

ESR-spektroszkópia

Az ESR-spektroszkópia paramágneses anyagok (szerves szabadgyökök, biradikálisok, gerjesztett tripllett állapotban lévő részecskék, valamint a legtöbb átmeneti- és ritkaföldfém vegyület) vizsgáló módszere. Igen fontos a biofizikában is, ahol "spinjelzéssel" az eredetileg diamágneses molekulákat is paramágnesessé, így vizsgálhatóvá teszik (pl. membránok tanulmányozása). Felhasználják szilárd testekben a belső hibahelyek, illetve a katalizátor-felületeken lévő reaktív molekulafajták vizsgálatára is.

Az ESR-abszorpció és a g-tényező

Egyetlen párosítatlan elektron spinkvantumszáma $s=1/2$, mágneses momentuma

$$\mu = g_e \cdot \mu_B \cdot [s(s+1)]^{1/2}$$

ahol $g_e = 2.0023$ a szabad elektron g-tényezője

$\mu_B = e \cdot h / (4 \cdot m_e \cdot c)$ a Bohr-magneton, értéke $9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T.

(Az m_e az elektron tömege, e az elektron töltése, c a fénysebesség.)

Az elektron mágneses momentumának és a mágneses térnek a kölcsönhatási energiája (a Zeeman-energia)

$$E_{ms} = \mu_z \cdot B,$$

ahol μ_z az elektron mágneses momentumának a térre eső vetülete,

B a mágneses indukció T (tesla) egységben.

$$\mu_z = g_e \cdot \mu_B \cdot m_s$$

ahol m_s a spin mágneses kvantumszám, értéke $+1/2$ vagy $-1/2$.

Több elektronos atomokban és molekulákban az eredő spinmomentum vektor az egyes elektronok spinmomentumának az eredője. Az elektronpárok eredő spinmomentuma zérus. Az eredő spinkvantumszámot a párosítatlan elektronok száma, n határozza meg: $S = n/2$, azaz szabadgyökökben $S = 1/2$, biradikálisokban és tripllett állapotú molekulákban $S = 1$, átmenetifém- és ritkaföldfém vegyületekben S nagyobb is lehet. A mágneses momentum

$$\mu = g \cdot \mu_B \cdot [S(S+1)]^{1/2}.$$

A Zeeman-szintek energiáját a fentiekkel analóg képletek adják meg; az m_s eredő spin mágneses kvantumszám, az eredő mágneses momentum tér irányú komponensének mértéke általános esetben $-S, -S+1, \dots, S$ értékeket vehet föl.

A mágneses térre merőlegesen polarizált elektromágneses sugárzás átmenetet hozhat létre két energiaszint között. Az ESR-átmenetre a kiválasztási szabály $\Delta m_s = \pm 1$. A rezonancia-abszorpció létrejöhet, amennyiben teljesül az ún. rezonancia-feltétel:

$$h \cdot \nu = \Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B$$

ahol h a Planck-állandó

ν a sugárzás frekvenciája

ΔE a Zeeman-szintek energiakülönbsége.

Az ESR-spektrométerben rögzített frekvencián mérnek, a mágneses indukciót változtatják, amíg az a vizsgált részecske g-faktorának és a mérési frekvenciának megfelelő, a rezonancia-feltételt teljesítő értéket eléri. A gyakorlatban többnyire 0.3 T körüli mágneses teret és 9 GHz-hez közeli mérési frekvenciát alkalmaznak, és az abszorpciós görbe mágneses indukció szerinti első deriváltját mérik (a mágneses indukció függvényében).

Az abszorpciós jel alakját gyakran Lorentz-görbe írja le. Így az ESR-vonal alakját derivált Lorentz-görbe adja meg, amelynek függvényértéke valamely B mágneses indukciónál megadja a jelintenzitást (vagy több vonalból álló spektrum esetén az adott vonal hozzájárulását a teljes intenzitáshoz):

$$I(B) = (B - B_0) \cdot w \cdot (w^2 + (B - B_0)^2)^{-2},$$

ahol B_0 az abszorpciós maximumnak megfelelő mágneses indukció,

2w a vonal félérték-szélessége mágneses indukció egységben.

A mágneses momentumot megadó és a rezonancia-feltételt kifejező egyenletekben nem a szabad elektron g-faktora szerepel. Az atomokban és molekulákban kötött elektronok pályaimpulzusmomentummal is rendelkeznek (kivéve a gömbszimmetrikus s-pályákat), amely szintén hozzájárulhat az eredő impulzus- és mágneses momentumhoz. Ez a hatás különösen az átmenetifém- és ritkaföldfém vegyületek esetében jelentős, ahol erős a spin és a pályamozgás közötti csatolás. A pályamomentum-hozzájárulás az ESR spektrumban úgy jelentkezik, hogy a g eltér g_e -től, sőt gyakran a részecske szimmetriájától függően a molekula koordinátarendszerében a különböző irányokban más és más érték mérhető (g anizotróp). Ilyenkor a g érzékenyen jelzi a párosítatlan elektron molekuláris környezetét. Szerves szabadgyökökben a g kevés molekulaszervezeti információt hordoz; értéke általábankevésé tér csak el a szabad elektron g értékétől, irányfüggése sem jelentős.

A paramágneses centrum (a molekulának az a része, ahol a párosítatlan elektron van) általában többé-kevésbé megőrzi szimmetriáját folyadék- és gázhalmazállapotban is - számos közvetlen és közvetett bizonyíték utal erre. Az ESR-spektrum ilyen körülmények között mégis lényegesen egyszerűbb. Kis viszkozitású folyadékokban és gőz/gázfázisban a nem túlságosan nagy méretű gyökök, molekulák gyors forgó mozgása miatt nem mérhető ki a g (és a később tárgyalandó csatolási állandók) irányfüggése, a spektrumból azok átlagértéke, g_0 (és a_0) határozható meg. Az ESR-színképet ilyenkor "izotróp spektrumnak" nevezik.

A hiperfinom-felhasadás, a csatolási állandó

Fémkomplexekben a párosítatlan elektron nagy valószínűséggel a központi fémion környezetében tartózkodik, amelynek magja mágneses momentummal rendelkezik. Kölcsönhatásban van a donorumatomokkal is, amelyek némelyike szintén rendelkezik mag mágneses momentummal (pl. a nitrogén donorumatomok). Szerves szabadgyökökben a párosítatlan elektron nagymértékben delokalizálódik, miközben kölcsönhatásba kerül a gyököben található, esetenként nagyszámú "mágneses" maggal, leggyakrabban protonokkal (amelyek szintén kölcsönhatásban vannak a mágneses térrel). A teljes mágneses energia ekkor háromféle hozzájárulás összege, ezek: az elektron Zeeman-energiája, a magok Zeeman-energiája, valamint az elektron és a mag kölcsönhatásának energiája. A magok Zeeman-energiáját elhanyagolhatjuk, mert az ESR-átmenet során nem változik. Ezért

$$E_{m_S, m_{I_i}} = g \cdot \mu_B \cdot m_S \cdot B + \sum_i a_i \cdot m_S \cdot m_{I_i}$$

ahol a_i az elektron és az i-edik mag közötti kölcsönhatást leíró csatolási állandó

m_{I_i} az i-edik mag mágneses kvantumszáma.

Például ha egy párosítatlan elektron két protonnal különböző erősségű kölcsönhatásban van (ezért a két csatolási állandó eltér), energiaszintjei a következőképpen írhatók le:

$$E_{m_S, m_{I_i}} = g \cdot \mu_B \cdot m_S \cdot B + a_1 \cdot m_S \cdot m_{I_1} + a_2 \cdot m_S \cdot m_{I_2}$$

Mivel mindkét mag mágneses kvantumszám értéke $\pm 1/2$ lehet, mind az $m_S = +1/2$, mind az $m_S = -1/2$ esetben 4-4 energiaszintet kapunk. Ezek között - a $\Delta m_S = \pm 1$ és $\Delta m_{I_i} = 0$ kiválasztási szabálynak megfelelően - rögzített frekvenciájú elektromágneses sugárzást alkalmazva - négy mágneses indukció értéknél figyelhetünk meg rezonancia-abszorpciót. A jelek távolságából leolvashatjuk a csatolási állandókat, amelyeket - az ESR-spektroszkópiái gyakorlatnak megfelelően - gauss (G) egységben kapunk. $1 \text{ G} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ T}$.

$$a \text{ (gauss)} = 10^{-4} \cdot a \text{ (joule)} / (g \mu_B)$$

A hiperfinom-csatolási állandók információt adnak a molekulában kialakult elektroneloszlásról. Fermi kimutatta, hogy a csatolási állandó függ a párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségétől a mag helyén (Fermi-féle kontakt kölcsönhatás):

$$a = (8/3) \cdot g \cdot \mu_B \cdot g_N \cdot \mu_N \cdot \rho(0)$$

ahol g_N a mag g-faktora

μ_N a mag-magneton, a mag mágneses momentum egysége

$\rho(0) = |\Psi(0)|^2$ a párosítatlan elektronsűrűség a mag helyén.

A szabad hidrogénatom alapállapotában a hullámfüggvény ismeretében a tiszta s-pályára $a = 507$ G adódik. (A p, d, f, stb. pályáknak a mag helyén csomósíkjuk van, $a = 0$.) A fentiek értelmében a párosítatlan elektron akkor tud kölcsönhatásba lépni valamely atomban lévő mágneses maggal, ha az illető atom s-pályája hozzájárul ahhoz a molekulapályához, amelyen a párosítatlan elektron tartózkodik, azaz a párosítatlan elektron véges valószínűséggel megtalálható az ill. atom magjának a helyén.

Ez a megkötés ellentétes a tapasztalattal. Pl. a benzol gyökanionban a párosítatlan elektron π -pályán mozog, amelynek csomósíkjá van a molekula síkjában, ezért a hidrogén magok helyén is zérus a pályafüggvény értéke. Mégis felhasadás figyelhető meg, a csatolási állandó értéke 3.75 G. Az ellentmondás feloldása a spinpolarizációnak nevezett kicserélődési kölcsönhatás figyelembevételével, amelynek révén a C-H σ -kötések közvetítik a párosítatlan spinsűrűséget a hidrogénmagra. A sík szerkezetű metilgyökből a π -pályán lévő elektron a H maggal -23 G csatolási állandóval jellemezhető kölcsönhatásba lép (a negatív előjel az elméletből adódik), ilyen mértékben polarizálja az elektron a C-H σ -kötést. A benzol gyökanionban az elektron hat szénatom között egyenlő mértékben oszlik meg, a várható csatolási állandó az előző érték hatoda, -3.83 G. Ez jól egyezik a -3.75 G-os kísérleti adattal.

McConnell kimutatta, hogy szerves szabadgyökök esetében a mérhető a_H hiperfinom-csatolási állandó arányos a legközelebbi szénatomon kialakuló ρ_π párosítatlan elektronsűrűséggel:

$$a_H = Q \cdot \rho_\pi.$$

Az ún. McConnell-egyenletben szereplő Q empirikus állandó értéke aromás szénhidrogénekénél -20 — -30 G, a benzol anionra pedig a $Q = -6 \times 3.75 = -22.5$ G-t használják. Ezt az összefüggést ki lehet terjeszteni egy aromás rendszerben lévő szénatomhoz kapcsolódó szubsztituens első szénatomján lévő hidrogén hatására is (pl. a toluol gyökation metil hidrogénjei), ilyenkor általában a $Q = -28$ G értékkel számolnak, ha nem áll rendelkezésre más független kísérleti adat.

Átmenetifém-komplexei esetén a fémmaggal kialakuló kölcsönhatásra jellemző izotróp hiperfinomcsatolási állandót A_o -lal, a ligandumokét a_o -lal, a Fermi-tagot pedig K-val jelöljük. A_o értékét a fémmag helyén a spinpolarizáció következtében kialakuló párosítatlan spinsűrűségen kívül az elektron és a fémmag közötti dipólus-kölcsönhatás is befolyásolja. A Fermi-tagot a következőképpen számoljuk ki:

$$K = -A_o + P \cdot (g_o - g_e),$$

ahol P az ún. dipólus-együttható, a Cu(II)ion esetében pl. értéke 0.036 cm^{-1} .

$$A(\text{cm}^{-1}) = A(T) \cdot g/2,142$$

$$1 \text{ G} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ T}.$$

A színképvonalak száma és intenzitása

Egy I spinű mag, a mágneses térben fölvetett $(2I+1)$ -féle orientációjának megfelelően, $(2I+1)$ -féleképpen módosítja a párosítatlan elektronra ható mágneses teret, s így annak energiaszintjeit $2I+1$ szintre hasítja fel. Ez a párosítatlan elektron rezonancijelének felhasadásához vezet, a jel felhasadás nélküli helyére szimmetrikusan $2I+1$ spektrumvonal együttese jelenik meg. A részjelek távolsága a csatolási állandó, ami számszerűen jellemzi a kiszemelt mag és a párosítatlan elektron közötti kölcsönhatás erősségét. A termikus energiához képest a mágneses szintek energiakülönbsége olyan kicsi, hogy betöltöttségük első közelítésben egyformának tekinthető. Másszóval, a kiszemelt mag minden egyes m_I mag mágneses kvantumszámú állapota a molekulák közelítőleg $1/(2I+1)$ -ed hányadában valósul meg. Így a részjelek intenzitása megegyezik, mindegyik a paramágneses részecskék száma és a kísérleti körülmények által meghatározott jelintenzitás $(2I+1)$ -ed része.

Ha n számú, I spinű mag van azonos erősségű (azonos csatolási állandóval jellemezhető) kölcsönhatásban a párosítatlan elektronnal, akkor ezek hatása a következőképpen összegeződik. A magok egymástól függetlenül orientálódnak az egyes molekulákban, és az egyes mágneses szinteket azonos valószínűséggel töltik be (l. fentebb). A magok együttes elrendeződése (m_I mágneses kvantumszámok kombinációja) $(2I+1)^n$ -féle lehet, egy-egy adott elrendeződés a molekulák $(2I+1)^n$ -ed részében alakul ki. Ezek között vannak olyanok, amelyeknél a mágneses kvantumszámok összege megegyezik, az ilyenek hatása azonos az elektron energiaszintjeire, vagyis elfajult energiaszinteket eredményeznek. Ahányszorosán elfajult valamely energiaszint, betöltöttsége annyszorosára nő az el nem fajult szintekéhez képest. Az elfajult szintek közötti átmenetek színképsávjai is annyszor lesznek

intenzívebbek, ahányszorosan elfajultak az illető energiaszintek. Két olyan magelrendeződés van (amikor valamennyi mag m_I értéke $-I$, ill. $+I$, vagyis a mágneses kvantumszámok összege $-nI$, ill. $+nI$), amely csak egyféleképpen alakulhat ki, vagyis el nem fajult szintet eredményez. Ekkor gyakorolják a magok a legnagyobb hatást az elektron-energiaszintekre. Azok a molekulák, amelyekben e magelrendeződések egyike alakul ki, adják a "szélső" színképsávokat. E sávok intenzitása $(2I+1)^n$ -szerese a felhasadás nélküli sávintenzitásnak. A mágneses kvantumszámok összege egyébként $-nI, -nI+1, \dots, nI-1, nI$ lehet, összesen $(2nI+1)$ -féle érték; tehát n számú, I spinű mag a jelet $2nI+1$ részjelre hasítja föl. A sávok relatív intenzitása a megfelelő Pascal-háromszögből olvasható ki, ezt meg kell szorozni $(2I+1)^n$ -nel, hogy az abszolút intenzitást kapjuk.

A Pascal-háromszögek:

$I=1/2$	$n=0$	1
	1	1 1
	2	1 2 1
	3	1 3 3 1
	4	1 4 6 4 1
$I=1$	$n=0$	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
$I=3/2$	$n=0$	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 1

Kérdések:

1. Egyetlen elektron mágneses momentuma és energiája mágneses térben.
2. Több elektronos molekula mágneses momentuma és energiája mágneses térben.
3. Átmenet a mágneses szintek között (kiválasztási szabály, rezonancia-feltétel).
4. Az elektron mágneses szintjeinek energiája mágneses magok jelenléte esetén. Kiválasztási szabályok.
5. Több elektronos molekula g -tényezője.
6. A Fermi-féle kontakt kölcsönhatás. A Fermi-tag kiszámítása átmenetifém-komplexeknél.
7. Spinpolarizáció. McConnell-egyenlet.
8. Hiperfinom-felhasadás egyetlen, ill. n számú I spinű mágneses mag esetén.