

ESR-spektrumok különböző kísérleti körülmények között

A számítógépes értékelés alapjai anizotróp kölcsönhatási tenzorok esetén

A paraméterek anizotrópiája egykristályok rögzített tengely körüli forgatásakor jól nyomon követhető.

A spektrumok centruma
különböző térnél van
(g változik)

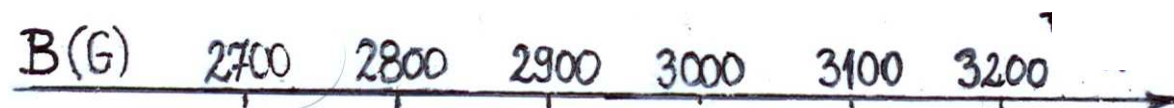
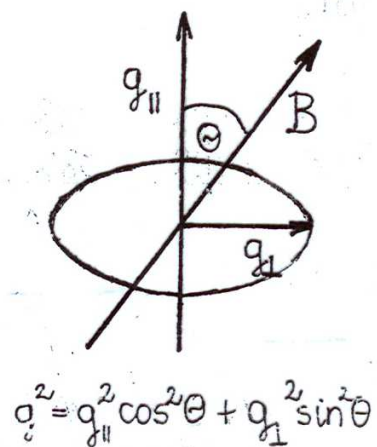
A vonalak távolsága (az A
csatolási állandó) változik

**g és A
tenzormennyiség!**

Tenzorok: 3×3 -as
szimmetrikus mátrixok.

Ilyenekkel írható le g és A .

Axiális g- és A-tenzor



$$\nu = 9.5 \text{ GHz}$$

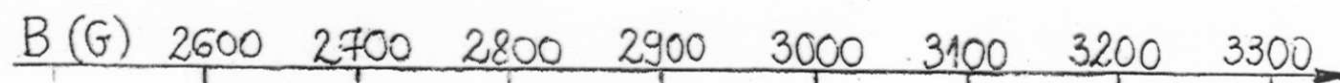
$$g_{\parallel} = 2.260$$

$$g_{\perp} = 2.050$$

$$\theta = 0^\circ$$

$$\theta = 45^\circ$$

$$\theta = 90^\circ$$



$$A_{\parallel} = 180 \text{ G}$$

$$A_{\perp} = 25 \text{ G}$$



$$\theta = 90^\circ$$



Spektrumvonalak a következő tereknél jelennek meg

$$B_{M_I, M_F}(\theta) = B_O(\theta) - A(\theta)M_I - a_N(\theta)$$

$$B_O(\theta) = \frac{h\nu}{\mu_B g(\theta)}$$

$$- \frac{1}{2B_O(\theta)} \left\{ \frac{1}{2} [2A_{\perp}^2 + A_{\parallel}^2 - A_1^2(\theta)] [I(I+1) - M_I^2] + \right. \\ \left. + [A_1^2(\theta) - A^2(\theta)] M_I^2 \right\} -$$

Másodrendű korrekció

mivel a réz hf csatolási állandó
összemérhető a mágneses térrel

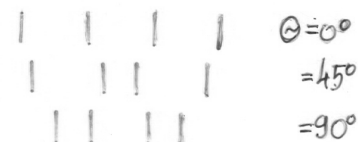
Kvadrupólus kölcsönhatás

$$- \frac{P_{\parallel}^2}{2A(\theta)} \left\{ \left[\frac{A_{\parallel} A_{\perp} g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2(\theta) A^2(\theta)} \right]^2 \sin^2 2\theta \cdot \right. \\ \cdot [-(4I(I+1)-1)M_I + 8M_I^3] + \\ \left. + \left[\frac{A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{g^2(\theta) A^2(\theta)} \right]^2 \sin^4 \theta \cdot \right. \\ \left. [(2I(I+1)-1)M_I - 2M_I^3] \right\}$$

Másodrendű korrekció



Kvadrupólus kölcsönhatás



Az ESR-paraméterek szögfüggése

$$g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$A^2(\theta) g^2(\theta) = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$A_1^2(\theta) A^2(\theta) g^2(\theta) = A_{\parallel}^4 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^4 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$a_N^2(\theta) g^2(\theta) = a_{N_{\parallel}}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + a_{N_{\perp}}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$g^2(\theta) \sigma_{M_I}^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \sigma_{M_I, \parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sigma_{M_I, \perp}^2 \sin^2 \theta$$

Az intenzitás egy adott térnél, adott θ szög esetén

$$I_{SZ}(B, \theta) = -C \sum_{M_I} \sum_{M_F} M_{M_F} [B - B_{M_I, M_F}(\theta)] \sigma_{M_I}(\theta) \{ \sigma_{M_I}^2(\theta) + [B - B_{M_I, M_F}(\theta)]^2 \}^{-2}$$

az egyes vonalak járulékainak összege

Jel-alak: derivált Lorentz-görbe

Számított spektrum:

különböző tereknél számított intenzitások együttese

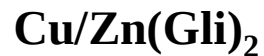
ESR-spektrumok rendezetlen, de rögzített helyzetű molekulák esetén

Spektrumok polikristályos vagy üveg fázisú mintákban

A mintában valamennyi orientáció jelen van. Minden tér-értéknél a θ szerinti integrálással kapjuk meg a számított intenzitást.

$$I_{SZ}(B) = \int_0^{\pi/2} I_{SZ}(B, \theta) \sin\theta d\theta + \boxed{I_0 + kB}$$

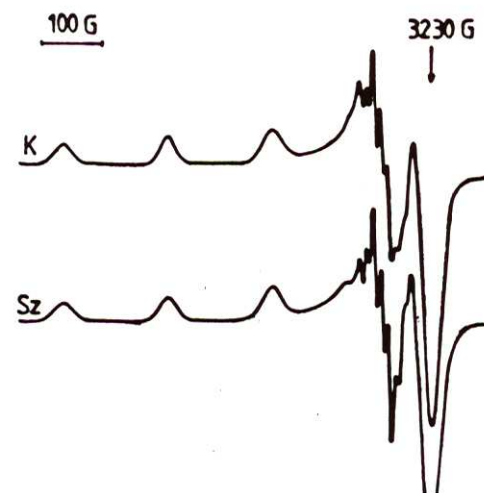
alapvonal



Porminta spektruma



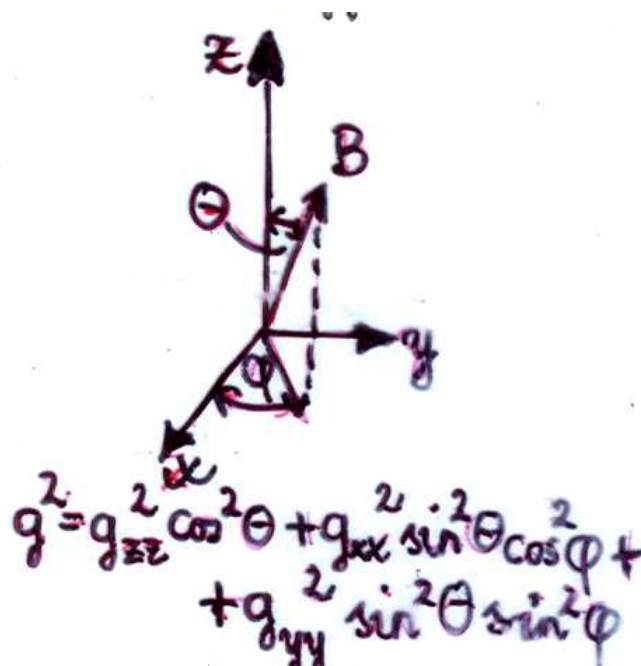
Megfagyasztott vizes oldatban



Rombos szimmetria esetén a mágneses indukcióvektor helyzetét két szöggel lehet megadni a molekula koordinátarendszerében.

A paraméterek szögfüggését bonyolultabb összefüggések írják le, a spektrum számításakor két szög szerint kell integrálni.

A számított spektrumnak a kísérletihez illesztésekor megnő az illesztendő paraméterek száma.



ESR-spektrumok rendezetlen, akadálytalanul forgó molekulák esetén

Spektrumok oldatban

Ha a molekulák nem túl nagy viszkozitású közegben gyorsan foroghatnak, a kölcsönhatási tenzorok főértékeinek az átlaga jelenik meg a spektrumban, az irányfüggő hozzájárulások „kiátlagolódnak”. A spektrum ezáltal nagyon leegyszerűsödik.

Spektrumvonalak a következő tereknél jelennek meg

$$B_{M_I, M_F} = B_0 - A_0 M_I - \frac{1}{2B_0} A_0^2 [I(I+1) - M_I^2] - a_{N_0} M_F$$

Másodrendű korrekció

$$B_0 = h\nu / \mu_B g_0$$

$$g_0 = (2g_{\perp} + g_{\parallel}) / 3 \quad \text{és} \quad A_0 = (2A_{\perp} + A_{\parallel}) / 3$$

$$a_{N_0} = [2a_{N_{\parallel}} + (2a_{N_{\perp}}^2 - a_{N_{\parallel}}^2)^{1/2}] / 3.$$

Az intenzitás egy adott térenél

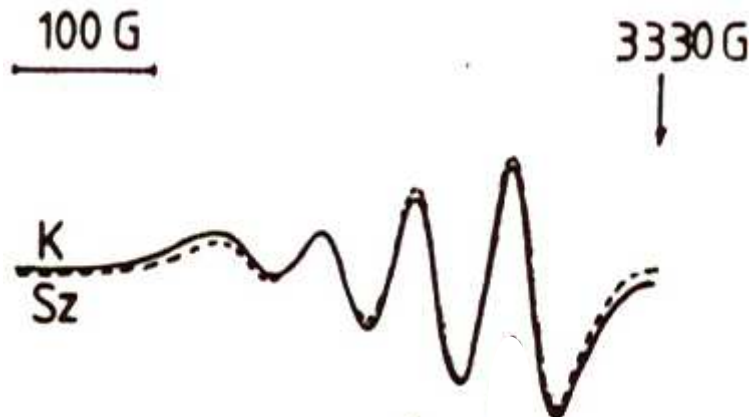
$$I_{SZ}(B) = -C \sum_{M_I} \sum_{M_F} M_F (B - B_{M_I, M_F}) \sigma_{M_I} [\sigma_{M_I}^2 + (B - B_{M_I, M_F})^2]^{-2} + \boxed{I_0 + kB}$$

alapvonal

Számított spektrum: különböző tereknél számított intenzitások együttese



folyékony vizes oldatban



A vonalszélességek függnének a mágneses kvantumszámtól.

Folyadék fázisban nagyobbak, mint szilárd fázisban.

**Az illesztendő paraméterek száma kicsi. Lehetőség
összspektrumok felbontására.**

Komplex egyensúlyi rendszerek tanulmányozása ESR-spektroszkópiával

Lassú csere: az egyes molekulafajták egymásba alakulása lassú az ESR-átmenethez képest.

Ekkor a mért kísérleti spektrum a jelen lévő molekulák spektrumainak koncentrációikkal súlyozott összege. Az elméleti spektrum számításakor össze kell adni az egyes molekulafajták spektrumát.

Ha egyetlen spektrum 4-5, vagy még több molekulafajta spektrumából tevődik össze, nem végezhető el egyértelmű spektrumfelbontás, mivel ekkor is túl sok paramétert kell illeszteni.

Ha olyan spektrumsorozatot veszünk föl, amelyben valamennyi molekulafajta kellő arányban képviselve van, és ezeket a spektrumokat egyetlen optimalizálási eljárásban, együtt értékeljük, akkor az egyes spektrumok információtartalma összeadódik, és egyértelmű felbontás végezhető el.

Egyszerre kapjuk meg az egyes molekulafajták ESR-paramétereit, amelyekből a szerkezetükre lehet következtetni, valamint képződési állandóikat, amelyekből tetszőleges körülmények között kiszámítható a fémion eloszlása az egyes molekulafajták között.

ESR-paraméterek és koordinációs módok

Réz(II)-komplexek effektív D_{4h} szimmetria és $d_{x^2-y^2}$ alapállapot esetén

- Az ESR-paramétereket döntően az ekvatoriális koordináció határozza meg.

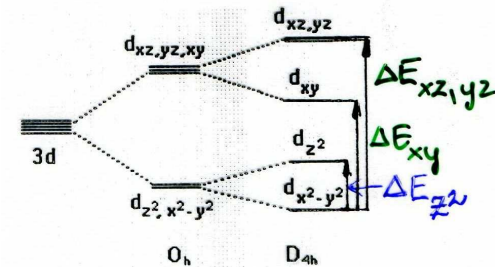
- A fő információforrás a $g_0 = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$

$$g_{\parallel} \cong 2.0023 + \alpha^2 \cdot \beta_1^2 \cdot 6624 / \Delta E_{xy}$$

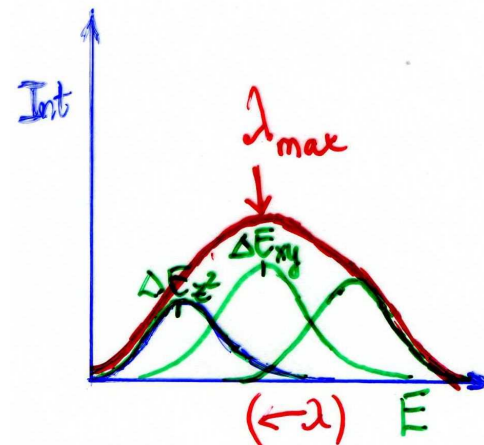
$$g_{\perp} \cong 2.0023 + \alpha^2 \cdot \beta^2 \cdot 1656 / \Delta E_{xz,yz}$$

ΔE_{xy} és $\Delta E_{xz,yz}$ d-d elektronátmeneti energiák

α^2 , β_1^2 és β^2 MO együtthatók (síkbeli σ -, síkbeli π - és síkon kívüli π -kötések)



- A g_0 csökken, ha erősebb terű ligandumok lépnek be ekvatoriális pozícióba.
- A nagyobb g_0 változás a $g_{\parallel}$, megváltozásából ered, mivel $\Delta E_{xy} < \Delta E_{xz,yz}$.
- A látható abszorpciós színeképsáv nagyobb mértékű kékeltolódása nagyobb mértékű g_0 csökkenéssel jár, mivel $\Delta E_{xy} \cong \Delta E_{\max}$.



- A különböző donorcsoportok hatása ΔE_{max} -re és g_0 -ra párhuzamosan változik, ha $\alpha^2 \cdot \beta_1^2$ és $\alpha^2 \cdot \beta^2$ állandó.



- Effektív D_{4h} szimmetria esetén g_0 csökkenése A_0 növekedésével jár. Ellenkező trend rombos torzulást jelez.