

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 μ_z a mágneses momentumnak a térre eső vetülete

m_S a mágneses spinkvantumszám

μ_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)

$$\Delta m_S = \pm 1$$

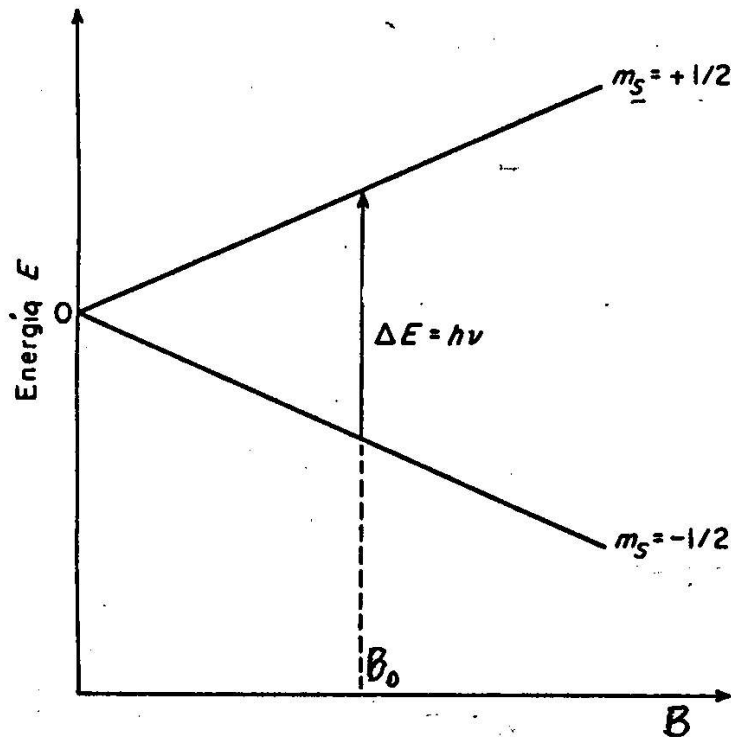
A szomszédos szintek energiájának különbsége

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

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.

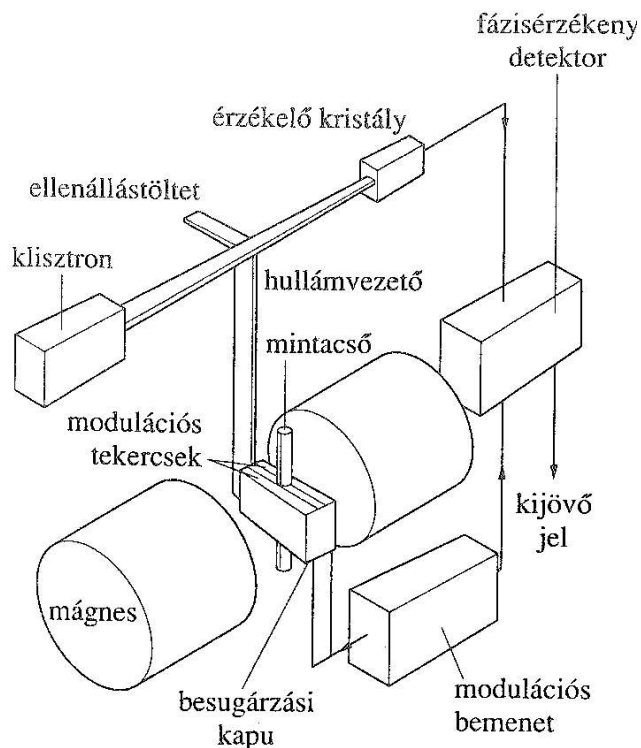


A térrel való kölcsönhatás energiája arányos a mágneses indukcióval.

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, ν_{foton} kb. 10 GHz, B pedig 0,3 T körüli erősségű.

ESR-készülék

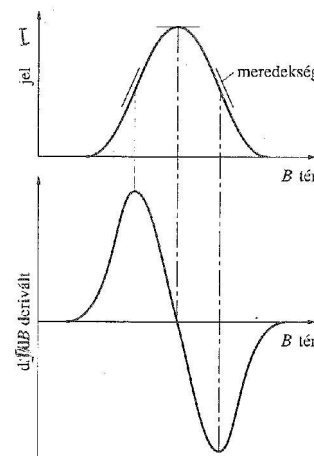


Modulációs technika
Fázisérzékeny detektor



ESR-jel:

$dI/dB - B$ függvény



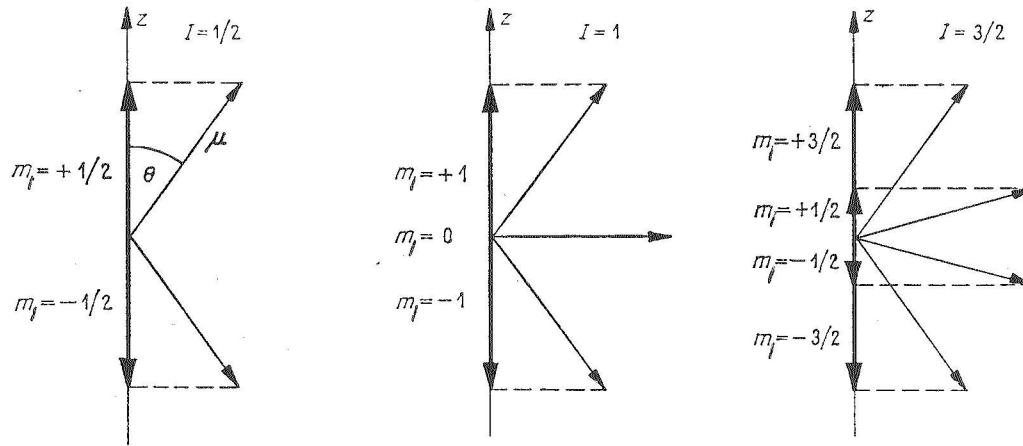
Valamely spektrumvonal hozzájárulása az intenzitáshoz valamely B indukciónál

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

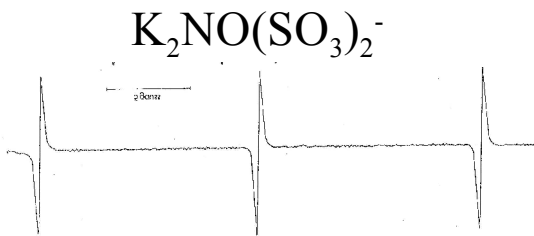
derivált Lorentz-görbe

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

A magmágneses momentummal rendelkező izotópok közül azok határozzák meg az ESR-spektrumban a hiperfinom-felhasadást, amelyeknek nagy az előfordulási aránya a természetben.

Természetesen, ettől eltérő a helyzet, ha nem természetes izotópkeveréssel állítjuk elő a vizsgálandó anyagot, hanem valamely tiszta izotóppal, vagy olyan keverék felhasználásával, amelyben valamelyik izotóp arányát megnövelték a természetes keverékhez képest.

Kölcsönhatási mechanizmusok

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

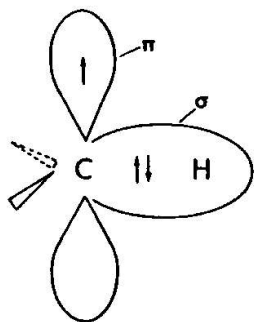
anizotróp, távolságfüggő

gáz- vagy folyadékfázisban kiátlagolódik

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

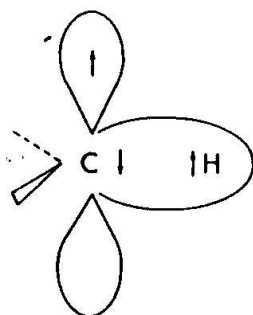
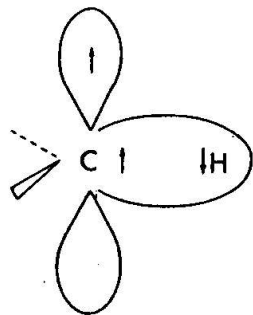
arányos a párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségével a **mag helyén**.

Spinpolarizáció



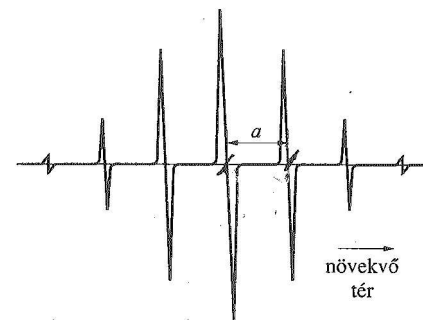
(a)

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.

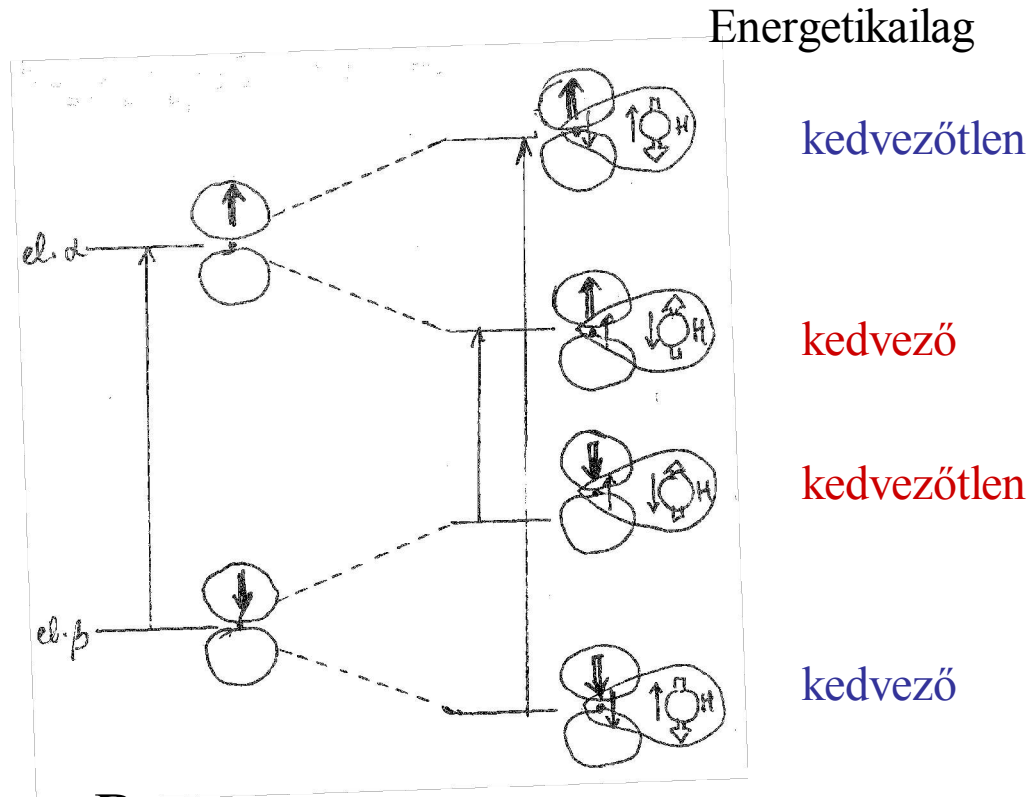


A H-mag és a kötő elektronok közötti mágneses kölcsönhatás miatt az egyik σ -kötő elektron többet tartózkodik a mag közelében. A másik spin ezért eltávolodik a magtól, és a párosítatlan elektron közelébe kerül. A közöttük kialakuló kölcsönhatás miatt megváltozik a párosítatlan elektron energiája a térben.

Pl. C_6H_6^- gyökanion



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

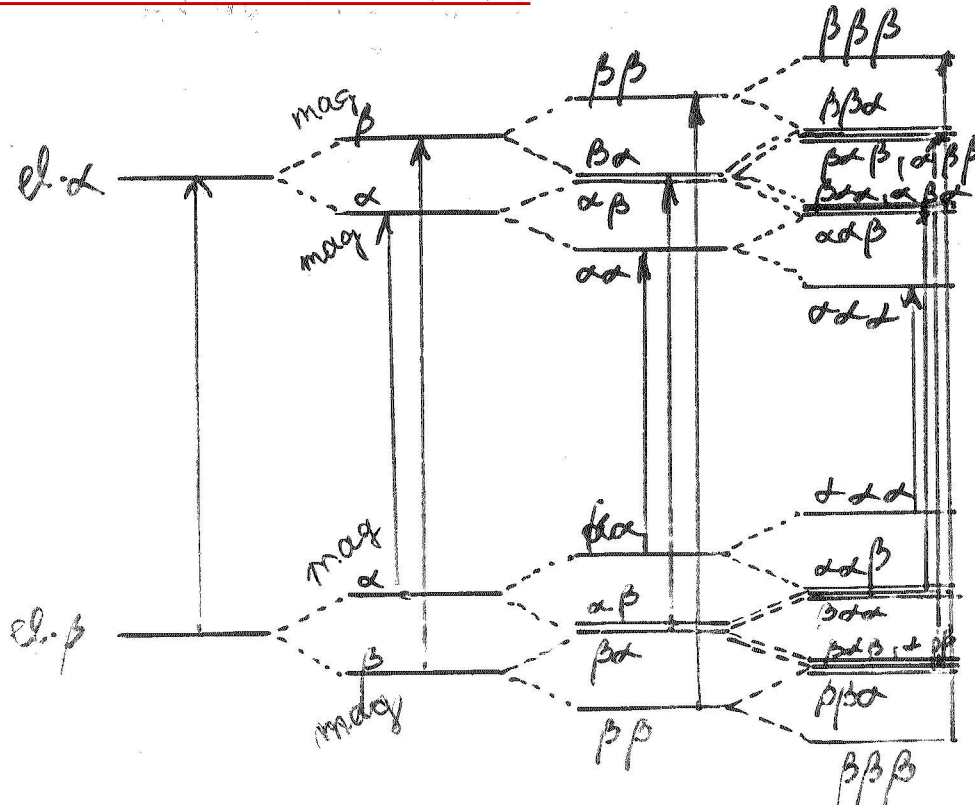
$$\Delta m_S = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

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

Pascal-háromszögek

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

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

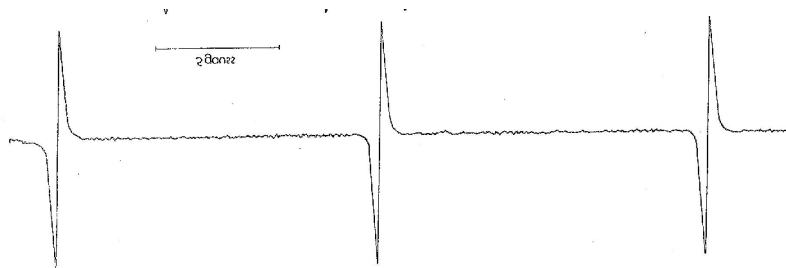
$$l = \frac{3}{2} \quad n = 1$$

				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	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

Eltérő csatolási állandók



E vegyületben 1 nagy előfordulási gyakoriságú mágneses mag van, a nitrogén.

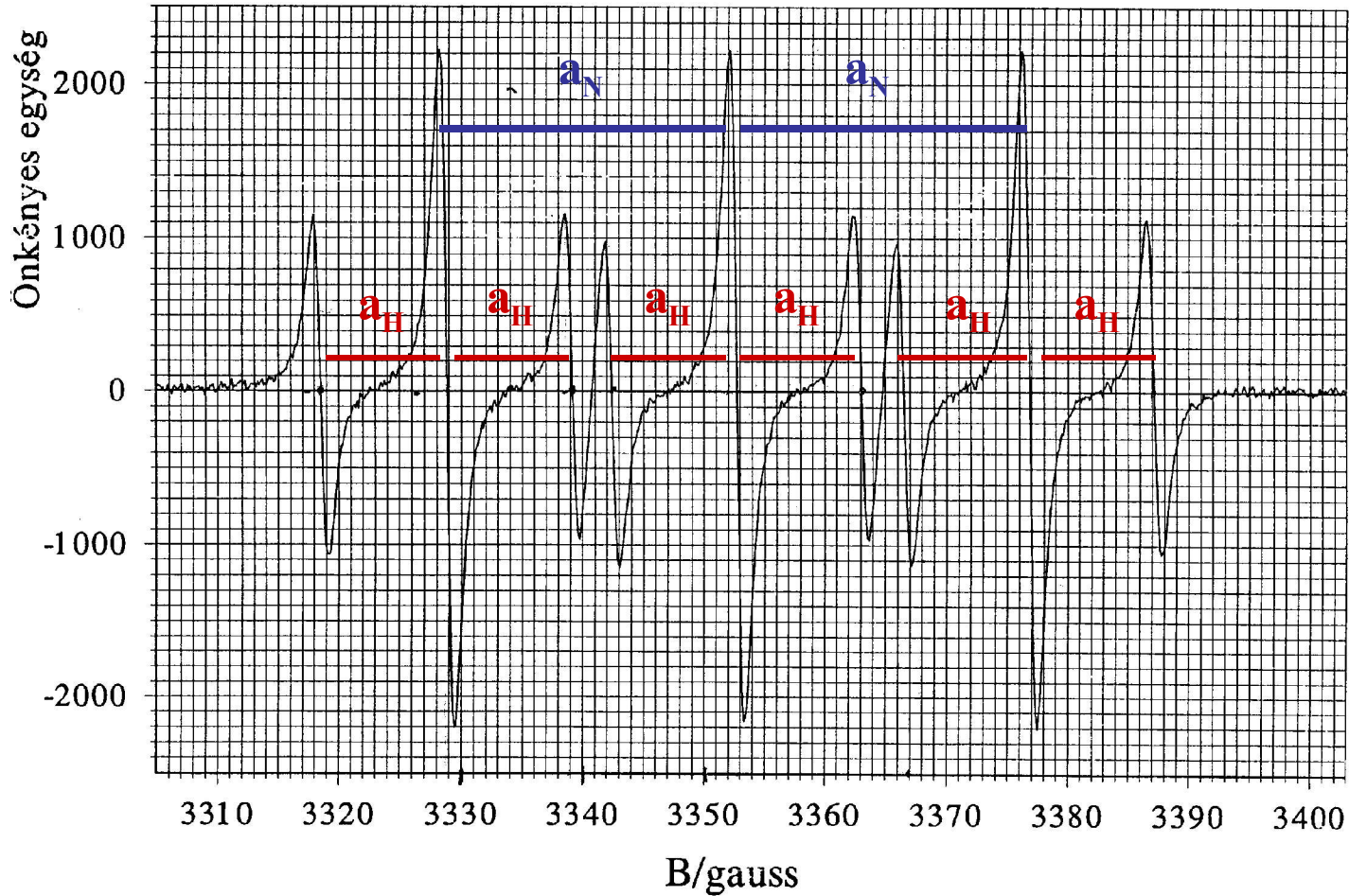
Aminil ($\cdot\text{NH}_2$)-gyök

Az aminil-gyökben, amely az ammóniából képződik egy H-atom lehasításakor, további 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.

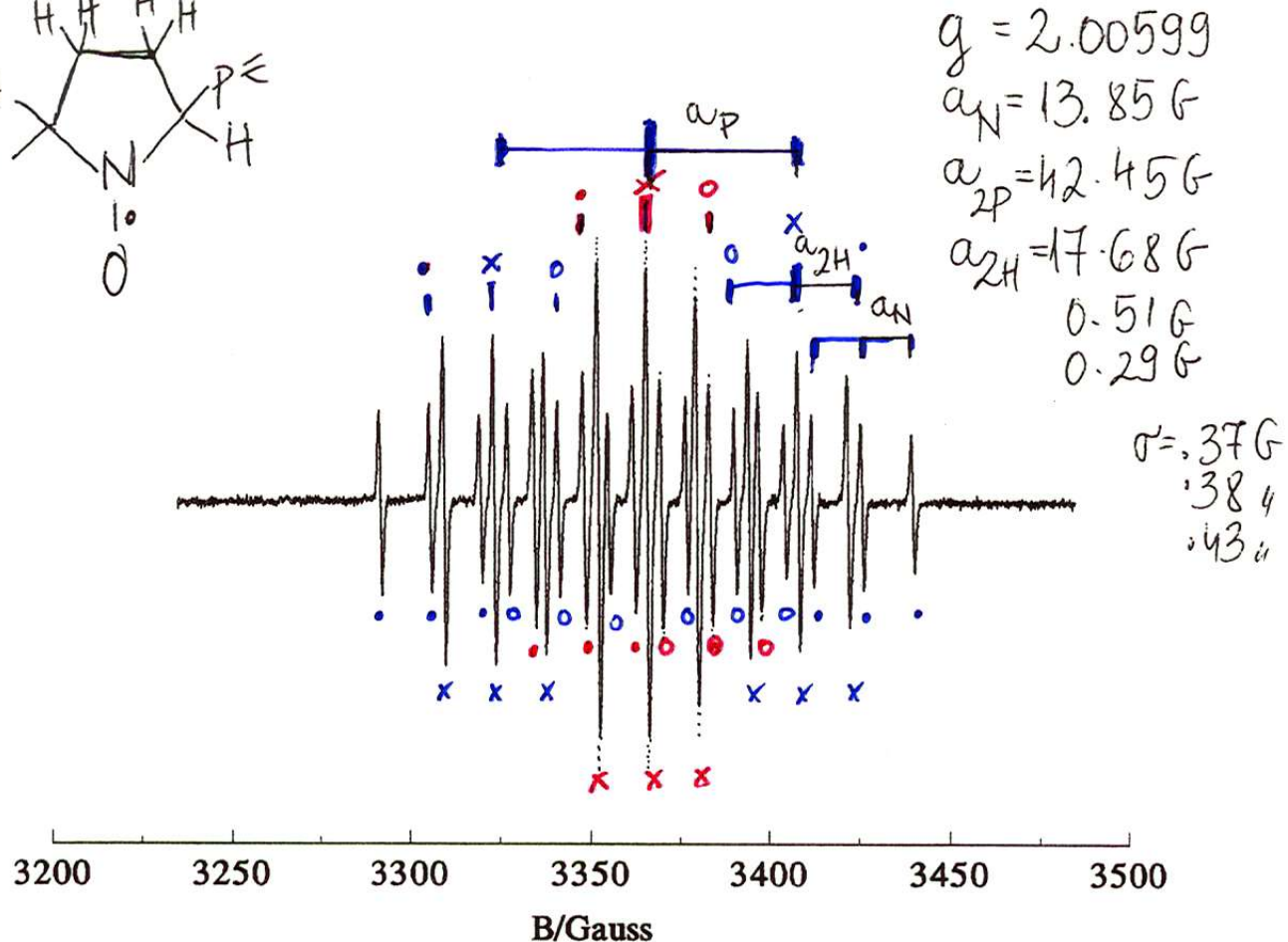
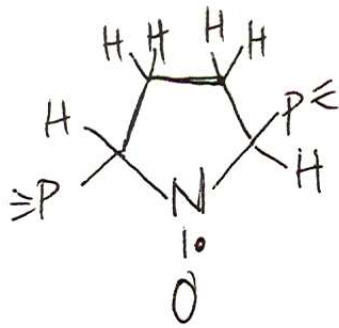
Elfajultság csak a hidrogénmagok okozta felhasadásnál lép föl.

Aminil($\bullet\text{NH}_2$)-gyök

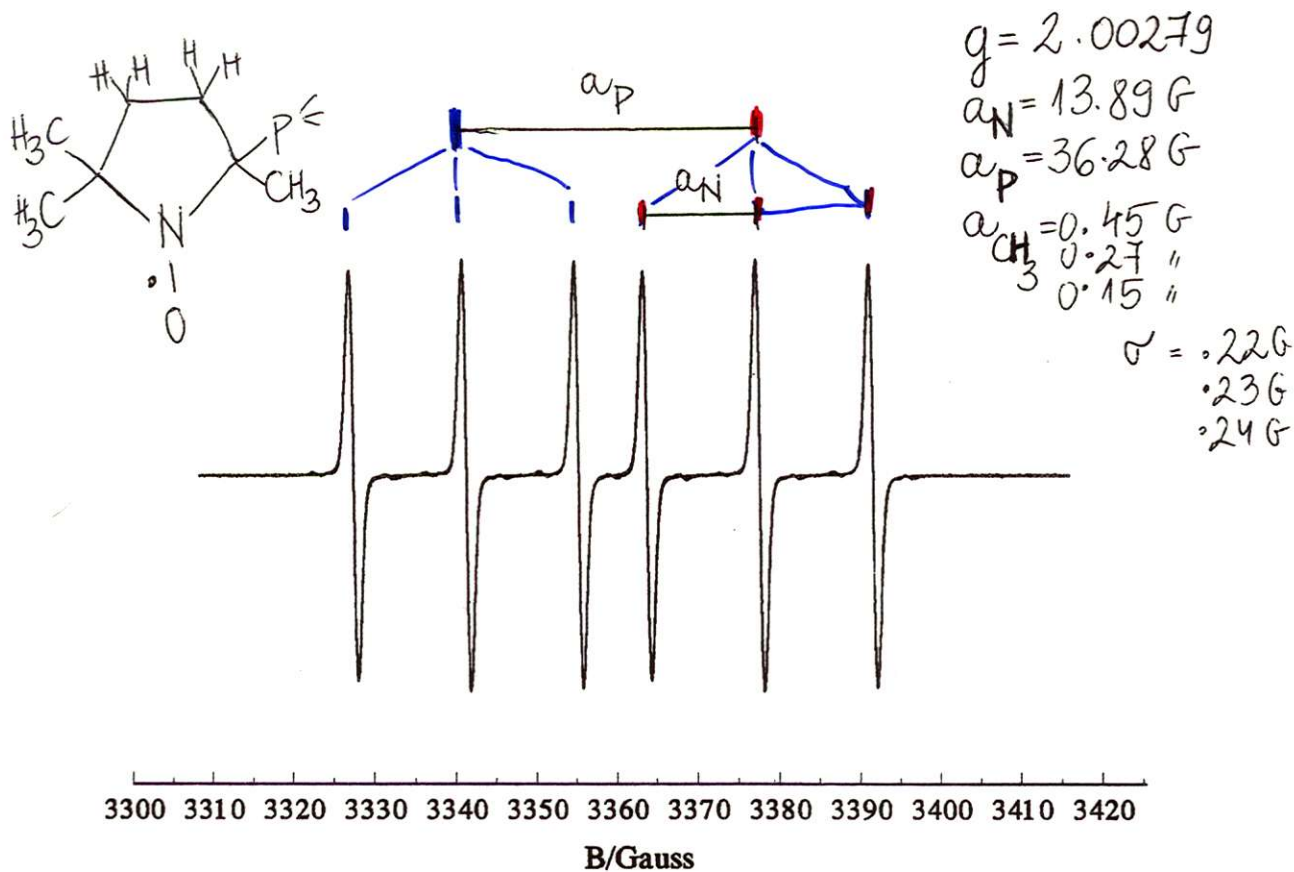


A **nitrogénmag** hatására keletkező **három spektrumvonal** mindegyike felhasad a két azonos csatolási állandójú **hidrogénmagnak** megfelelő, 1:2:1 intenzitásarányú **három-három** vonalra

Az alábbi nitroxil-gyökben háromféle nagy csatolási állandójú magcsoport (két foszfor, két hidrogén és egy nitrogén) igen összetett hiperfinom-felhasadást okoz. További két-két hidrogénmaggal való gyenge kölcsönhatás (kis csatolási állandók, fel nem oldott hf szerkezet, vagyis összeolvadt spektrumvonalak) már csak a spektrum számítógépes értékelésével mutatható ki. A párosítatlan elektron nagymértékben delokalizálódott a gyökben.

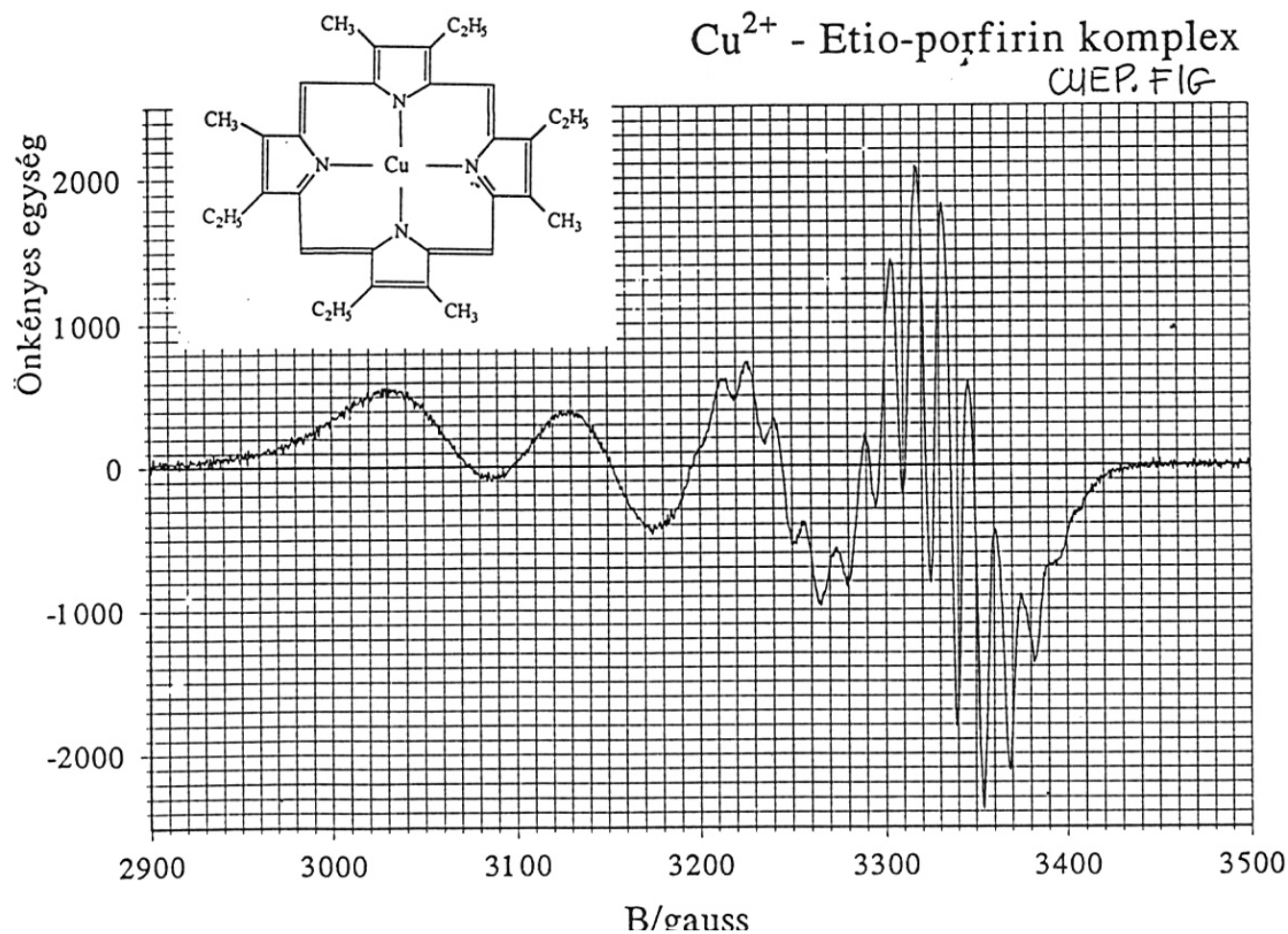


A lentebbi spektrumban minden vonal azonos intenzitású, ami rögtön mutatja, hogy a feloldott (szemmelláthatóan külön spektrumvonalakat eredményező) felhasadást okozó ekvivalens (azonos magspinű és csatolási állandójú) magokból csak egy-egy van a gyökben. Számítógépes értékeléssel itt is kimutathatók további gyenge hf kölcsönhatások.



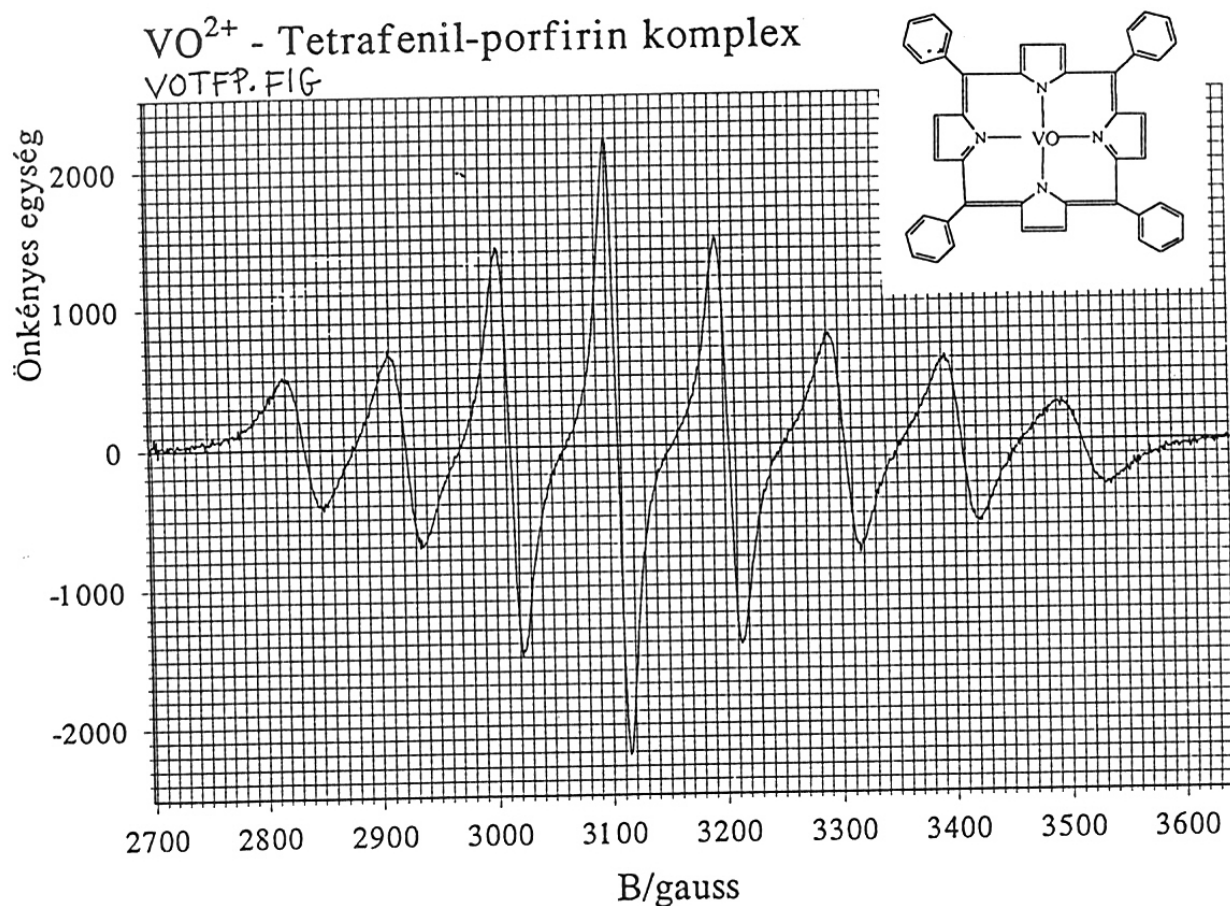
Az ábrán látható rézkomplex ESR-spektrumának szembeűő sajátossága, hogy a rézmaggal való kölcsönhatásból eredő négy vonal eltérő szélességű. A keskeny nagyterű vonal esetében szemmellátható a ligandum nitrogénmagaival való kölcsönhatás eredménye, az ún. szuperhiperfinom-felhasadás. A kisterű, szélesebb vonalak összeolvadtak.

A párosítatlan elektron a $d_{x^2-y^2}$ pályán van.



A vanádium(IV)-komplex spektrumában is feltűnő a vonalak eltérő szélessége.

Mivel a párosítatlan elektron a d_z pályán van, nem tud az xy-síkban lévő nitrogénatomokra delokalizálódni és kölcsönhatásba lépni azok atommagjaival, ezért nem látszik további felhasadás még a legkeskenyebb vonalaknál sem.



A csatolási állandók nagyságát a felhasadást okozó mágneses mag anyagi minőségén kívül elsősorban az szabja meg, hogy közvetlen Fermi-kölcsönhatás vagy spinpolarizáció révén mekkora párosítatlan elektronsűrűség alakul ki a mag helyén. Ehhez a hatáshoz hozzáadódhat a dipólus-kölcsönhatás is, ami elsősorban szilárd mintákban mutatkozik meg.

McConnell-egyenletek

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

ahol a_H a H hiperfinomcsatolási állandó szerves szabadgyökökben

ρ_π a legközelebbi szénatomon kialakuló párosítatlan spinsűrűség

Q empirikus állandó (-20 – -30 G)

értéke pl. aromás szabadgyököknél $6 \cdot 3,75 \text{ G} = 22,5 \text{ G}$.

A 3,75 G a benzol gyökanion mért csatolási állandója

Fém atommag hiperfinomcsatolási állandója (A_0)

$$A_0 = -K + P(g_0 - g_e)$$

ahol K a Fermi-tag, a fématommag helyén a spinpolarizáció miatt

kialakuló párosítatlan elektronsűrűséggel arányos

P a dipólus-egvűthető, a fémmion anyagi minőségétől függő állandó