

ElektronSpin Rezonancia (ESR) spektroszkópia

(Elektron Paramágneses Rezonancia (EPR) spektroszkópia)

May Nóra

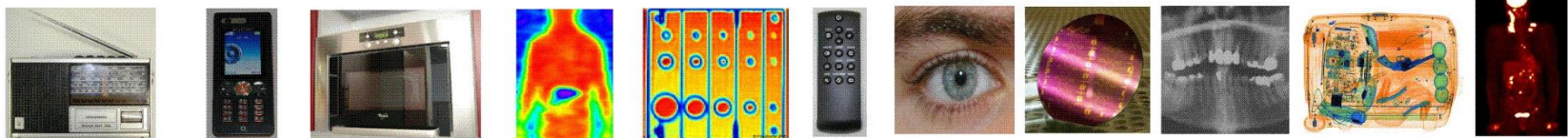
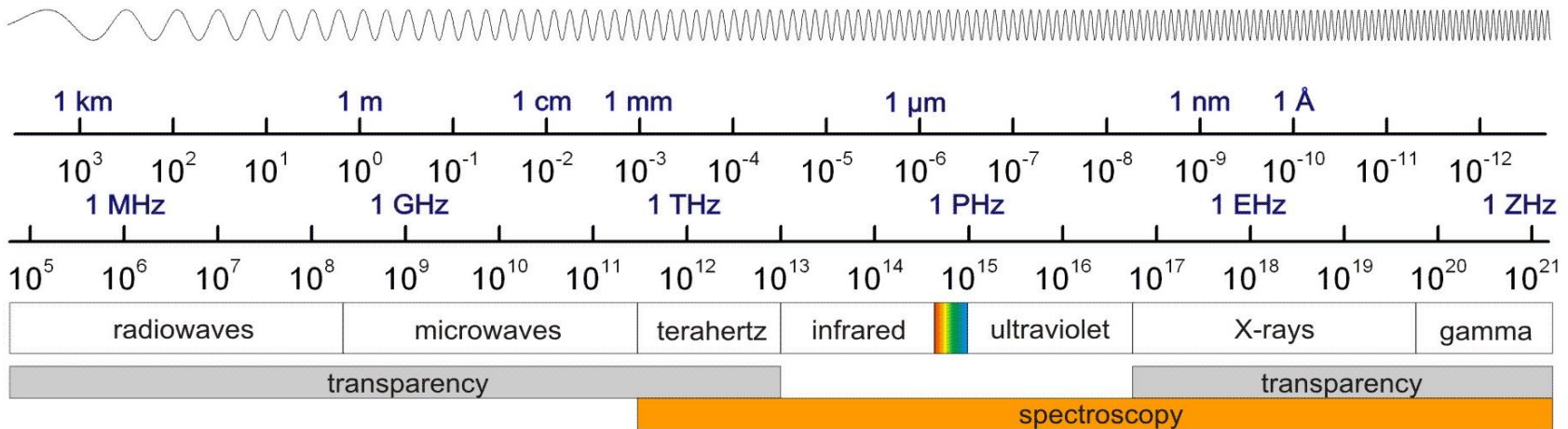
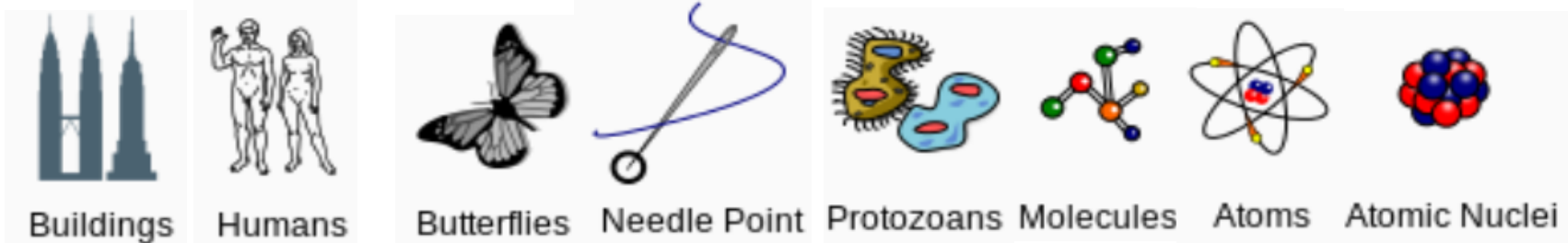
MTA Természettudományi Kutatóközpont
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2, D1.11



may.nora@ttk.mta.hu

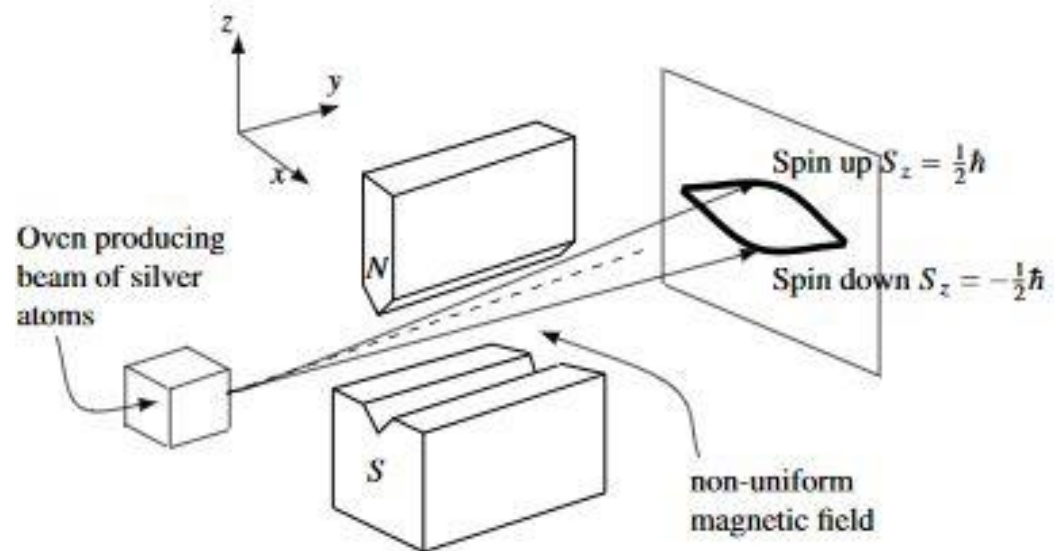
Spektroszkópiák a használt elektromágneses sugárzás frekvenciája alapján

NMR	ESR	Mikro-hullám	IR, Raman	UV-Vis	Foto-emissió	Röntgen módszerek	Mössbauer
Mag-Zeeman átmenet	Elektron-Zeeman átmenet	Forgási átmenetek	Rezgési átmenetek	elektron-gerjesztés	Vegyérték elektron ionizáció	Belső elektron ionizáció	Mag-átmenetek



Az ESR spektroszkópia története

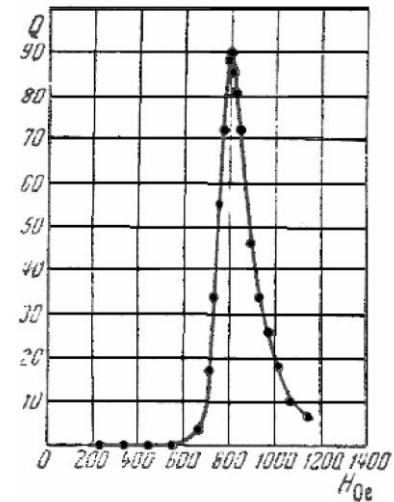
- 1896: Pieter Zeeman vizsgálta, hogy az atomokat erős mágneses térbe helyezve azok optikai emissziós spektruma felhasad – ezt az elektronok pályaimpulzus momentuma és a mágneses tér kölcsönhatásával értelmezték (1902-ben Nobel-díjat kapott)
- 1921: Gerlach és Stern megfigyelte, hogy ezüst atomokból ($\text{Ag } 4d^{10} 5s^1$) álló sugárnyaláb mágneses téren áthaladva 2 vonalat ad – mivel itt s pályán lévő elektronok vannak, a jelenséget nem tudták értelmezni



- 1924: a jelenséget Uhlenbeck és Goudsmit értelmezte, bevezetve a 'spin' fogalmát, amely az elektron saját impulzusmomentuma




Az ESR spektroszkópia története

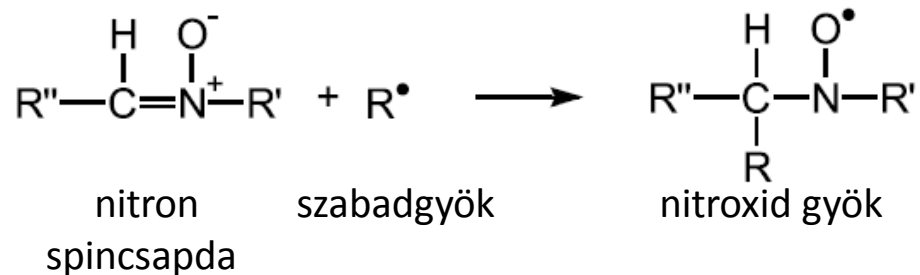
- 1944: Zavoisky felvette az első ESR spektrumot a II. világháborúban kifejlesztett, és radarként használt, 9.8 GHz-et előállító mikrohullámú generátorral (egy évvel az első NMR spektrum detektálása előtt).
- 1965: a Fourier transform NMR (impulzus vagy FT-NMR) kifejlesztésével az NMR nagyon gyors ütemben fejlődött (a ms-os impulzusok előállíthatóak az akkori technikákkal)
- 1980: az elektronika olyan szintre fejlődött, hogy ns-os impulzusokat lehessen előállítani elérhető áron (habár az első impulzus ESR felvételtől 1958-ban számolt be Blume)
- Napjaink: az ESR technika esetén is az egyre nagyobb frekvenciákon üzemelő berendezések valamint a különböző impulzus technikák jelentik a fejlesztés fő irányát, hasonlóan az NMR-hez



Az első mért ESR spektrum
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mintára

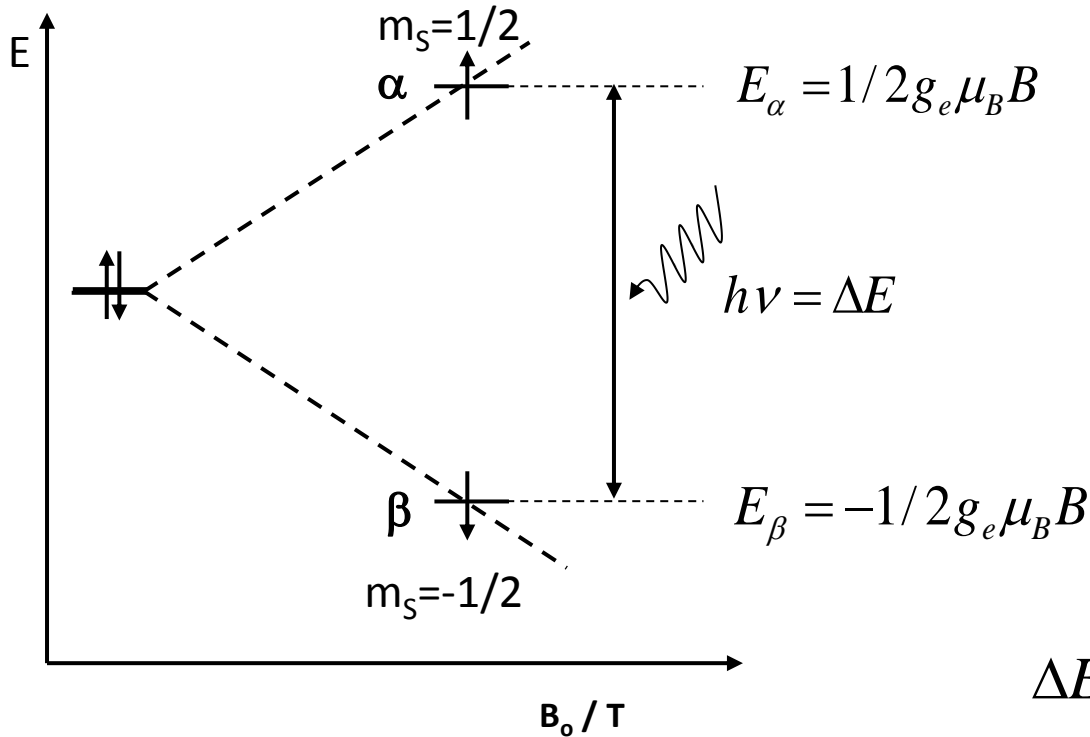
ESR-aktív (paramágneses) anyagok

- Gyökök ($\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{NH}_2$), $S=1/2$
- Gyök ionok ($\text{C}_6\text{H}_6 \bullet^+$, $\text{C}_{60} \bullet^-$), $S=1/2$
- Vezetési elektronok fémekben, félvezetőkben, $S=1/2$
- Kristályhibák, $S=1/2$
- Triplett állapotú molekulák (O_2), $S=1$
- Átmenetifémek pl. $\text{Mn}^{2+} : d^5$ $S=5/2$ 
- $\text{Cu}^{2+} : d^9$ $S=1/2$ 
- Ritkaföldfémek pl. $\text{Gd}^{3+} : f^7$ $S=7/2$ 
- diamágneses anyagok: – ionizáló vagy UV-sugárzással paramágnesessé tehető
– spinjelzők beépítésével (pl. fehérje szerkezetvizsgálat)
- spincsapdák: egy reaktív, rövid élettartamú gyökkel reagálva hosszú élettartamú gyököt hoznak létre

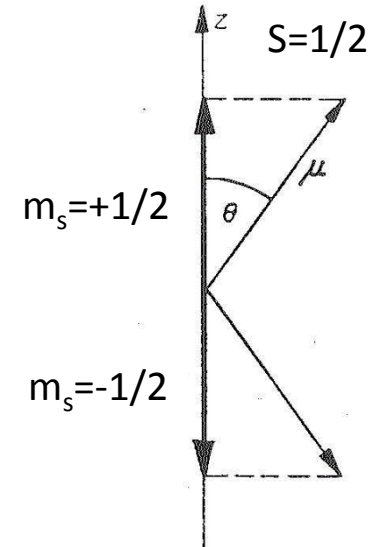


ESR-abszorpció (Elektron-Zeeman kölcsönhatás)

Az elektronspin kétféle irányt vehet fel:



A mágneses momentum iránykvantált

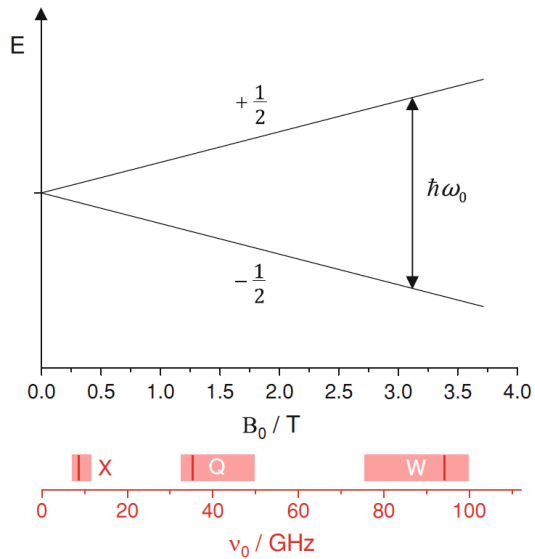


$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B$$

$$h\nu = g_e \mu_B B$$

Méréstechnikai okokból a mágneses teret változtatjuk, a besugárzó frekvencia állandó értéken tartása mellett és így keressük meg a rezonanciát.

Különböző frekvencián működő ESR spektrométerek



X-sávú impulzus-ESR, 4K-en
(Antwerpeni Egyetem)



X-sávú CW-ESR (BME-MTA TTK)



W-sávú impulzus-ESR
(Antwerpeni Egyetem)



ESR abszorpció molekulákra

$$h\nu = g_e \mu_B B_{loc} = g_e \mu_B (1 - \sigma) B$$

$$g = (1 - \sigma) g_e$$

A **g** arányossági tényező eltérése a szabad elektron **g_e** értékétől (2.0023) az anyagi minőségre jellemző, hasonlóan az NMR kémiai eltolódás paraméteréhez

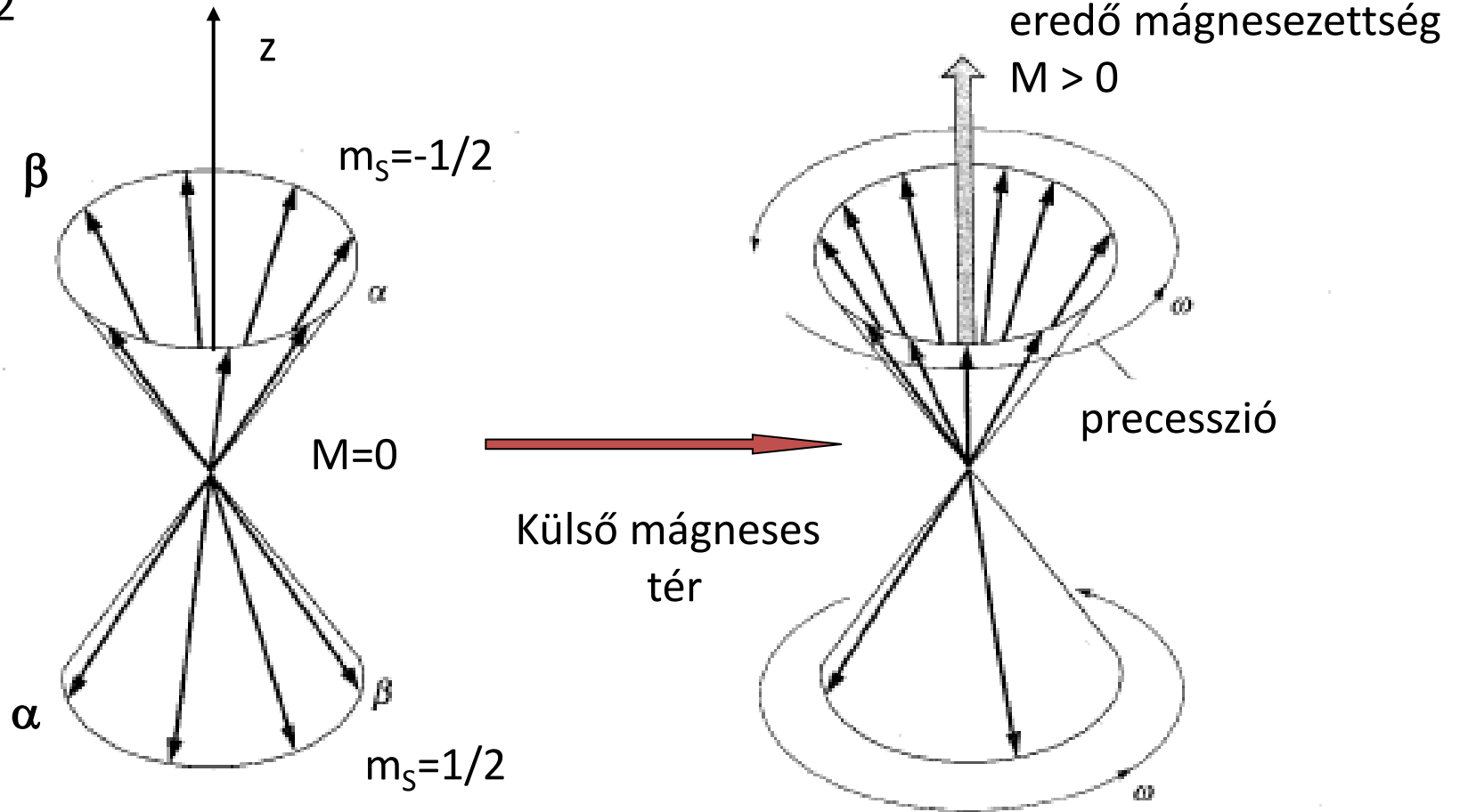
Anyagi minőség	g-érték
Policiklusos szénhidrogén kationok, anionok	2.0024 - 2.0028
Flavoszemikionok	2.0030 - 2.0040
Benzoszemikionok, fenoxi gyökök	2.0040 - 2.0050
Nitroxidok	2.0050 - 2.0060
Peroxil gyökök	2.01 - 2.02
Kén-tartalmú gyökök	2.02 - 2.06
Cu ²⁺	2.18 - 2.09
V ⁴⁺	~1.9

Spin-pálya csatolási állandó

	λ (cm ⁻¹)
C	29
N	76
O	150
Cu	-830
V	250

ESR abszorpció makroszkopikus mintán

$S=1/2$



Boltzmann statisztika:

$$f = \frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$f = \exp\left(-\frac{g_e \mu_B B}{kT}\right)$$

$$f \approx 0.996, \text{ ha } B = 1T, T = 300K$$

$$f \approx 0.35, \text{ ha } B = 1T, T = 1K$$

Az ESR abszorpció arányos a két spinállapot betöltési számának hányadosával, amit pedig a Boltzmann statisztika alapján a két állapot energiakülönbsége és a hőmérséklet határoz meg.

A mérési hőmérséklet csökkentésével növelhető az intenzitás

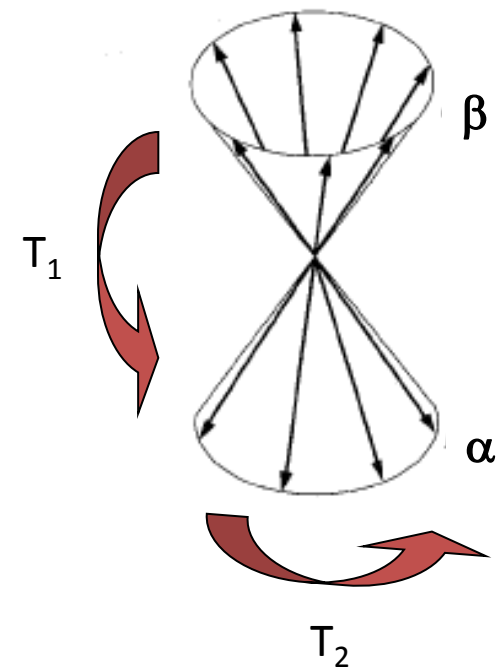
A spinrelaxáció

Relaxáció típusai:

- Spin-rács relaxációs idő (T1): Az az idő, amely a termikus egyensúlyra jellemző populáció-arányok visszaállításához szükséges. Ennek hatására a mágneszettség z irányú komponense visszaáll az egyensúlyi értékre, és a spinek által felvett többletenergia elvezetődik a rácsban.

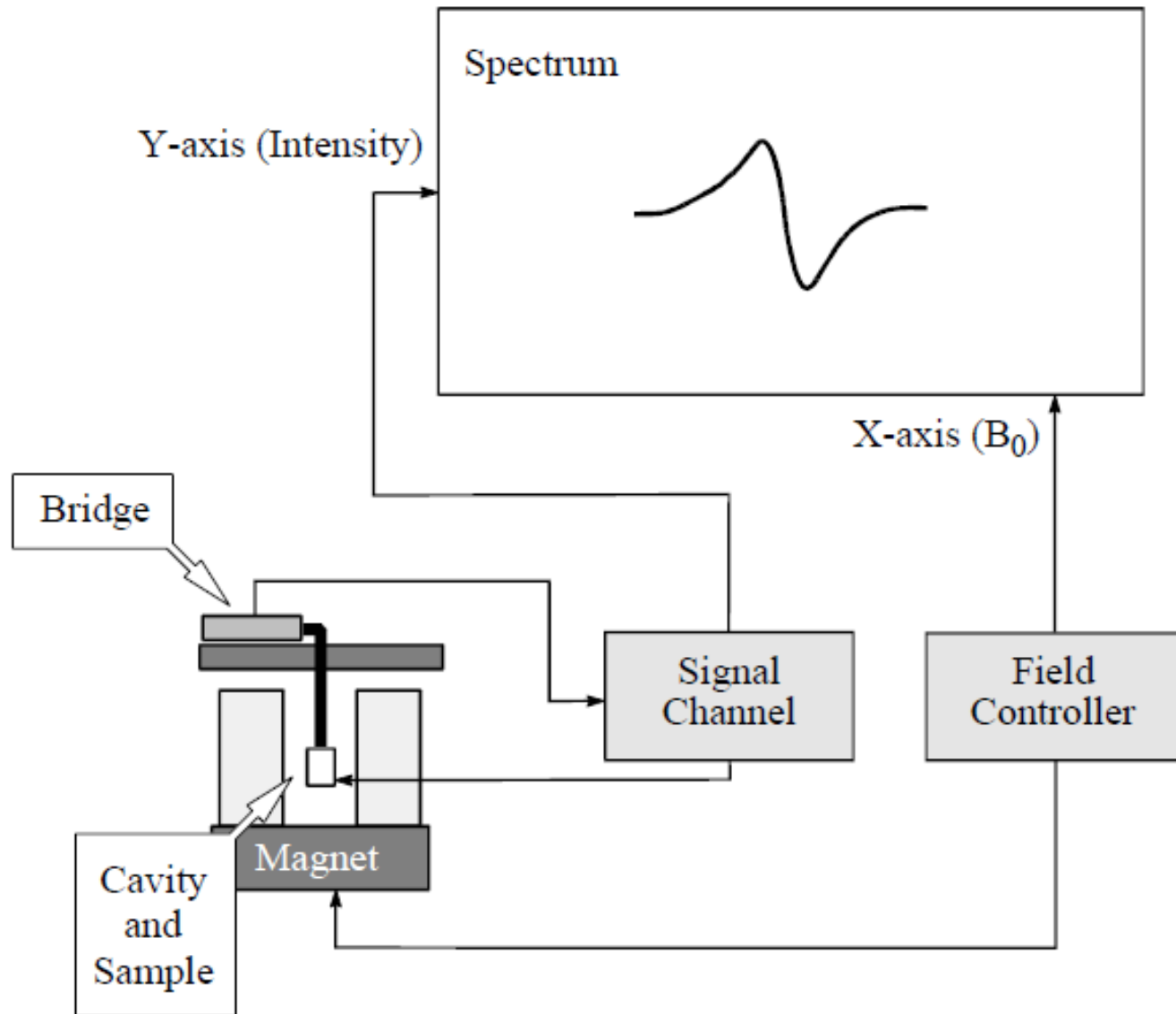
- Spin-spin relaxációs idő (T2): Ahhoz szükséges idő, hogy a spinek véletlenszerűen helyezkedjenek el a z tengely körüli szög mentén (a kúp felületén). Ennek hatására az x és y irányú mágneszettség csökken.

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_z^0}{T_1}$$

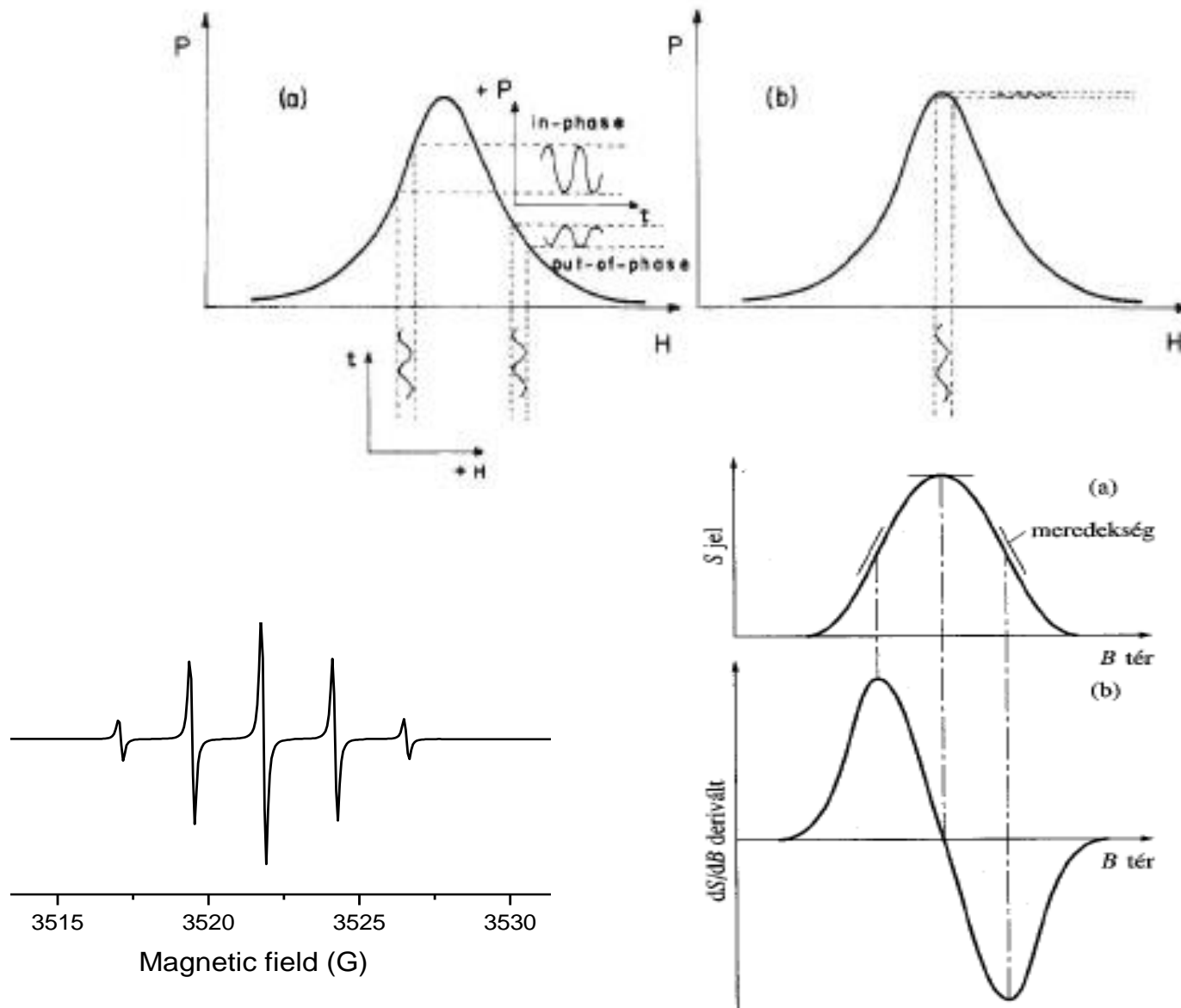


$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

ESR spektrométer felépítése

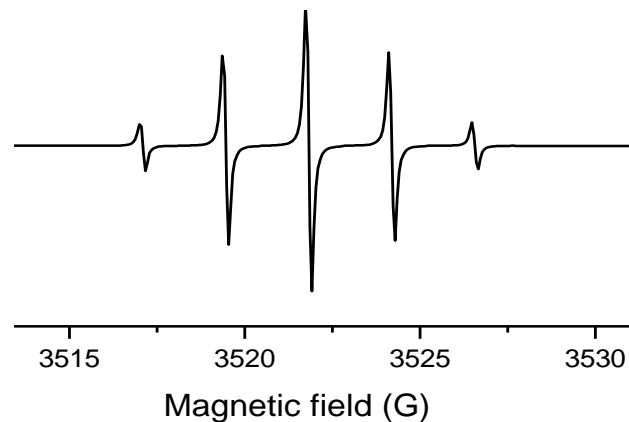


A modulációs mérés technika okozza az ESR vonalak derivált jelalakját



Mik a főbb jellemzői egy spektrumnak?

1. Pozíció
2. Intenzitás
3. Vonalszélesség
4. Finomszerkezet



1. Pozíció

A spektrum pozícióját nem a rezonancia térrel jellemezzük, mivel különböző frekvencián történhetnek mérések, így a különböző készülékekben felvett spektrumok nem lennének összehasonlíthatóak. Erre a g -értéket használjuk, amely független a készüléktől és csak az anyagi minőségre jellemző

2. Intenzitás

Az intenzitás (pontosabban a jel alatti terület) arányos a gyök, ill. a paramágneses anyag koncentrációjával. Mivel a mérés során derivált spektrumot kapunk, a kvantitatív elemzéshez azt kétszer kell integrálnunk! Az intenzitás hőmérsékletfüggése a Boltzmann-eloszlás alapján értelmezhető.

Mik a főbb jellemzői egy spektrumnak?

3. Vonalszélesség

- a gerjesztett állapot véges élettartama miatt a vonalszélesség nem lehet végtelenül keskeny:

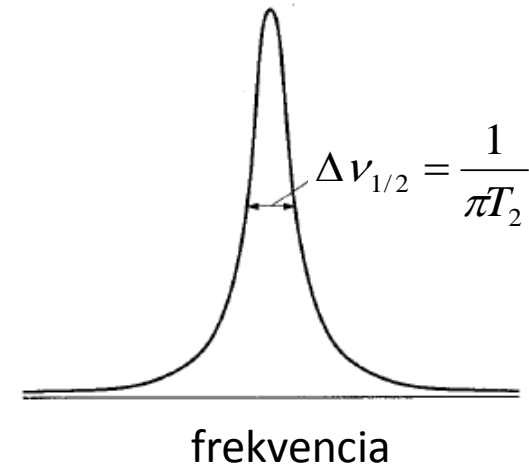
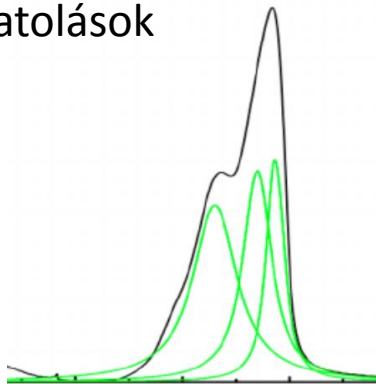
$$\Delta \nu \Delta t \approx 1$$

- a mágneses tér inhomogenitása

$$h\nu = g_e \mu_B B$$

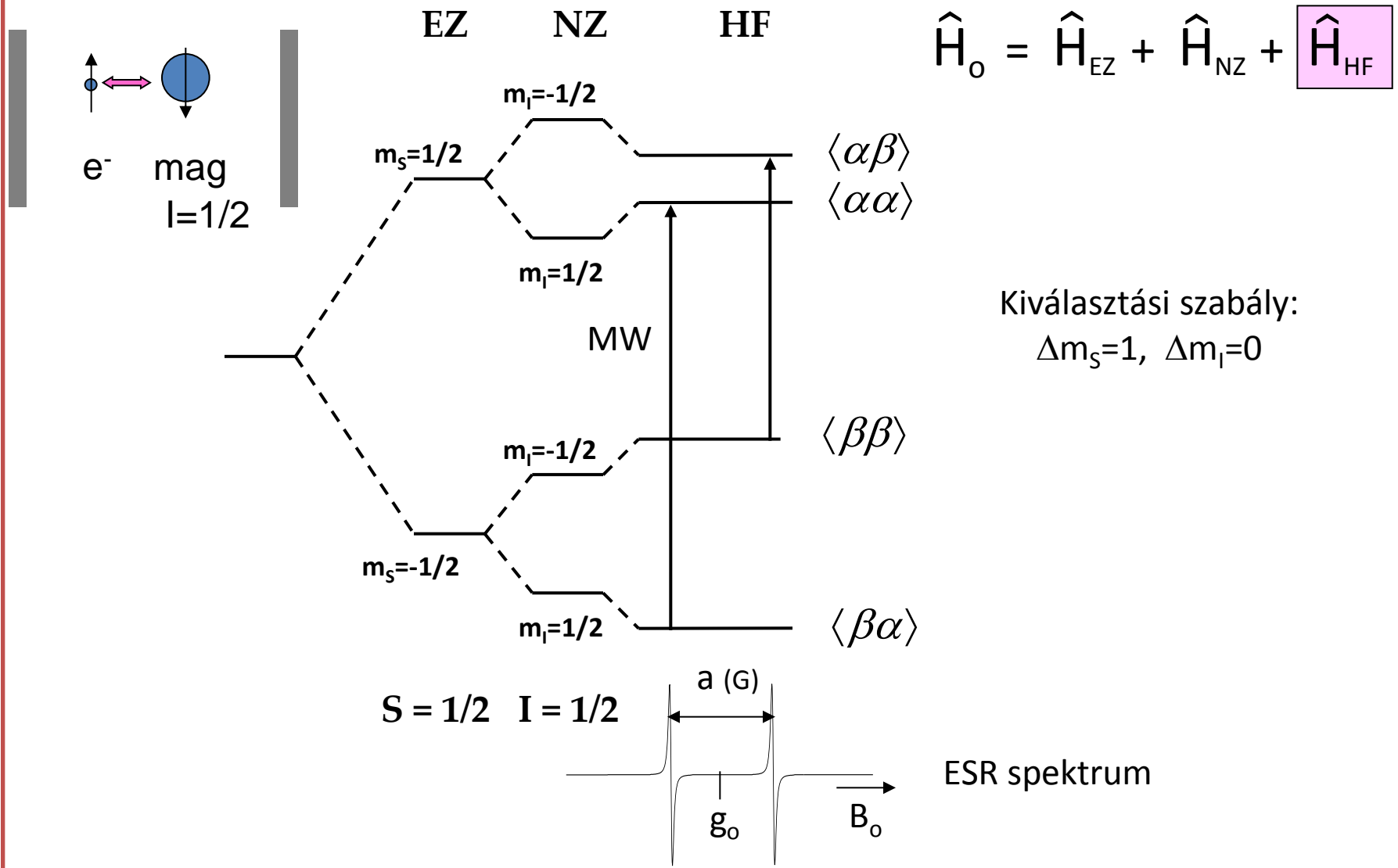
$$\Delta \nu \leftarrow \Delta B$$

- fel nem oldott csatolások



4. Finomszerkezet

Hiperfinom kölcsönhatás
(elektron – mágneses mag)

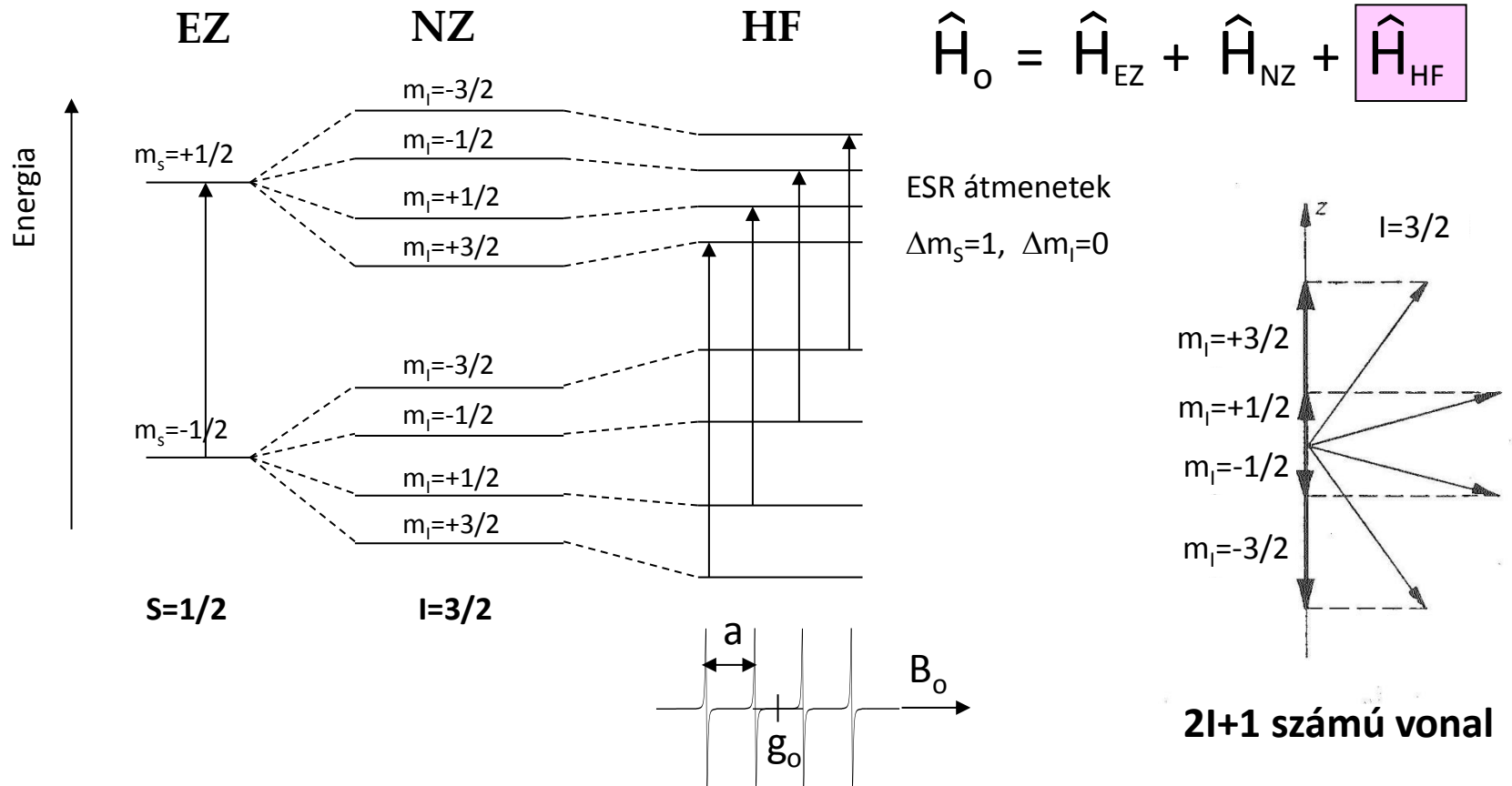


$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{HF}$$

Kiválasztási szabály:
 $\Delta m_s=1, \Delta m_l=0$

4. Finomszerkezet

Hiperfinom kölcsönhatás (elektron – mágneses mag)



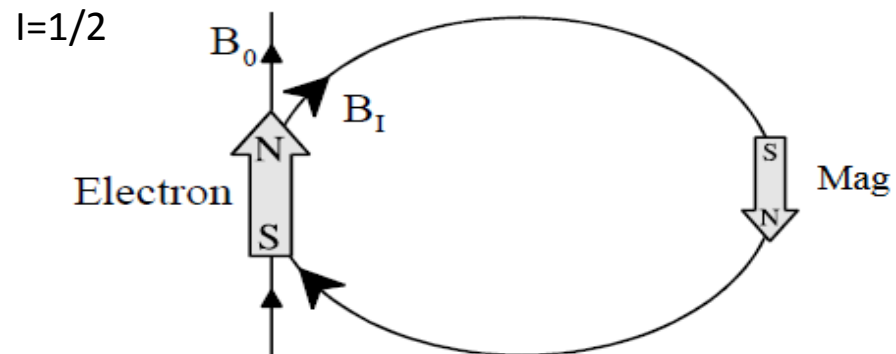
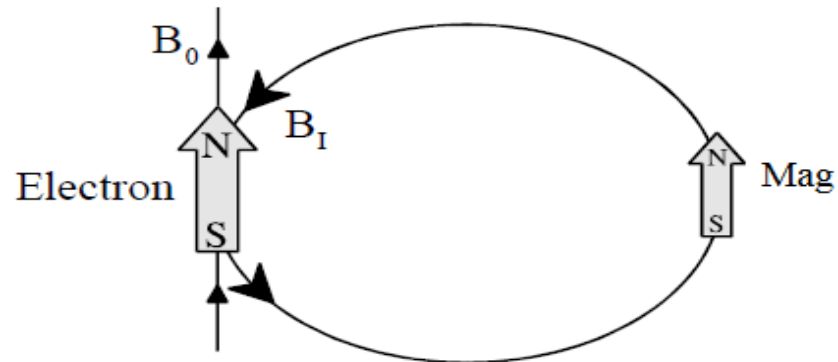
Az energiaszintek az ESR és NMR átmeneteket figyelembe véve:

$$E_{m_S m_I} = g\mu_B B_o m_S + g_n \mu_n B_o m_I + h a m_S m_I$$

Hiperfinom kölcsönhatás közvetítésének mechanizmusai

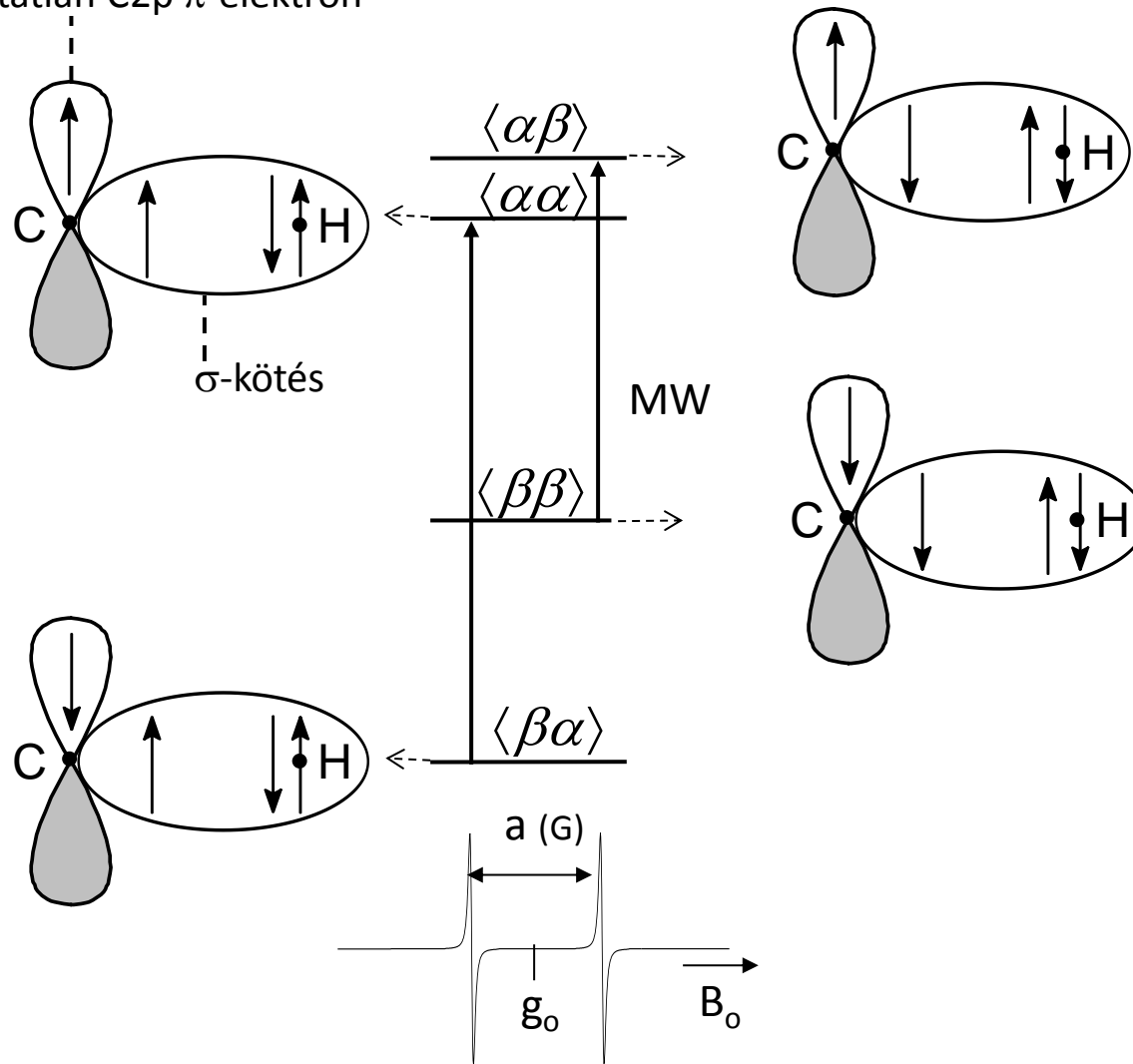
A hiperfinom kölcsönhatás a párosítatlan elektron mágneses momentuma és a magok mágneses momentuma között lép fel és felfogható úgy mint a külső mágneses teret növelő, vagy árnyékoló hatás.

- Fermi-féle kontakt kölcsönhatás: s-karakterű pályán lévő elektronok esetén lép fel, irányfüggetlen
- Dipólus-dipólus kölcsönhatás: p,d,f pályán lévő elektronok és a mag mint pontszerű dipólusok között fellépő kölcsönhatás, irányfüggő
- Spinpolarizáció



Hiperfinom kölcsönhatás közvetítésének mechanizmusa: Spinpolarizáció

párosítatlan C2p π -elektron



Néhány mágneses mag

Izotóp	Term. előford. %	Mágneses momentum magmagneton egységben	Magspin kvantumszám (I)
¹ H	99.9844	2.793	1/2
² H	0.0156	0.857	1
¹³ C	1.108	0.702	1/2
¹⁴ N	99.635	0.404	1
¹⁵ N	0.365	-0.283	1/2
¹⁹ F	100	2.627	1/2
²³ Na	100	2.216	3/2
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
⁵⁵ Mn	100	3.461	5/2
⁵⁷ Fe	2.245	0.09	1/2
⁵⁹ Co	100	4.639	7/2
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

Hiperfinom szerkezet több ekvivalens mag jelenlétében

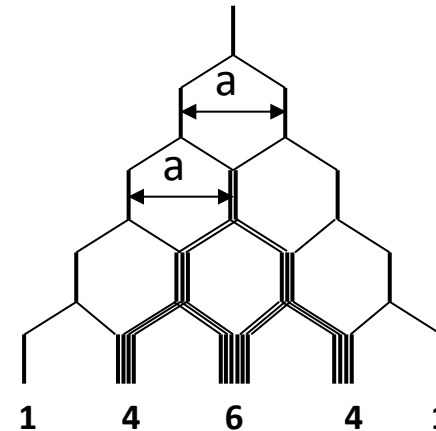
Az elektron spin kölcsönhatása „n” darab ekvivalens I spinű maggal $2nI+1$ vonalat ad.

$I=1/2$

Pascal-háromszög

vonalak száma:
 $2nI+1$

N° mag (n)								N° vonal ($2nI+1$)						
0			1					1						
1			1		1			2						
2			1		2		1	3						
3		1		3		3		1	4					
4		1		4		6		4	1	5				
5		1		5		10		10		5	1	6		
6		1		6		15		20		15		6	1	7



Hiperfinom szerkezet több ekvivalens mag jelenlétében

Az elektron spin kölcsönhatása „n” darab ekvivalens I spinű maggal $2nI+1$ vonalat ad.

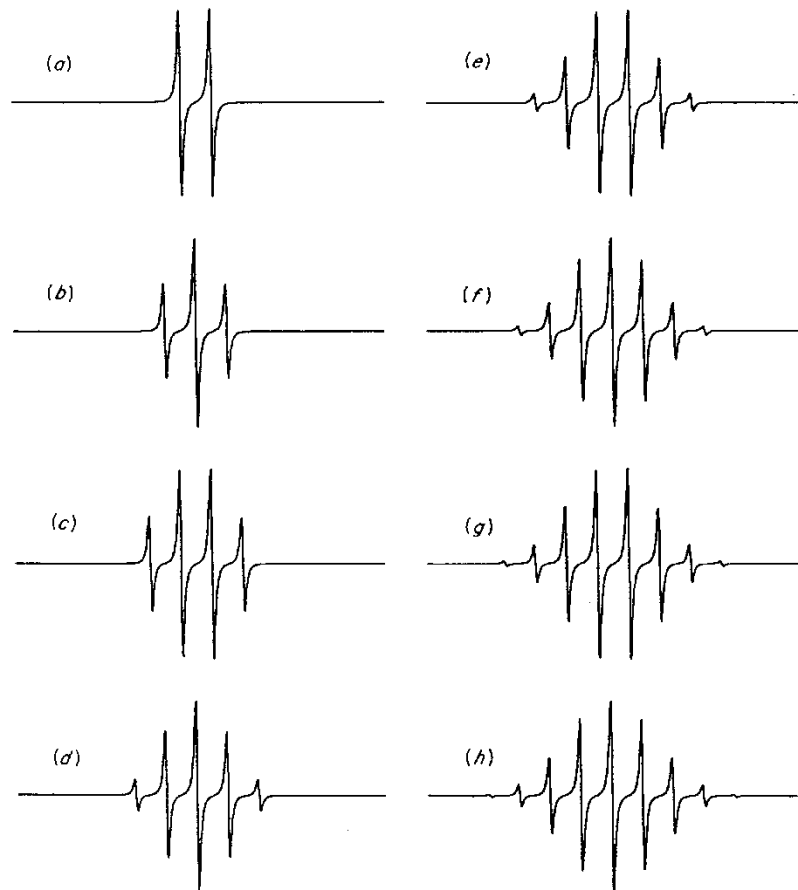
$I=1/2$

Pascal-háromszög

N° mag
(n)

N° vonal
($2nI+1$)

0			1					1
1			1		1			2
2			1	2	1			3
3		1	3	3	1			4
4		1	4	6	4	1		5
5		1	5	10	10	5	1	6
6	1	6	15	20	15	6	1	7



Hiperfinom szerkezet több ekvivalens mag jelenlétében

Az elektron spin kölcsönhatása „n” darab ekvivalens I spinű maggal $2nI+1$ vonalat ad.

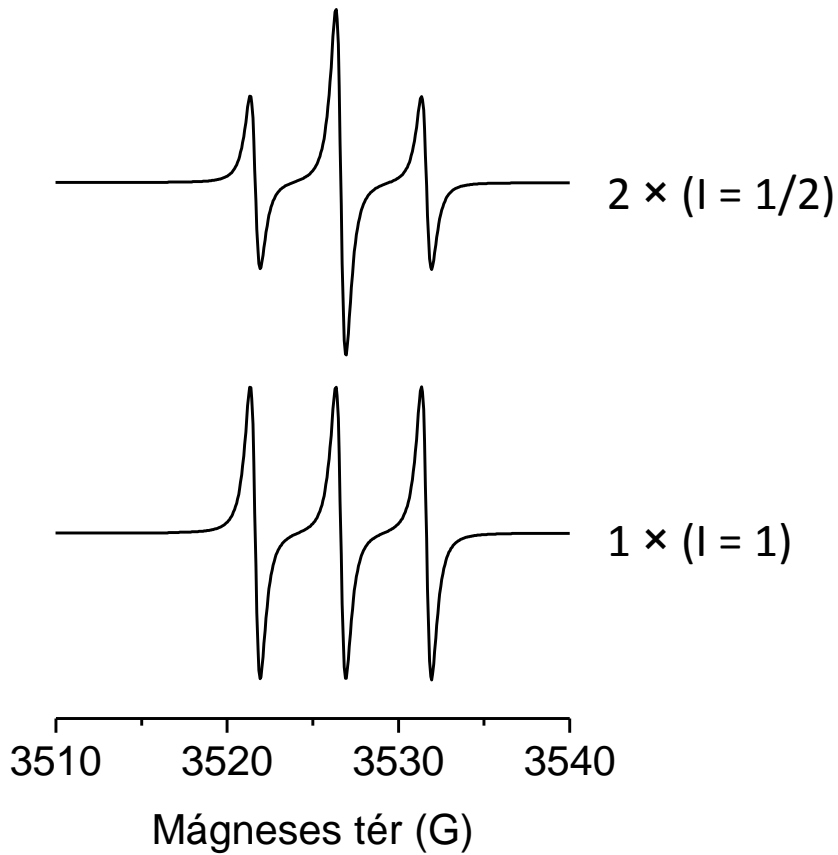
$I=1$

NEM Pascal-háromszög!

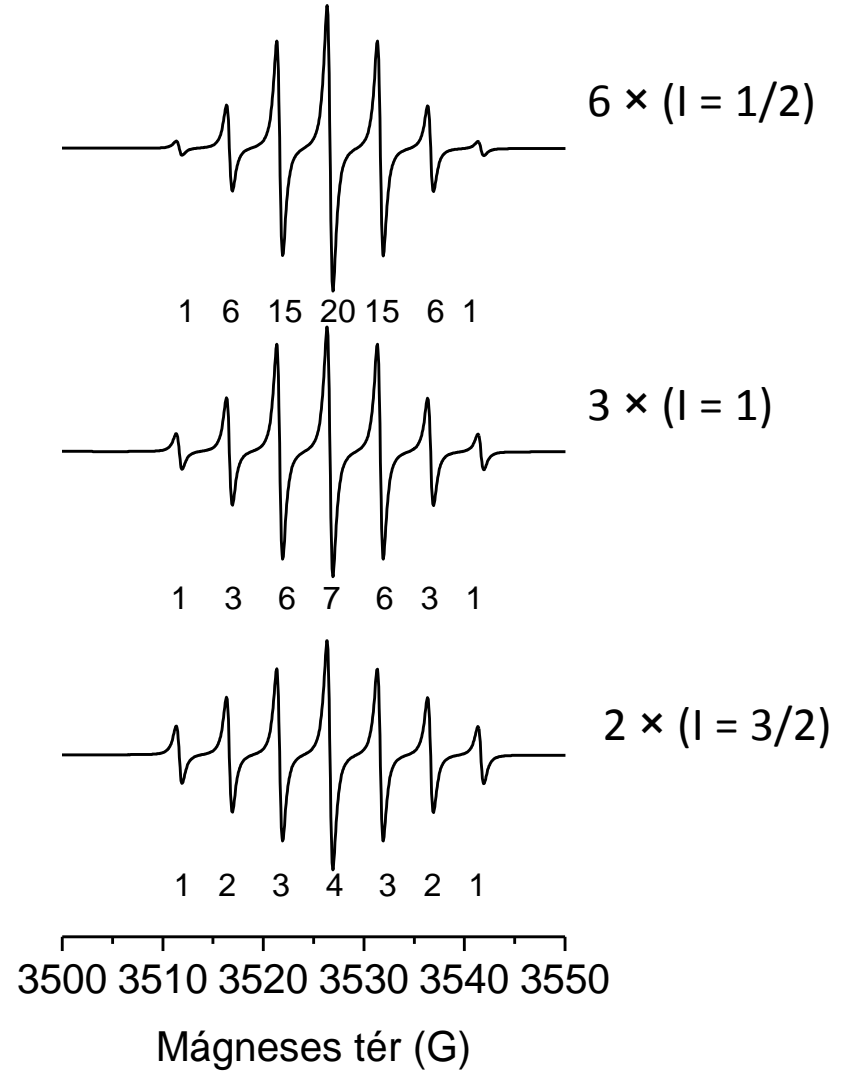
Nº mag (n)													Nº vonal ($2nI+1$)
0						1							1
1					1	1	1						3
2				1	2	3	2	1					5
3			1	3	6	7	6	3	1				7
4			1	4	10	16	19	16	10	4	1		9
5		1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1	11
6	1	6	21	50	90	126	141	126	90	50	21	6	13

Különböző intenzitásarányok azonos számú vonal esetén

Triplettek

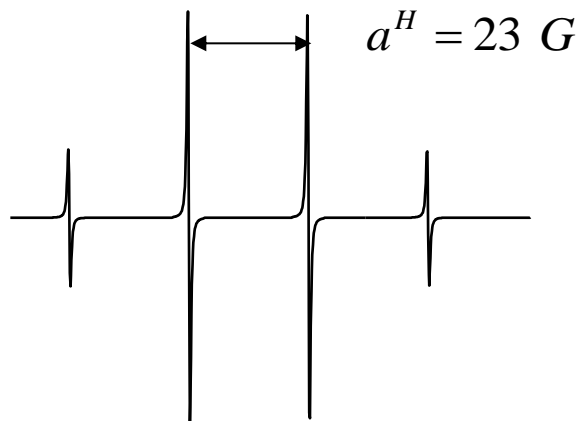
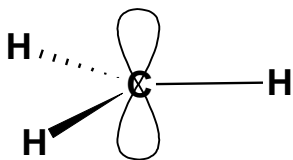


Szeptettek



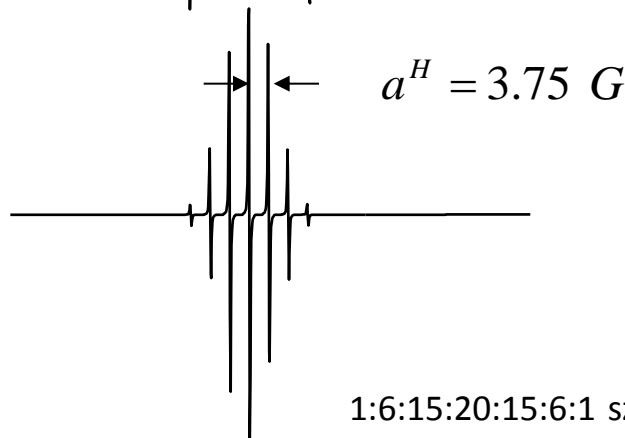
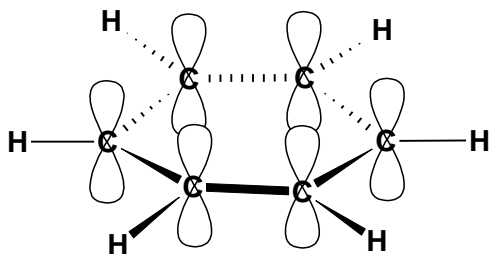
Hiperfinom kölcsönhatás erőssége

CH₃• gyök



← A spinsűrűség 1, mivel az elektron teljes egészében a C 2p_z pályán van.

C₆H₆•⁻ gyök anion



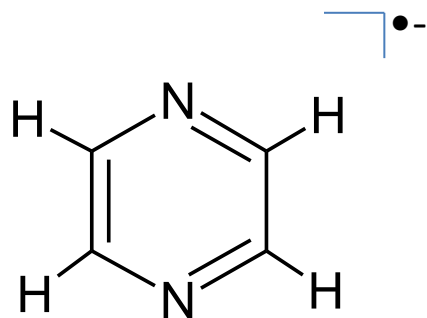
← A spinsűrűség 1/6 részben van az egyes C 2p_z pályákon.

1:6:15:20:15:6:1 szettett

3460 3480 3500 3520 3540 3560

Mágneses tér (G)

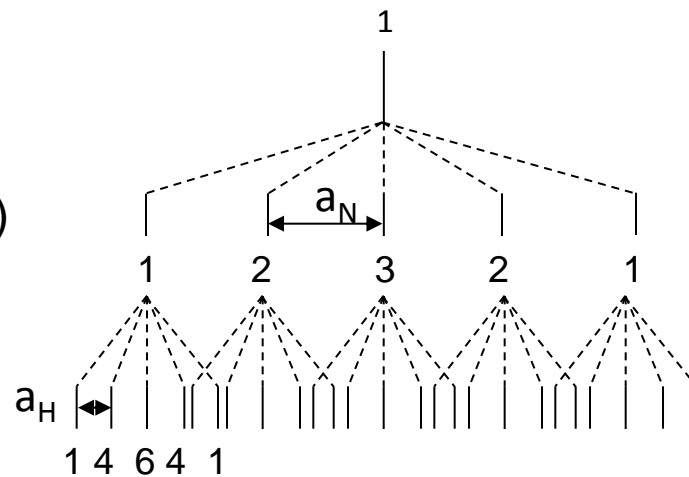
Szerves gyökök ESR spektruma



pirazin gyök anion

2 ekv. N ($I=1$)

4 ekv. H ($I=1/2$)

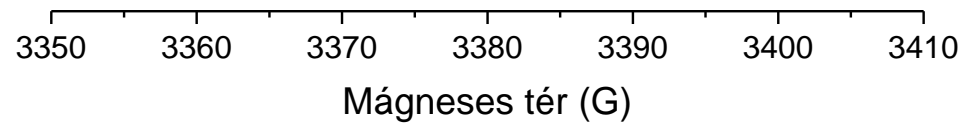
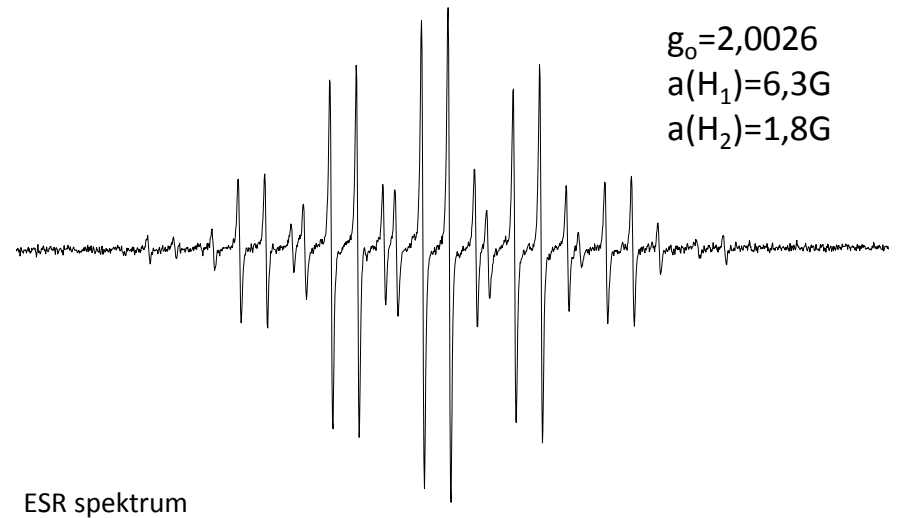
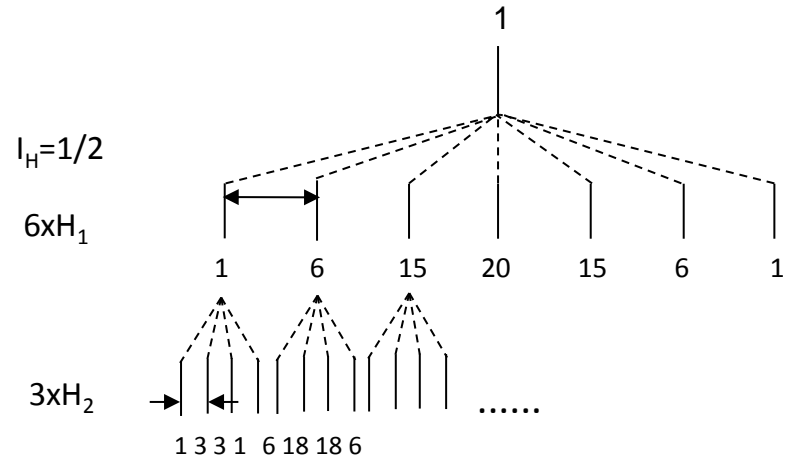
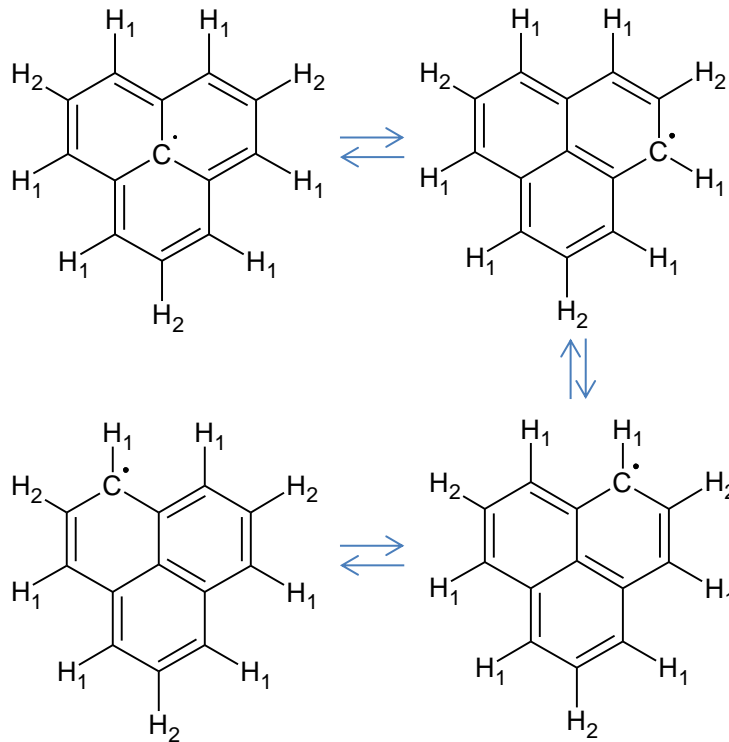
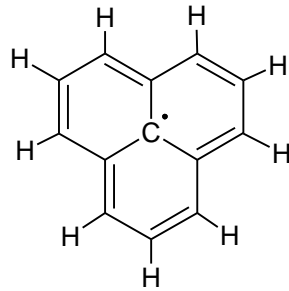


-> $5 \times 5 = 25$ vonalra hasad
a rezonancia jel



Gyakorlati példa

Fenalén
stabil gyök



Paramágneses fémkomplexek ESR spektruma

paramágneses

diamágneses

páratlan

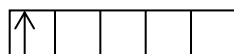
$S > 0$

páros

$S = 0$



$\text{VO}^{2+} : d^1$



$S = 1/2$

$\text{Cr}^{3+} : d^3$



$S = 3/2$

$\text{Fe}^{3+} : d^5$



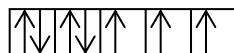
$S = 5/2$

$\text{Mn}^{2+} : d^5$



$S = 5/2$

$\text{Co}^{2+} : d^7$



$S = 3/2$

$\text{Cu}^{2+} : d^9$



$S = 1/2$

$\text{Fe}^{2+} : d^6$



$\text{Cu}^+ : d^{10}$



Kivétel:

$\text{Cr}^{2+} : d^4$



$S = 2$

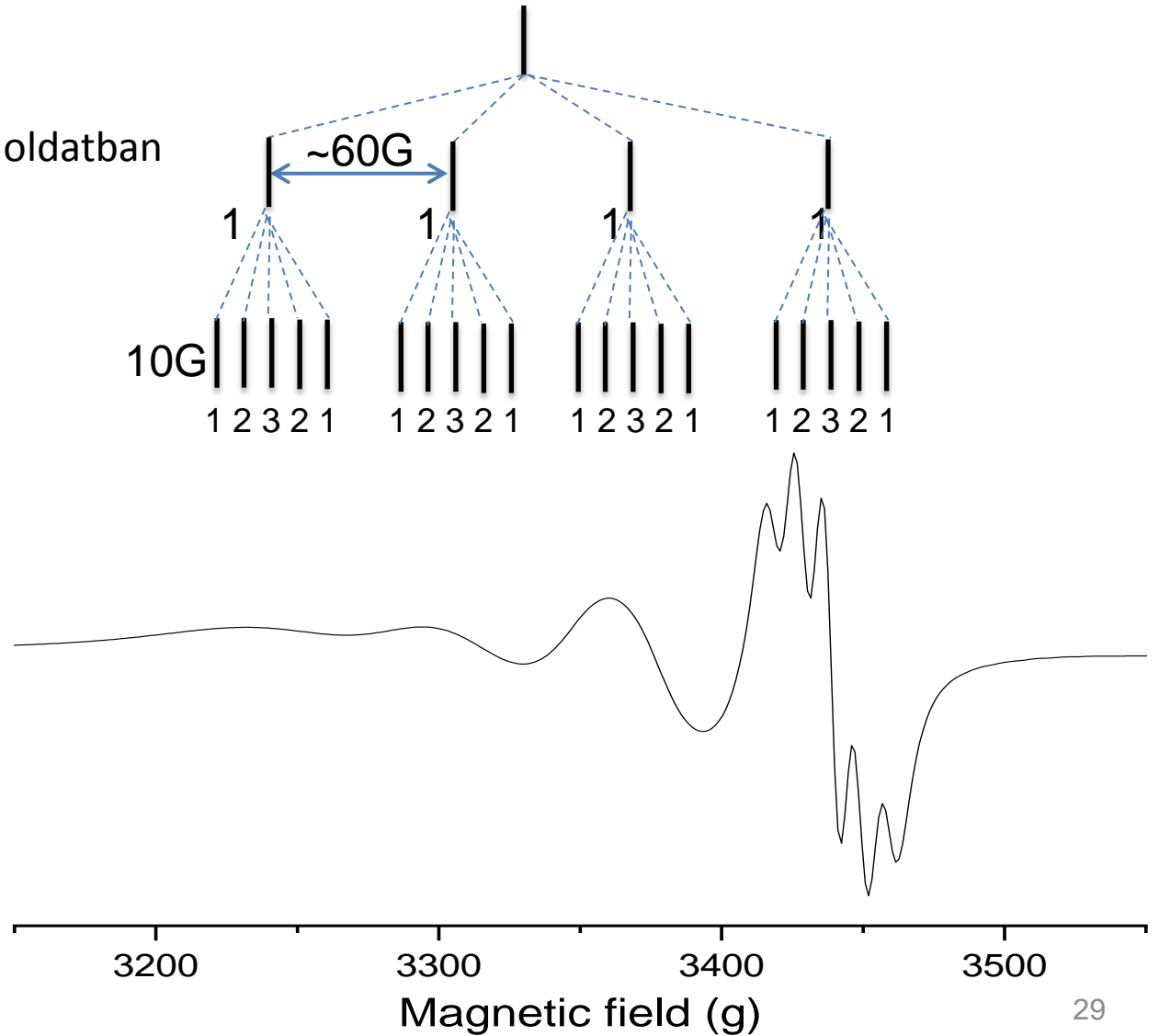
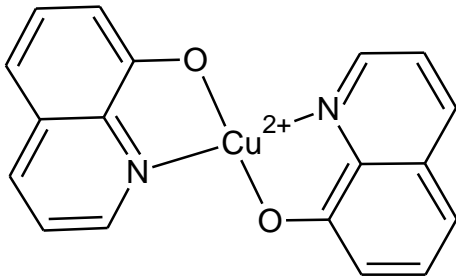
Paramágneses fémkomplexek ESR spektruma



$$I_{\text{Cu}} = 3/2$$

$$I_{\text{N}} = 1$$

szobahőmérsékletű vizes oldatban



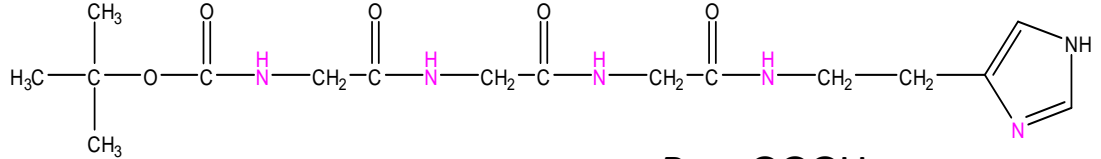
Paramágneses fémkomplexek ESR spektruma

$\text{Cu}^{2+} : d^9$

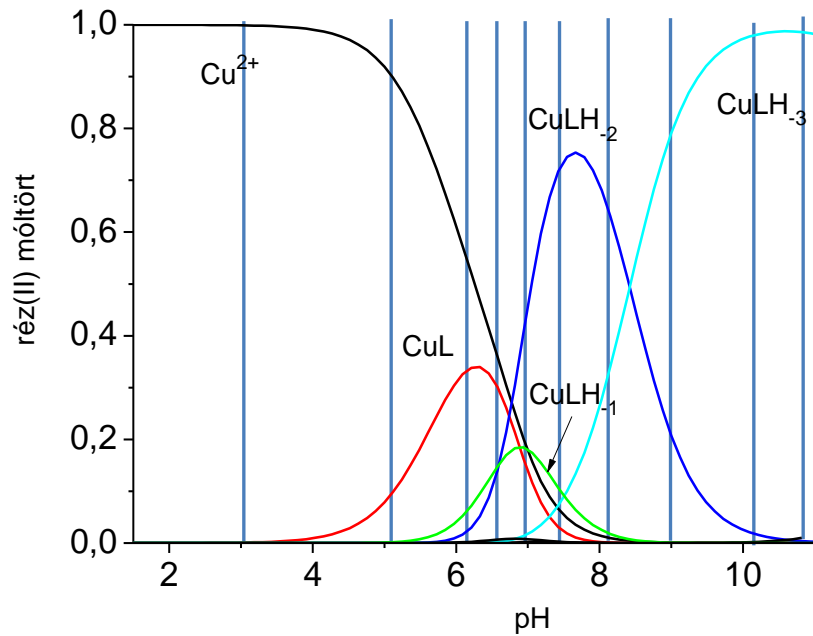


$I_{\text{Cu}} = 3/2$

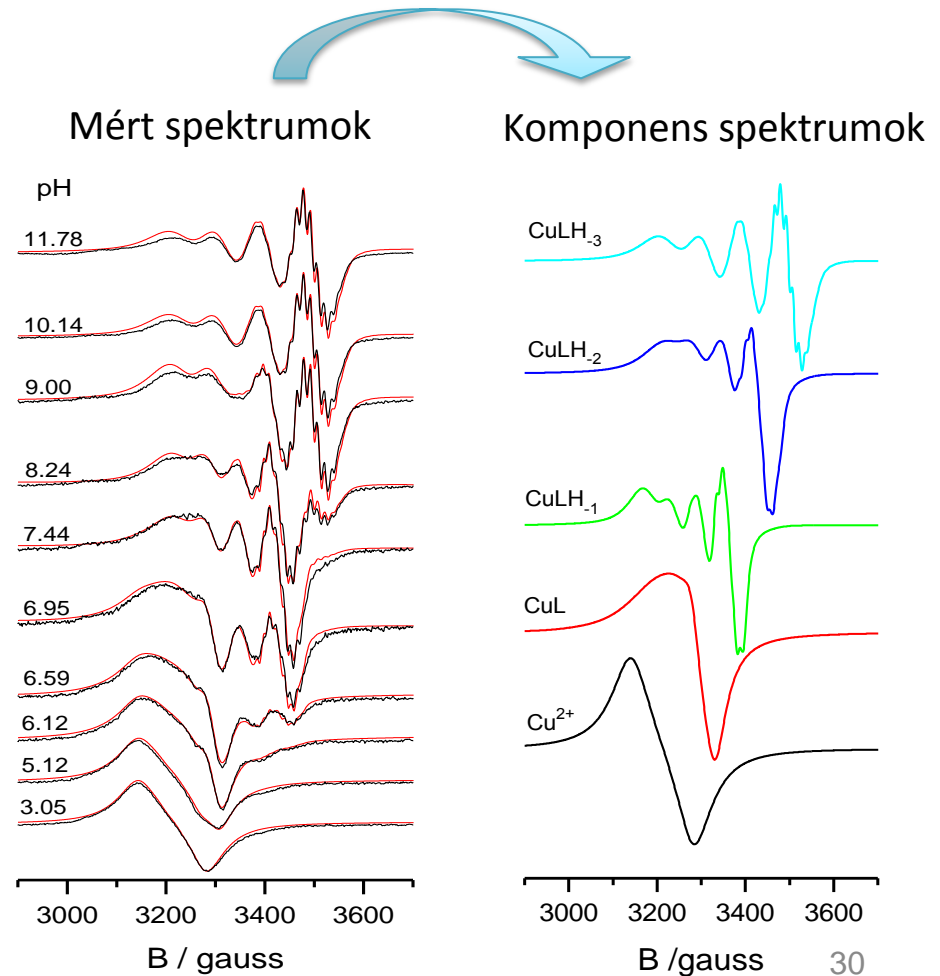
$I_{\text{N}} = 1$



Boc-GGGHa



Különböző összetételű komplexek eloszlása a pH függvényében

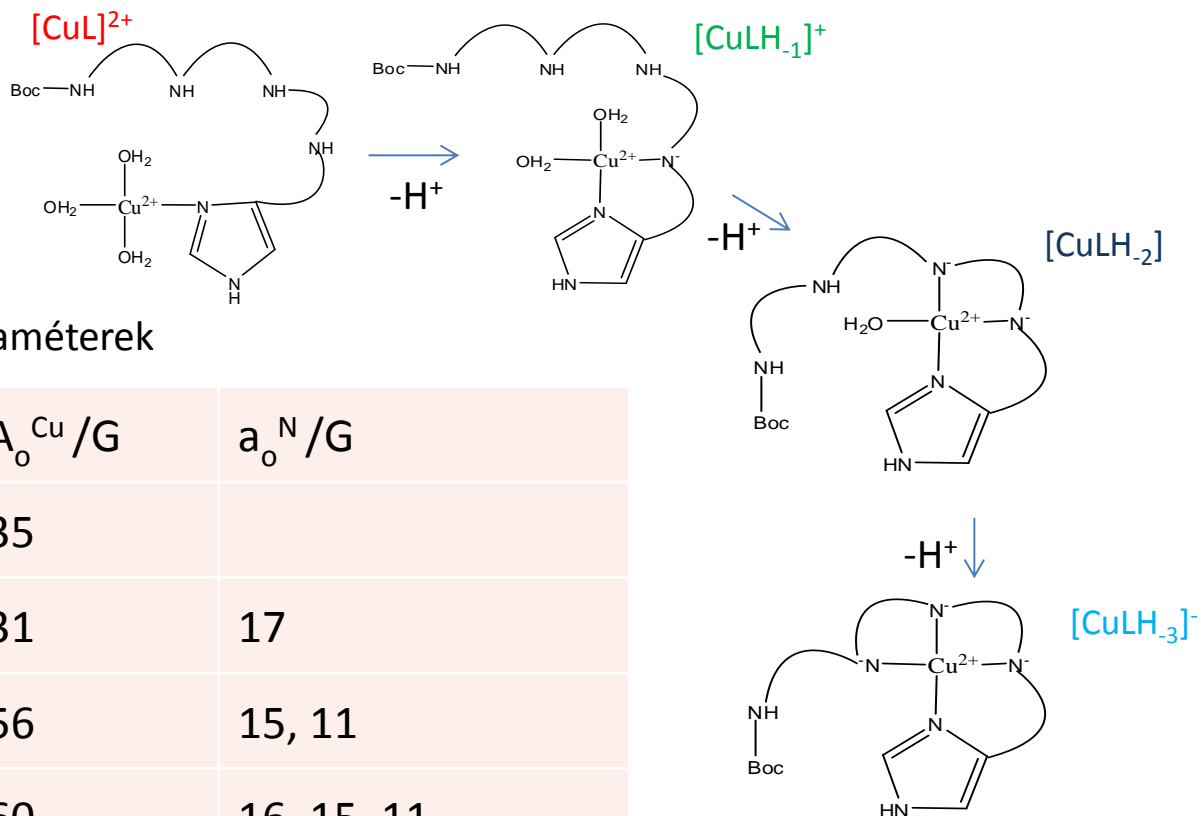


Paramágneses fémkomplexek ESR spektruma



$I_{\text{Cu}} = 3/2$

$I_{\text{N}} = 1$



A komplexekre kapott ESR paraméterek

Komplex	g_0	$A_0^{\text{Cu}} / \text{G}$	$a_0^{\text{N}} / \text{G}$
Cu^{2+}	2.194	35	
CuL	2.165	31	17
CuLH_{-1}	2.148	56	15, 11
CuLH_{-2}	2.109	60	16, 15, 11
CuLH_{-3}	2.089	85	15, 13, 13, 13

Attila Jancsó, Katalin Selmecezi, Patrick Gizzi, Nóra V. Nagy, Tamás Gajda, Bernard Henry, *Journal of Inorganic Biochemistry* 105 (2011) 92–101
doi:10.1016/j.jinorgbio.2010.09.004

A g-érték irányfüggése

A korábbiakban mindig feltételeztük, hogy a paramágneses molekula mágneses térrel való kölcsönhatása nem irányfüggő. Ekkor g értéke egy skaláris mennyiségnek tekinthető (izotróp modell). Ez a modell általában csak oldatokban alkalmazható, ahol a molekulák gyors forgásával a paraméterek irányfüggése kiátlagolódik.

Számos esetben pl. egykristályoknál, poroknál vagy lefagyasztott oldatoknál ez a kép nem alkalmazható, figyelembe kell venni a **g-tenzor** irányfüggését (anizotróp modell).

Spin-Hamilton operátor:

$$H_{SH} = \mu_B (\vec{B} \hat{g} \vec{S})$$

$$H = \mu_B [B_x, B_y, B_z] \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

Szimmetriák:

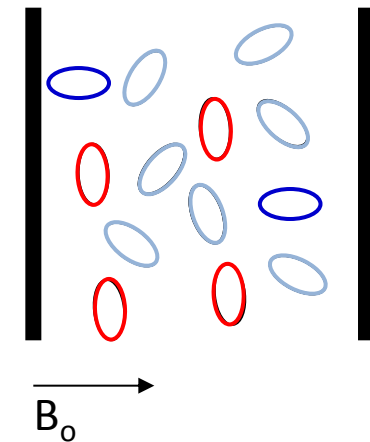
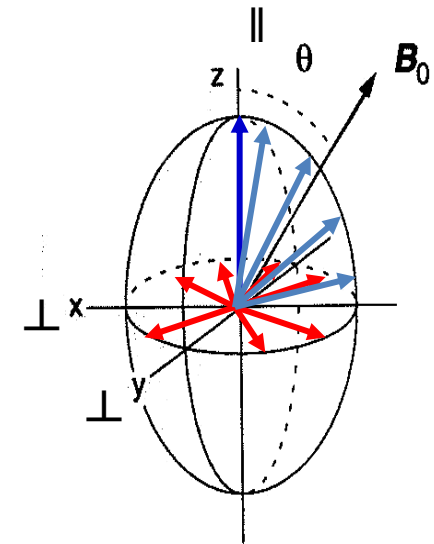
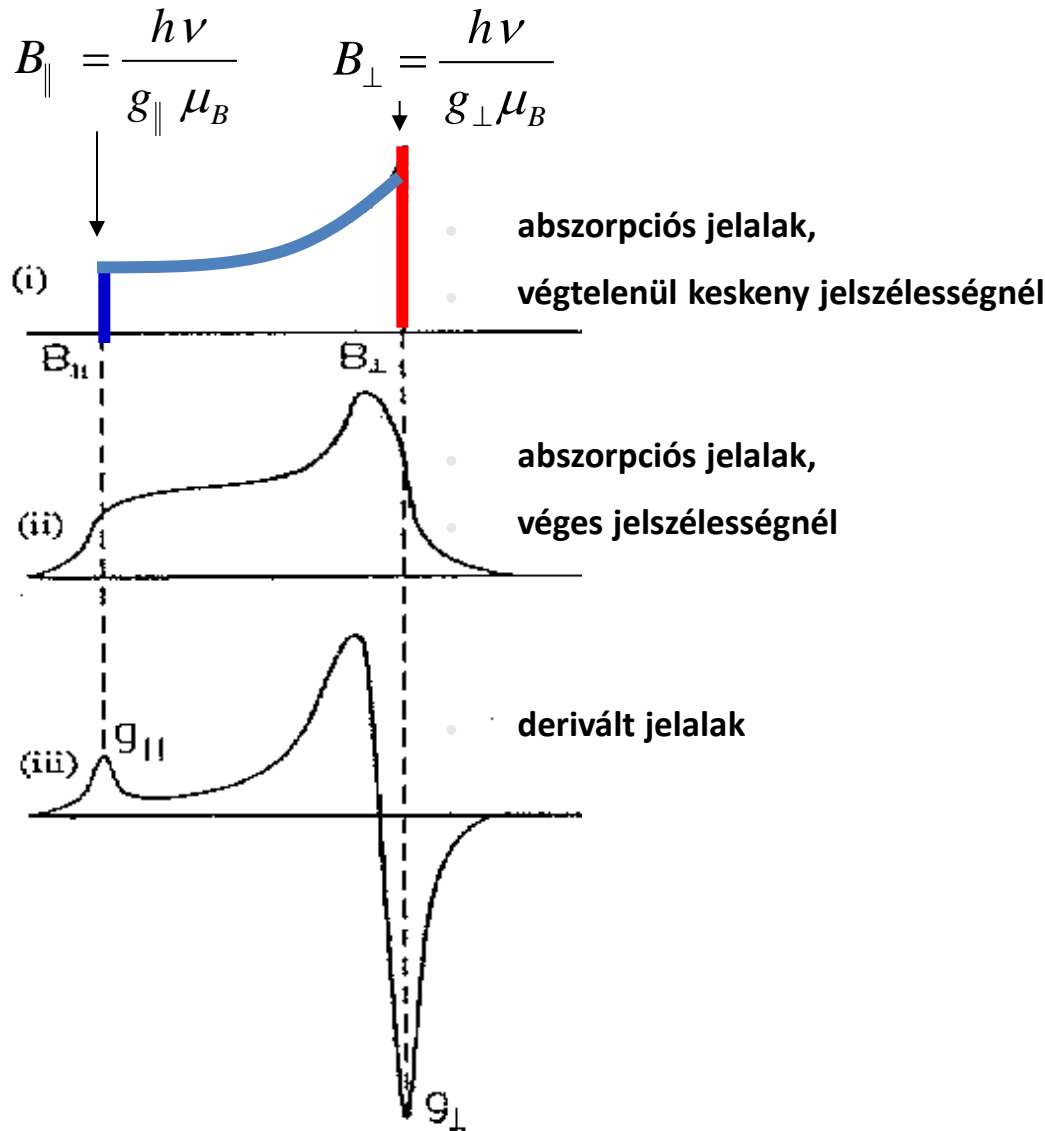
köbös: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$

axiális: $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$

rombos: $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$

Axiális-szimmetriájú g-tenzor ($g_x = g_y < g_z$)

g-tenzor reprezentációja



Különböző szimmetriájú g-tenzor

(a) ISOTROPIC

$$g_x = g_y = g_z$$



(b) AXIAL

$$g_x = g_y < g_z$$



(c) AXIAL

$$g_x = g_y > g_z$$



(d) RHOMBIC

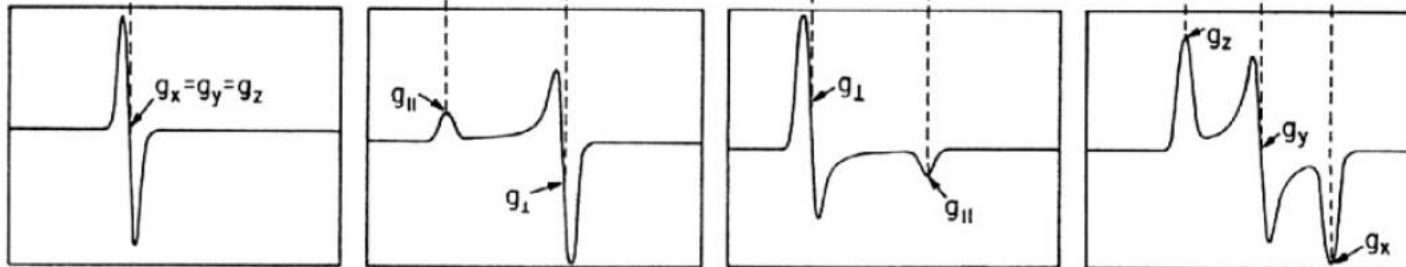
$$g_x \neq g_y \neq g_z$$



ABSORPTION



ABSORPTION
DERIVATIVE



MAGNETIC FIELD →

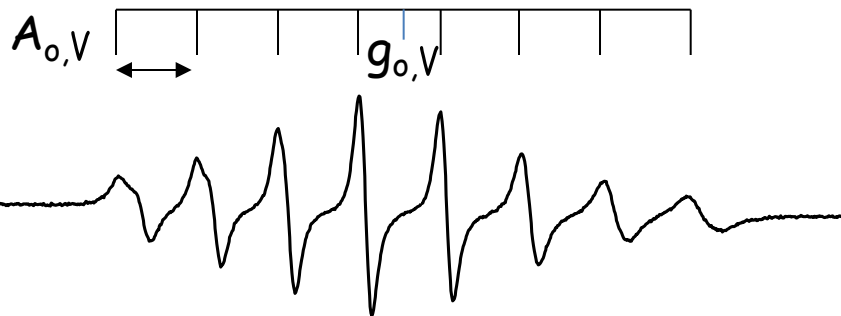
Egy vanádium(IV) komplex ESR spektruma

Oldat

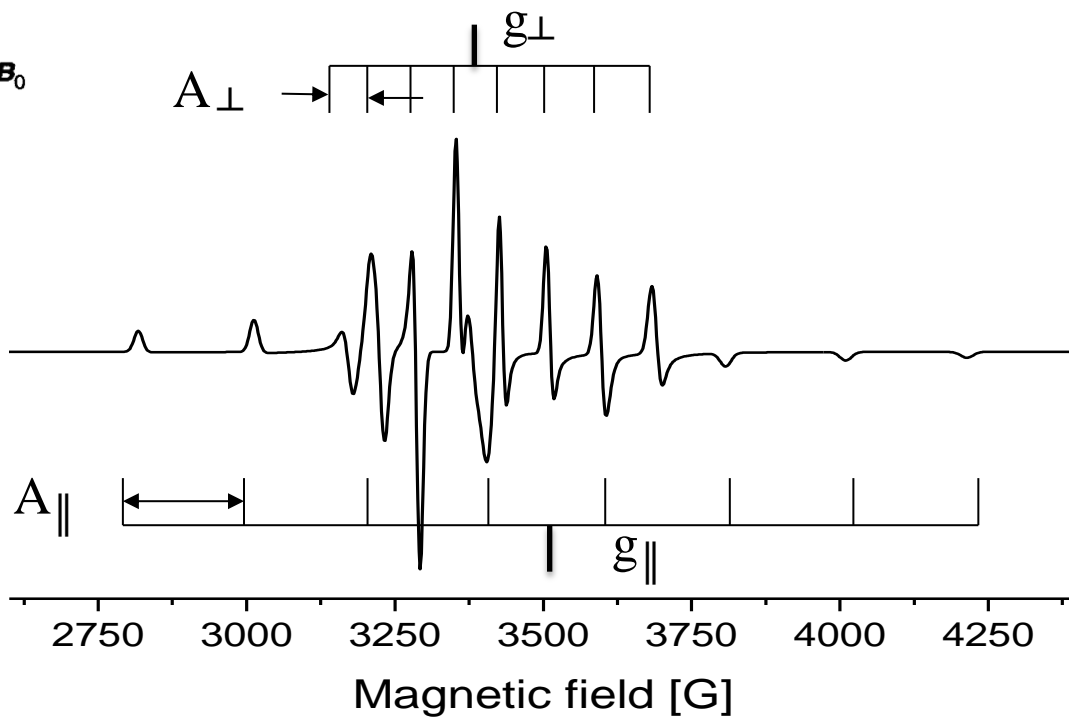
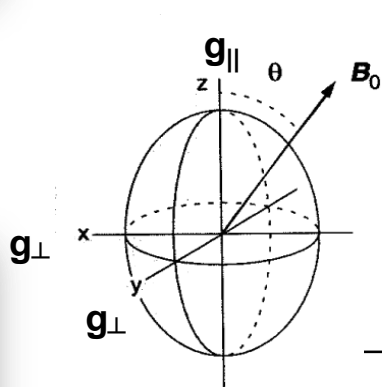


$\text{VO}^{2+} (d^1)$

$I_V = 7/2$

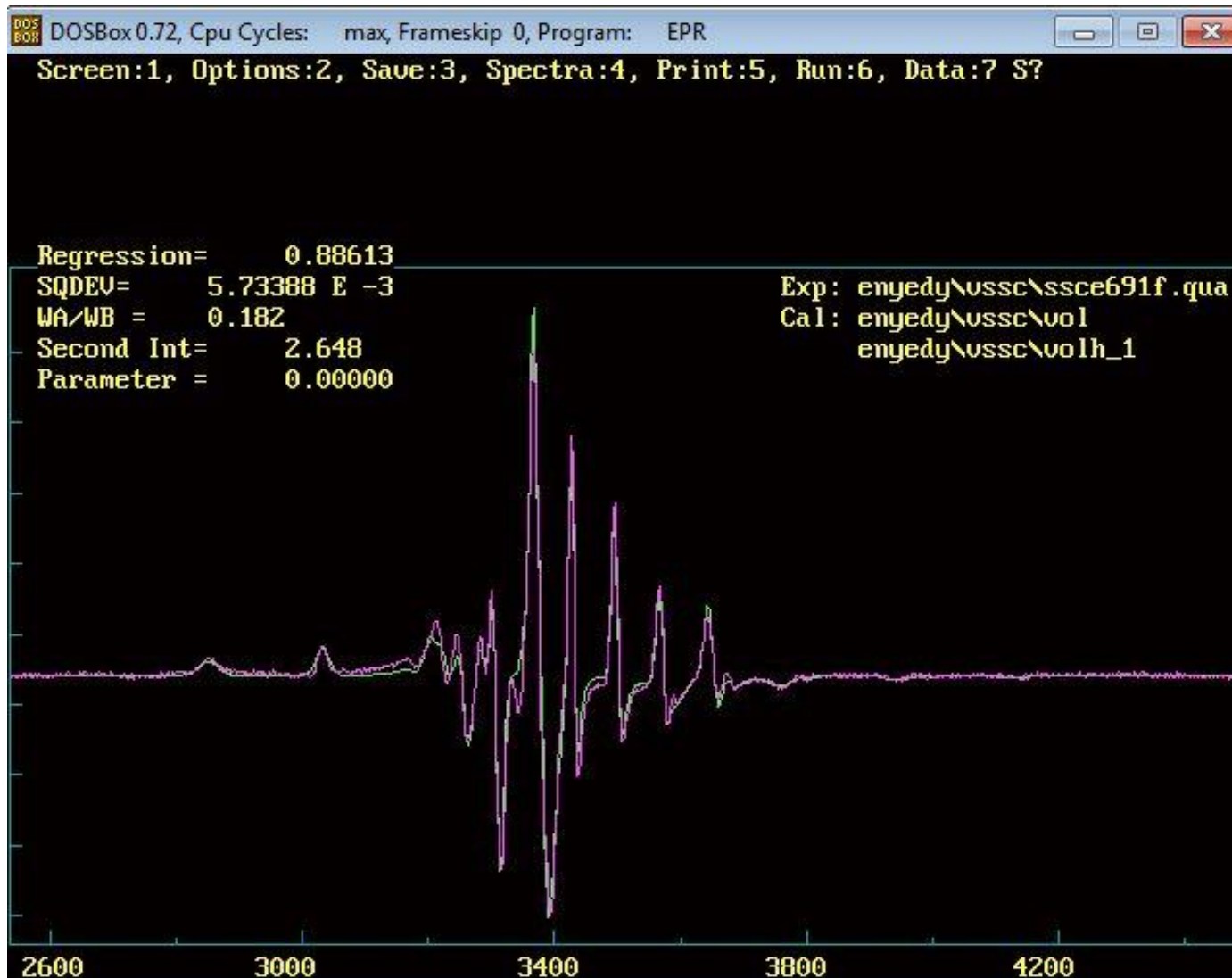


Megfagyasztott
oldat



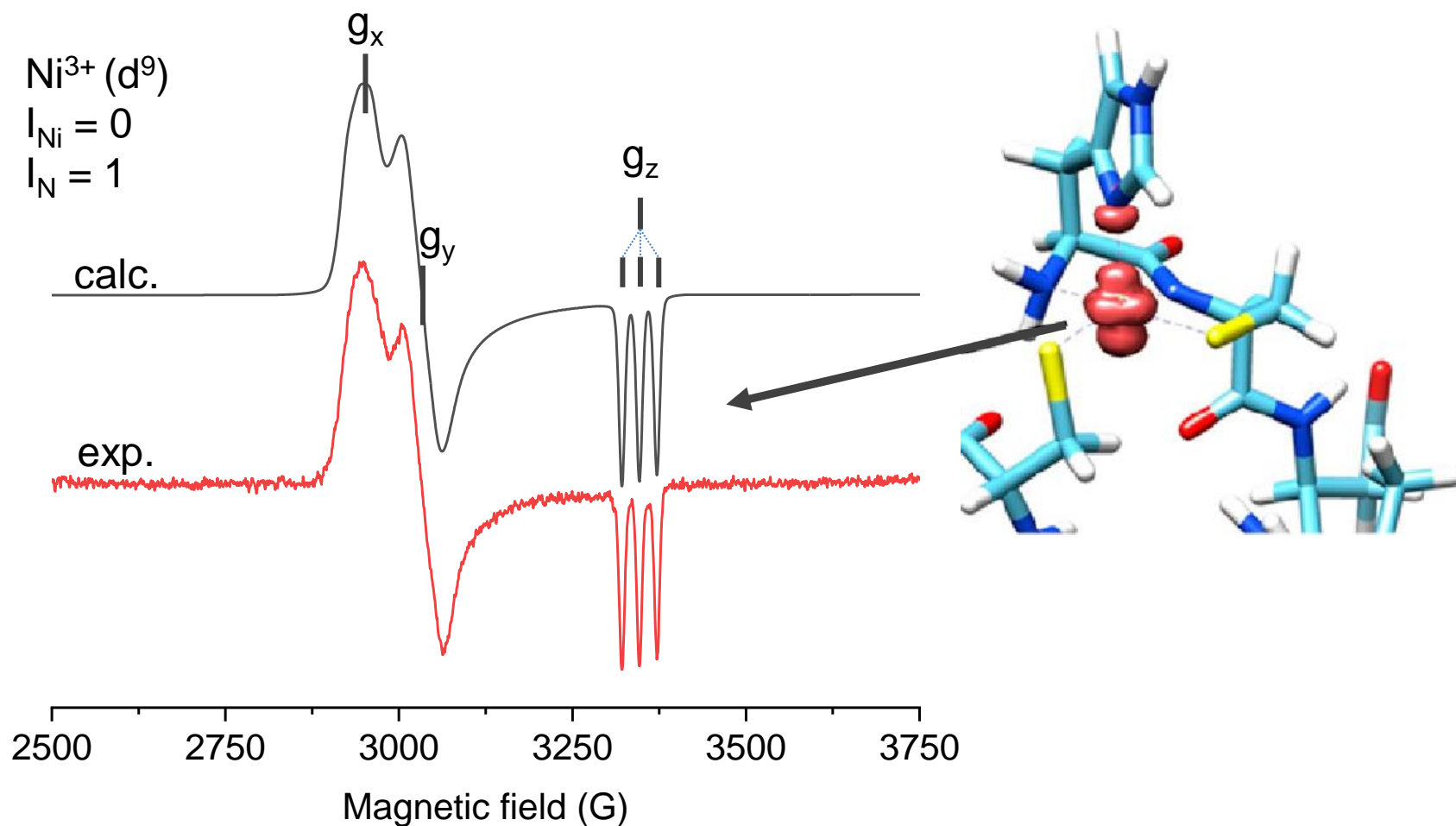
Christian R. Kowol, Nóra V. Nagy, Tamás Jakusch, Alexander Roller, Petra Heffeter, Bernhard K. Keppler, Éva A. Enyedy
 Journal of Inorganic Biochemistry 152 (2015) 62–73
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.08.023>

Az ESR spektrumok értékelése szimulációs programmal



Egy nikkell(III) komplex ESR spektruma

Cianobaktériumokban Ni-tartalmú a SOD enzim
modell peptid: **HCDLPCGVY-NH₂**



ESR és NMR technikák összehasonlítása

	ESR	NMR
Mérés alapja	elektronspin	magspin
Energiaszintek távolsága	$\Delta E = g_e \mu_B B = (-e\hbar/2m_e)B$ μ_B : Bohr-magneton $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$	$\Delta E = g_n m_N B = (e\hbar/2m_p)B$ μ_N : nuclear magneton $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
Mágneses tér	0.03 – 3 T a mérés során változtatjuk	2 – 14 T a mérés során állandó
Besugárzó frekvencia	mikrohullám (1,2 – 100 GHz), állandó értéken tartva	rádiófrekvencia (90 – 800MHz), a mérés során változtatjuk
Relaxációs idő	$10^{-9} - 10^{-6} \text{ sec}$	$10^{-3} - 10 \text{ sec}$
Pulzus hossz (FT módban)	ns	ms
Érzékenység	1nM	1mM
Csatolási állandók	MHz	Hz

Összefoglalás

vizsgálható anyagok	<ul style="list-style-type: none">• gyökök, gyök ionok• triplett állapotú molekulák• kristályhibák, ferromágneses anyagok, vezetők, félvezetők• átmeneti- és ritkaföldfémek• diamágneses anyagok spinjelölővel vizsgálhatók
szerkezeti információ	<ul style="list-style-type: none">• csak a párosítatlan elektron környezete vizsgálható• g érték \rightarrow anyagi minőségre jellemző (milyen centrumon van a gyök), $h\nu = g\mu_B B$• vonalak száma, intenzitása \rightarrow gyök elektronnal kölcsönható mágneses magok minősége és száma (n db I spinű ekvivalens mag esetén a vonalak száma: $2nI+1$)
méréstechnika	<ul style="list-style-type: none">• mágneses teret változtatjuk a besugárzó frekvencia állandó értéken tartása mellett• spektrumok derivált alakját a modulációs technika eredményezi
vizsgálható fázisok	<ul style="list-style-type: none">• oldat• megfagyasztott oldat• por• egykristály (mágnesesen hígított)
g és A tenzoriális mennyiségek	<ul style="list-style-type: none">• oldatban nem mérhető a tenzorok irányfüggése (g_o és A_o)• megfagyasztott oldatban, porokban és egykristályokban (g_x, g_y, g_z és A_x, A_y és A_z mérhető)

P. W. Atkins Fizikai Kémia II.

Electron Paramagnetic Resonance Theory - Springer

http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783642251344-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1269314-p174261064

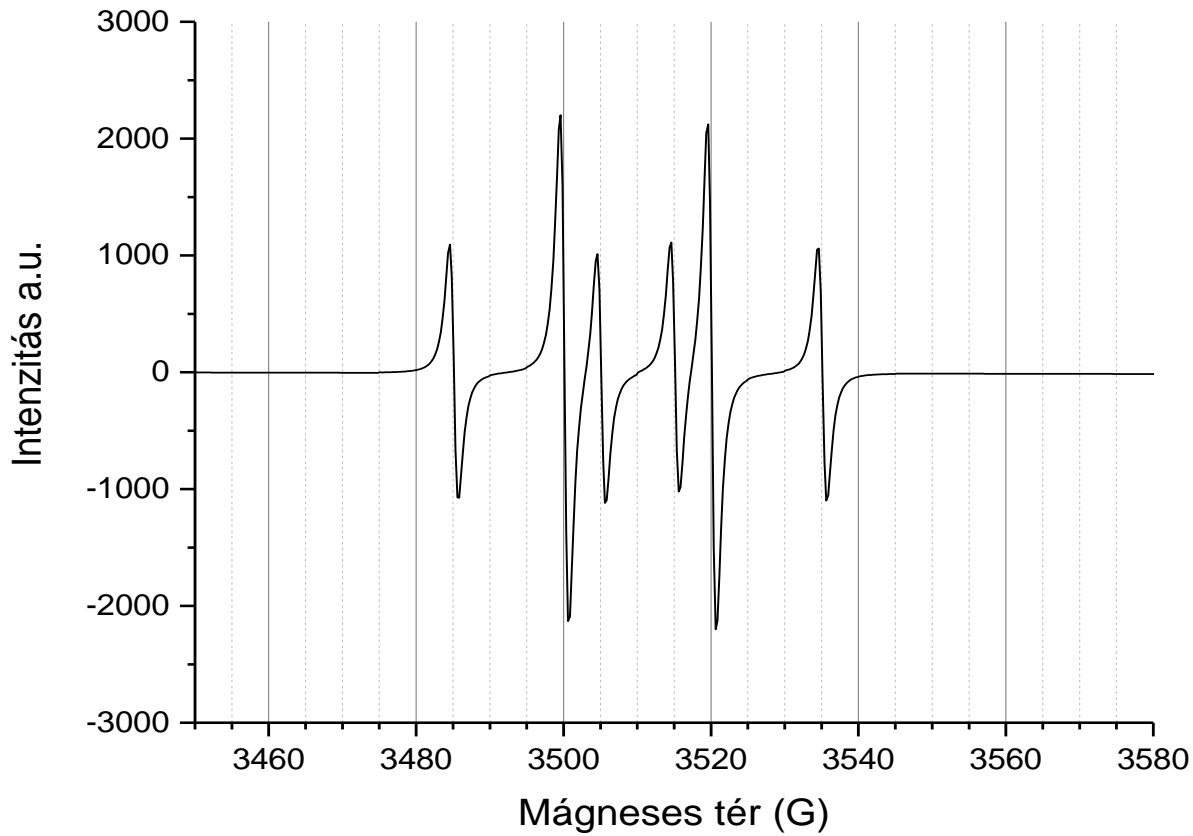
ChemWiki

http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Theory

Spin csapdázás:

<http://www.vup.sk/en/download.php?start&language=en&bulID=1>

Adja meg az alábbi spektrum g értékét, ha a mérési frekvencia $\nu=9.875$ GHz,
 $h=6,626075 \times 10^{-34}$ Js, $\mu_B=9,2740154 \times 10^{-24}$ J/T, $1T=10^4$ G



$$h\nu = g\mu_B B_0$$



Milyen térértékeknél kapunk rezonanciát egy $\nu = 9.475$ GHz frekvencián működő ESR spektrométeren, ha tudjuk, hogy a vizsgált gyök g értéke 2,0027 és egyetlen proton ($I=1/2$) okoz felhasadást, melynek csatolási állandója 10G.

$$h = 6,626075 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

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

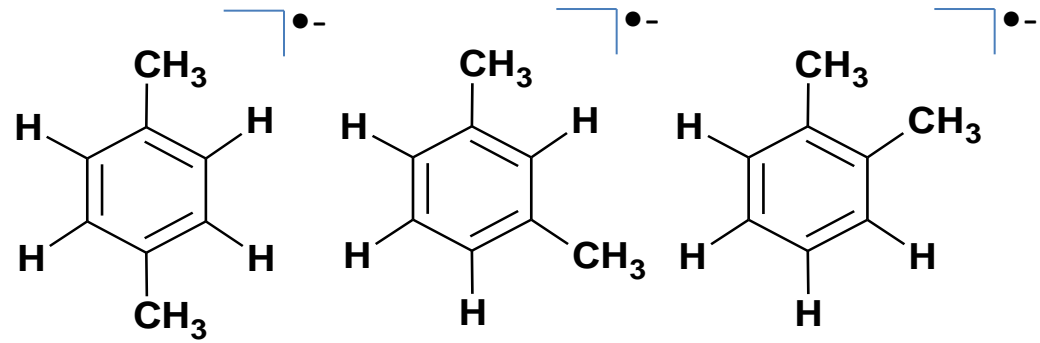
$$h\nu = g\mu_B B_0$$

Melyik izomerhez tartoznak az alábbi spektrumok?

$2nI+1$



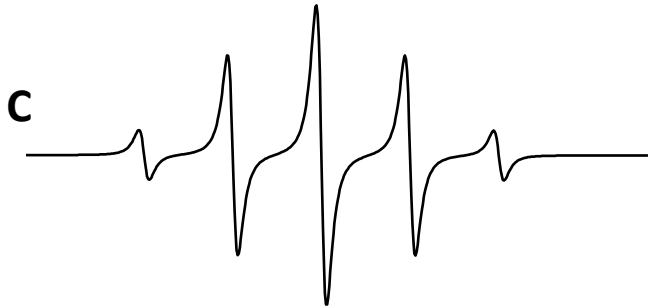
Xilen gyök anion (C_8H_{10}) \bullet^-



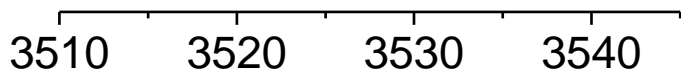
para

meta

orto

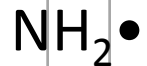


(A metil protonok okozta felhasadás elhanyagolható.)

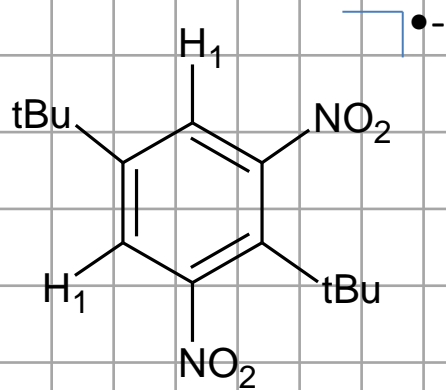


Mágneses tér (G)

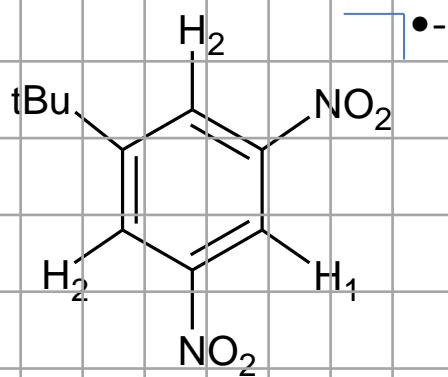
Adja meg az ESR vonalak számát és intenzitás arányait, az aminil gyök esetén, amelyben $a_N=20$ G és $a_H=5$ G. A nitrogén magspinje $I_N=1$, a proton magspinje $I_H=1/2$ és a két proton csatolása ekvivalens.



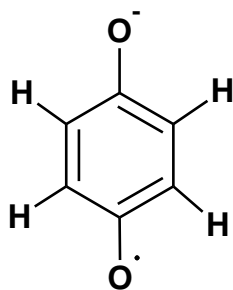
Adja meg az ESR vonalak számát és intenzitás arányait a 3,6-ditercbutil-1,5-dinitrobenzol gyök esetén, ahol a csatolások $a_N = 10 \text{ G}$, $a_{H_1} = 3 \text{ G}$.



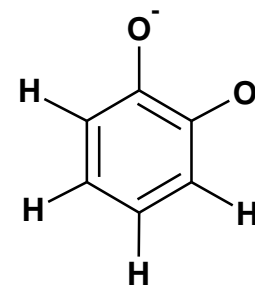
Adja meg az ESR vonalak számát és intenzitás arányait a 3-tercbutil-1,5-dinitrobenzol gyök esetén, ahol a csatolások $a_N = 10 \text{ G}$, $a_{H1} = 4 \text{ G}$, $a_{H2} = 1 \text{ G}$.



Az (a) és (b) spektrumok közül melyik tartozik a para- és melyik az orto-benzoszemikín gyök anionhoz? ($I_H=1/2$)



para-benzoszemikín gyök anion



orto-benzoszemikín gyök anion

