

ESR spektroszkópia gyakorlati feladatok

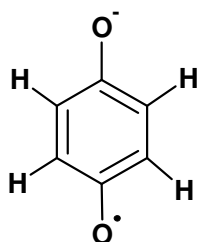
1. Mi az elektronspin rezonancia mérés alapja? Milyen anyagok vizsgálhatóak ezzel a módszerrel? Mondjon néhány példát.

2. Milyen térértékeknél kapunk rezonanciát egy $\nu=9.475$ GHz frekvencián működő ESR spektrométeren, ha tudjuk, hogy a vizsgált gyök g_0 értéke 2,0027 és egyetlen proton ($I=1/2$) okoz felhasadást, melynek csatolási állandója 10G.

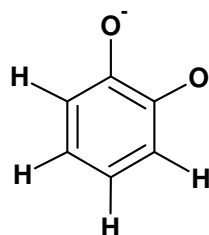
$$h=6,626075 \times 10^{-34} \text{ Js}, \mu_B=9,2740154 \times 10^{-24} \text{ J/T}, 1\text{T}=10000\text{G}$$

3. Hány spektrumvonalat vár egy d^9 elektron konfigurációjú réz(II)komplex ESR spektruma esetén, ahol $I_{Cu}=3/2$.

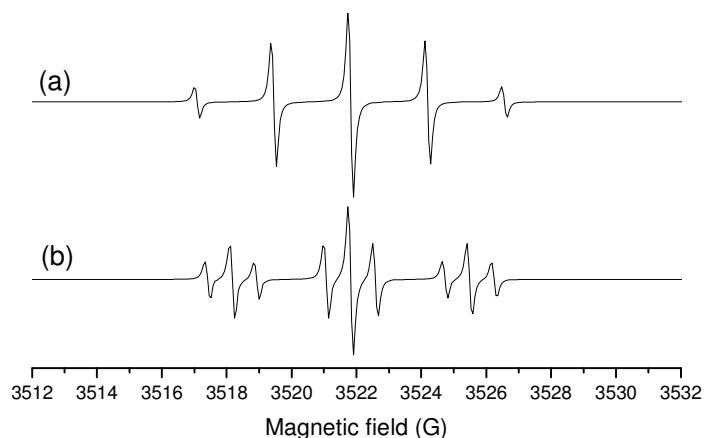
4. Válassza ki, hogy az (a) és (b) spektrumok közül melyik tartozik a para- és melyik az orto-benzoszemikinon gyök anionhoz. Értelmezze a különbséget. ($I_H=1/2$)



para-benzoszemikinon gyök anion



orto-benzoszemikinon gyök anion



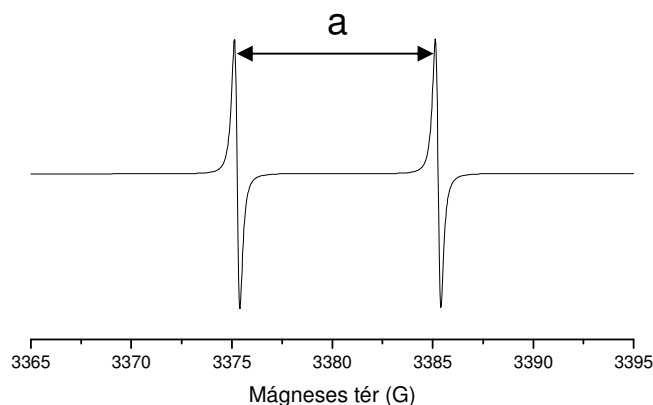
5. Mit mérhetünk meg az ENDOR (Elektron Nuclear Double Resonance) spektroszkópia módszerével. Milyen előnyöket kínál ez a módszer?

Megoldások:

1. Az ESR módszerrel párosítatlan elektront tartalmazó rendszerek vizsgálhatóak, mint pl. szabadgyökök, egyes átmenetifém-komplexek, vezetési elektronokat tartalmazó rendszerek, tripllett állapotú molekulák (pl. O_2) stb.

A mérés alapja, hogy külső mágneses térben a különböző spinállapotok (pl. $S=1/2$ esetén a két $M_S=+1/2$ és $M_S=-1/2$ spinállapot) degeneráltsága megszűnik, mert a mágneses térrel azonosan és ellentétesen beálló spinek energiaszintjei különbözővé válnak. Az energiaszintek között egy alkalmas frekvenciájú elektromágneses sugárással átmenet hozható létre. A spektrumvonal további felhasadásából következtethetünk a szabad elektron környezetében lévő mágneses (nullától eltérő magspinű) magok minőségére és számára.

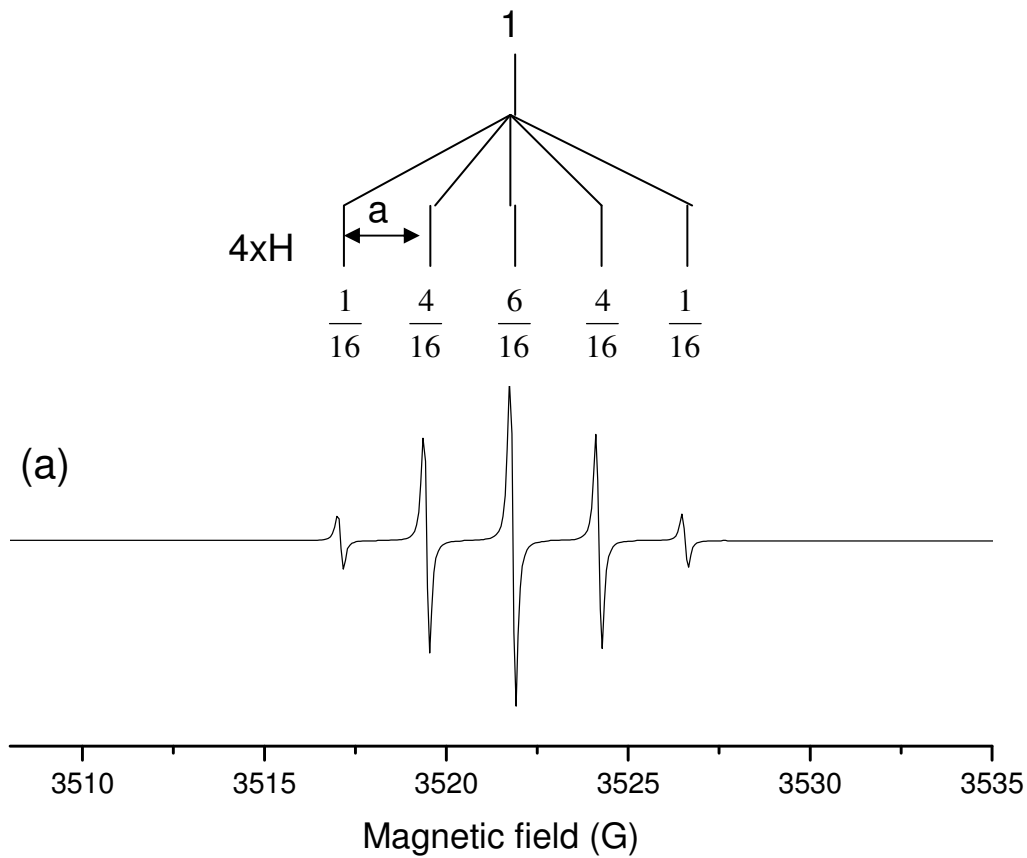
2. A $h\nu=g_0\mu_B B_0$ rezonancia feltétel szerint a spektrum közepe $B_0=0,3380T (=3380G)$ térnél lesz. A kölcsönható proton a rezonancia jelet $2I+1$ szerint két vonalra hasítja fel az eredeti vonal helyétől $\pm a/2$ -re, így 3375G-nál valamint 3385G-nál kapunk egy egy vonalat.



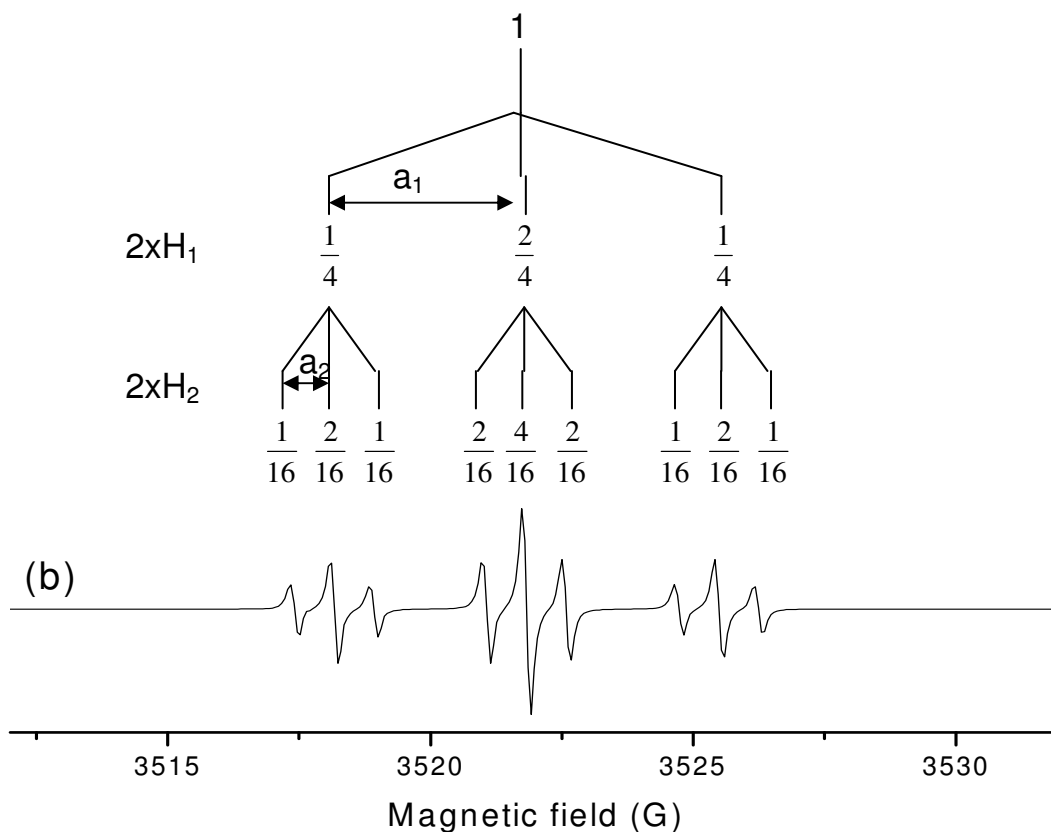
3. A d^9 elektron konfiguráció miatt a réz(II)komplexben egyetlen párosítatlan elektron van melynek rezonancia jelét a réz magspin a $2I+1$ szabály szerint négy azonos intenzitású vonalra hasítja. A hiperfinom csatolás értelmezését lásd a jegyzetben.

4. A szimmetrikusabb (a) spektrum származik a szintén szimmetrikusabb, négy kémiaailag és mágnesesen (azonos spinsűrűségű) ekvivalens protont tartalmazó, para-benzoszemikinon gyöktől. Az azonos spinsűrűséget a négy szénatomon a rezonancia határszerkezetek felrajzolásával igazolhatjuk. A spektrum öt vonalát az ekvivalens négy proton ($I=1/2$) a

($2In+1$) szabály szerint öt vonalra hasítja fel, melyek intenzitás arányai a Pascal háromszög szerint 1:4:6:4:1 lesznek.



Az orto-benzoszemikinon gyök anion esetén két-két proton kémiaiailag nem ekvivalens, hiszen az oxigénekhez közelebbi és távolabbi protonoknak más a kémiai környezete. Itt a két-két proton csatolása eltér, így a spektrumvonalakat egy nagyobb és egy kisebb csatolású 1:2:1-es struktúra eredőjeként kapjuk.



5. Az ENDOR méréssel a szabad elektronnal csatoló magok hiperfinom csatolási állandóit kaphatjuk meg (NMR átmenetek) az ESR jel intenzitás változásának mérésén keresztül. A módszer kombinálja az ESR nagy érzékenységet az NMR nagy felbontásával. Mivel a spektrumban az ekvivalens magok azonos helyen adnak vonalat, a spektrum szerkezete az ESR spektruménál lényegesen egyszerűbb, így ennek segítségével egy összetettebb ESR spektrum könnyebben kiértékelhető. Egy második rádió frekvencia alkalmazásával a csatolások relatív előjele is meghatározható.