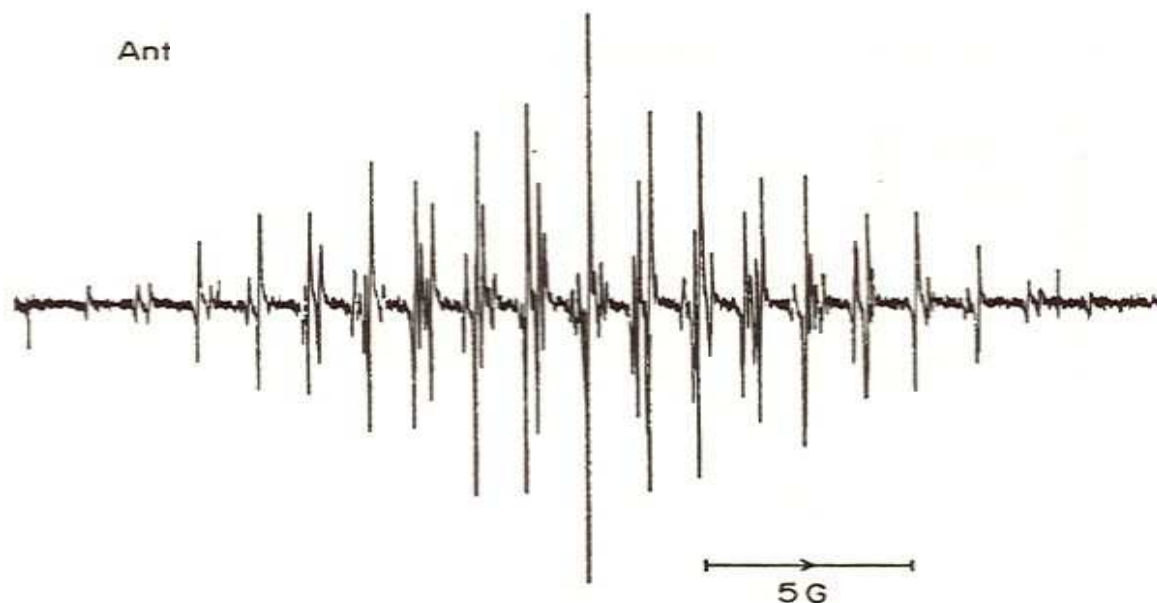


$$\rho_9 = 0.220$$

$$\rho_{11} = 0.021$$

$$\rho_1 = 0.107$$

$$\rho_2 = 0.054$$



Párosítatlan spinsűrűség  
a szénatomokon

$$a_9^H = -5.337 \pm 0.004 \text{ G}$$

$$a_1^H = -2.740 \pm 0.004 \text{ G}$$

$$a_2^H = -1.509 \pm 0.002 \text{ G}$$

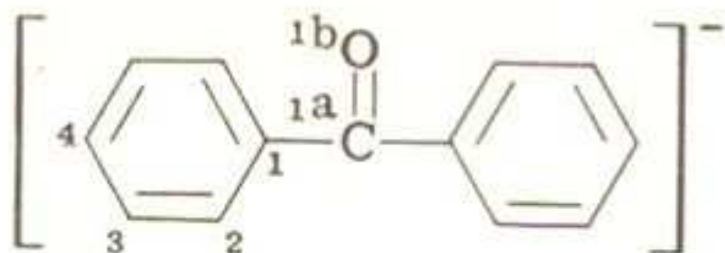
$$a_9^C = 8.760 \pm 0.004 \text{ G (56)*}$$

$$a_{11}^C = -4.59 \pm 0.03 \text{ G (26)}$$

$$a_1^C = 3.57 \pm 0.03 \text{ G (22)}$$

$$a_2^C = -0.246 \pm 0.012 \text{ G (14)}$$

## Benzofenon gyökanion



$$a_2^H = 2.52 \text{ G}$$

$$a_3^H = 0.82 \text{ G}$$

$$a_4^H = 3.50 \text{ G}$$

$$\rho_1 = 0.0000$$

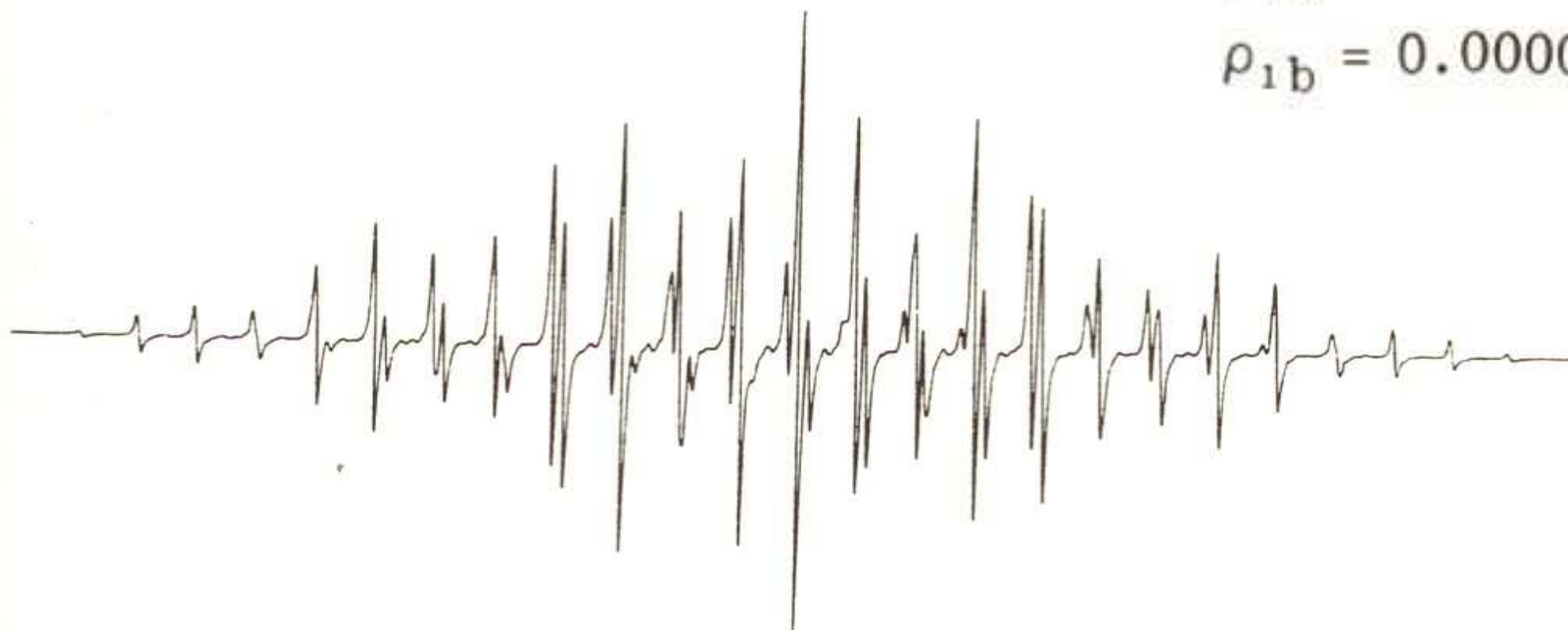
$$\rho_2 = 0.1063$$

$$\rho_3 = 0.0346$$

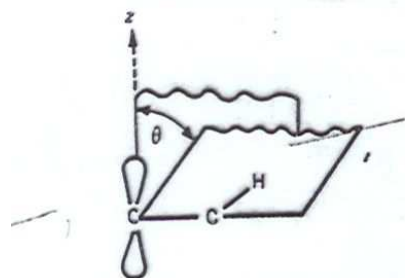
$$\rho_4 = 0.1477$$

$$\rho_{1a} = 0.0000$$

$$\rho_{1b} = 0.0000$$



A csatolási állandó a gyök térszerkezetétől és belső mozgásaitól is függ.



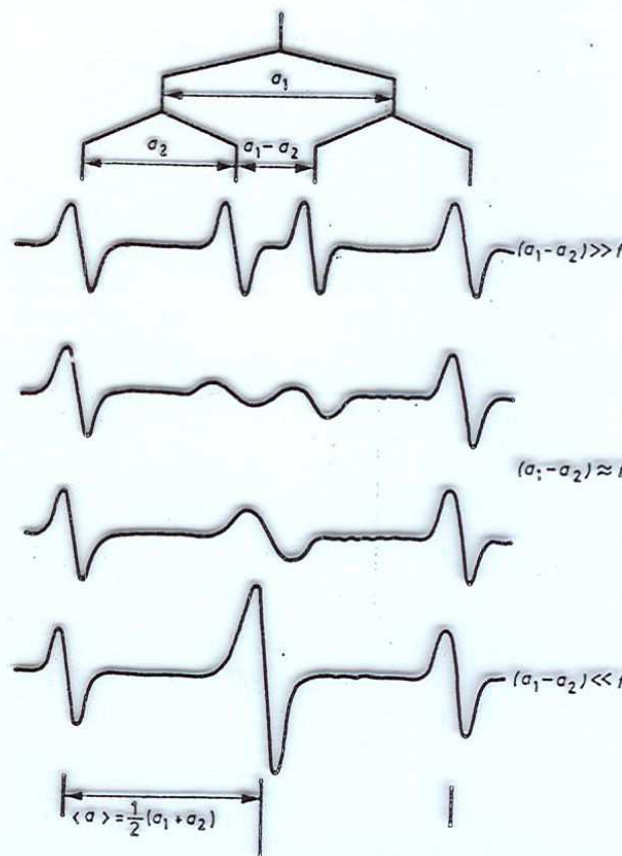
A  $\beta$ -helyzetű hidrogén  $\theta$  diéderes szögének definíciója

Dipólus-dipólus kölcsönhatás

$$a_{\text{H}}^{\beta} = (B_0 + B_2 \cos^2 \theta) \rho_{\alpha}^{\pi}$$

Forgás a C-C kötés körül

lassú



gyors



A  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-$  csoport hiperfinomszerkezetének változása az interkonverziós sebesség függvényében