

ESR spektroszkópia

ESR alkalmazási területek

- Kémia
 - Fizika
 - Anyagtudomány
 - Ionizációs sugárzás
 - Biológia és Orvostudományok
-
-

ESR alkalmazás - Kémia

- Gyökreakciók kinetikája
 - Polimerizációs reakciók
 - Spin-csapdázás
 - Szerves fém-komplexek
 - Petrolkémiai vizsgálatok
 - Oxidációs és redox folyamatok
 - Biradikálisok és triplett állapotú molekulák
-
-

ESR alkalmazás - Fizika

- Mágneses szuszceptibilitás mérés
 - Átmeneti fémek
 - Vezetési elektronok vezetőkben és félvezetőkben
 - Kristályhibák
 - Molekula gerjesztett állapotok (optikailag detektált mágneses rezonancia)
 - Kristálytér egykritályokban
 - Rekombinációk alacsony hőmérsékleten
-
-

ESR alkalmazások - Anyagtudomány

- Polimerek fotodegradációja
 - Polimer folyamatok
 - Gyémánt hibák
 - Lézer alapanyagok
 - Szerves vezetők
 - Szennyezések és kristályhibák hatása félvezetőkben
 - Új típusú mágneses anyagok tulajdonságai
 - Magas kritikus hőmérsékletű szupravezetők
 - Fullerének és nanocsövek
 - Szabadgyökök szerepe a korrózióban
-
-

ESR alkalmazások – Ionizáló sugárzás

- Dozimetria (alanin besugárzás)
 - Besugárzott élelmiszerek ellenőrzése
 - ESR kormeghatározás
 - Sugárzás által generált szabadgyökök
 - Besugárzás hatásának vizsgálat
-
-

ESR alkalmazások – Biológia és Orvostudomány

- Spinjelölés és spinszonda technika
- Spincsapdázás
- Biomolekulák dinamikája (saturation transfer)
- Szabadgyökök élő szövetekben és nedvekben
- Antioxidánsok
- Oximetria
- Enzim reakciók
- Fotszintézis
- Fém kötőhelyek vizsgálata
- Gyökgenerálás fotokémiai és radiológiai módon
- Oxigén centrált gyökök
- NO biológiai rendszerekben

ESR a spektroszkópiák között

Frecuencia (Hz)	Radiación	Energía (eV)	Longitud de onda (m)	Proceso físico	ESPECTROSCOPIA ASOCIADA
10^{21}	Rayos γ	10^6	10^{-12}	Transiciones nucleares	Mössbauer
10^{18}	Rayos x	10^3	10^{-9} 1nm	Ionización e ⁻ internos	Absorción y fluorescencia R-X
	Ultravioleta		1 Å	Ionización e ⁻ de valencia	Fotoemisión
10^{15}	Visible	1	10^{-6} 1µm	Transiciones electrónicas	Atómica, electrónica
	Infrarrojo			Vibraciones moleculares	I.R., Raman
10^{12}		10^{-3}	10^{-3} 1mm	Rotaciones moleculares	de Rotación
	Microondas				
10^9	FM	10^{-6}	1 metro	Zeeman electrónico	EPR
	Radio				
10^6	AM	10^{-9}	10^3 1Km	Zeeman nuclear	RMN

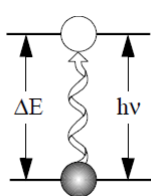
ESR spektrométerek típusai

Különböző sávú ESR-ek frekvenciái és rezonanciái terei
Lehetnek folytonos- (CW) vagy impulzusüzeműek

Sáv	Frekvencia (GHz)	Rezonancia tér g= 2 (Gauss)	λ /cm
L	1.1	400	27.3
S	3.0	1100	9.3
X	9.5	3400	3.2
K	25	8200	1.5
Q	35	12500	0.86
V	50	18000	0.60
W	95	34000	0.32

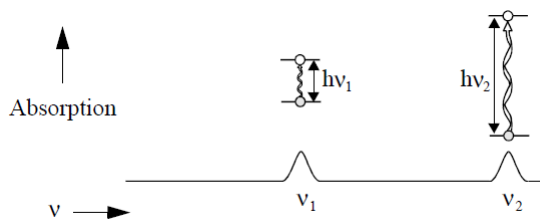
ESR spektroszkópia alapjai

A Planck törvénynek megfelelően az adszorpció feltétele:



$$\Delta E = h\nu$$

A spektrum :



ESR spektroszkópia alapjai

A kvantummechanikából megkaphatjuk az ESR alapegyenletét:

$$E = g \mu_B B_0 M_S = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B_0$$

és

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0.$$

Ahol $g=2.0023$ szabad elektron esetén.

μ_B Bohr magneton.

$M_S = \pm 1/2$

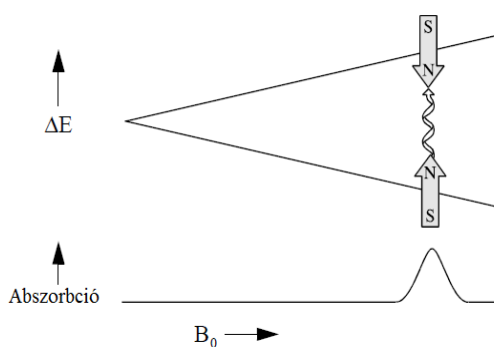
B_0 a külső mágneses tér

- A két spinállapot energiája külső mágneses tér nélkül azonos

- A spinállapotok energiájának különbsége a külső mágneses térrel lineárisan nő



ESR spektroszkópia alapjai



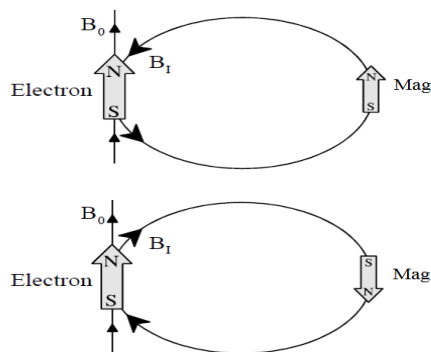
Alternatív lehetőség, hogy a frekvencia változtatása helyett a mágneses teret változtatjuk.

Technikai szempontból ez a megoldás számos előnyt kínál, ezért az ESR spektrométerek ezt a technikát használják.



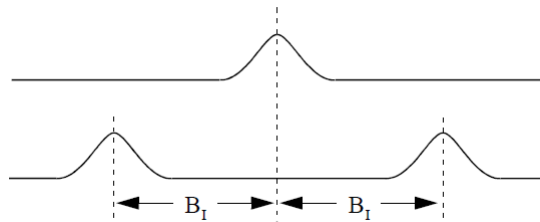
Hiperfinom kölcsönhatás

Az elektronspin ami számunkra a spektrumot szolgáltatja nagyon érzékeny a környezetére. A molekula vagy a komplex gyakran tartalmaz mágneses momentumot melynek lokális terét érzi az elektron. A mag és az elektron közötti kölcsönhatást nevezik hiperfinom kölcsönhatásnak.



Hiperfinom kölcsönhatás

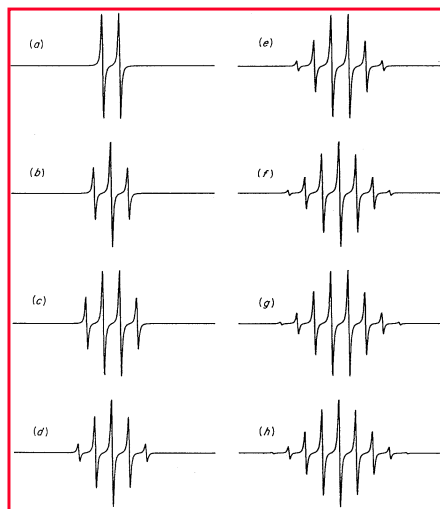
$\frac{1}{2}$ spinű mag esetén, mint például a hidrogén a lokális B_1 felhasítja az eredetileg egy jelet. Ha további mag van mindkét jelet tovább hasítja. N $\frac{1}{2}$ spin esetén a vonalak száma 2^N . A magok spinje $1/2$ -nél nagyobb is lehet. A felhasadás számát a $(2I+1)$ szabály segítségével határozhatjuk meg. Látható, hogy a spektrumok multiplikatív jellege miatt igen nagyszámú vonal jelentkezhethet.



Hiperfinom kölcsönhatás

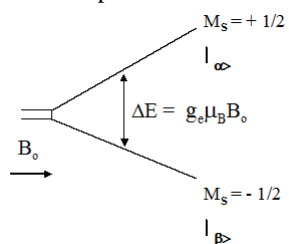
N ^o magok (n)	N ^o vonalak (2n+1)	Intenzitások
0	1	1
1	2	1 1
2	3	1 2 1
3	4	1 3 3 1
4	5	1 4 6 4 1
5	6	1 5 10 10 5 1
6	7	1 6 15 20 15 6 1

Ekvivalens ½ spineket tartalmazó rendszerek spektrumai



Telítés jelensége

Az energianívok populációját termikus egyensúlyban a Boltzmann eloszlás határozza meg. Elektronspin esetén



$$\begin{aligned} \text{a } T = 300 \text{ K és } B_0 \approx 1 \text{ T} &\Rightarrow f \approx 0.996 \\ T = 1 \text{ K és } B_0 \approx 1 \text{ T} &\Rightarrow f \approx 0.35 \end{aligned}$$

$$f = n_1/n_2 = \exp \{-(\Delta E/kT)\} < 1$$

Ha nagy mikrohullámú teljesítményt alkalmazunk ezt a termikus egyensúlyt felboríthatjuk. Ezt a jelenséget nevezzük telítésnek. A telítés mértéke függ az anyagtól és hőmérséklettől. Az ESR mérések esetén a telítés általában kerülendő, mert egyrészt a jelalak torzulásához vezet, másrészt szélsőséges esetben az ESR jel detektálását is lehetetlenné teheti. Ugyanakkor relaxációs mérések (az egyensúlyi állapot visszailleségének sebessége) és az ENDOR mérések alapját képezi.

A g tenzor

Korábbiakban mindig feltételeztük, hogy a paramágneses molekula mágneses térrel való kölcsönhatása nem irányfüggő. Ez többnyire nem teljesül, azonban ha a molekula forgása kellően gyors, a forgás az anizotrópiát kiátlagolja és az izotrop modell alkalmazható. Azonban számos esetben pl. egykristályoknál, polikristályos anyagoknál, lefagyasztott oldatoknál ez a kép nem alkalmazható.

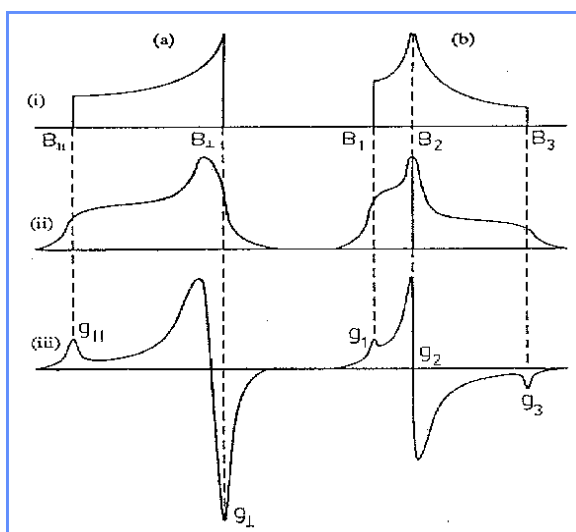
$$H_{SH} = \mu_B (\mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S})$$

Spin-Hamilton

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

Polikristályos minták

(a) axiális szimmetria (b) rombos szimmetria

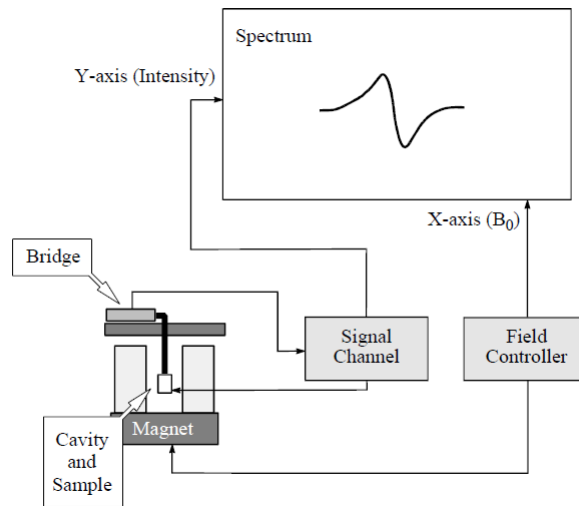


(i) abszorpciós jel végtelenül keskeny jelszélességnél

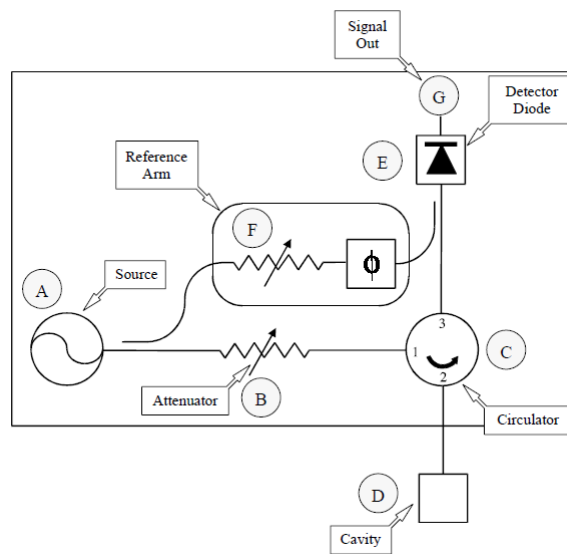
(ii) abszorpciós jel véges jelszélességnél

(iii) derivált jelalak

ESR spektrométer felépítése

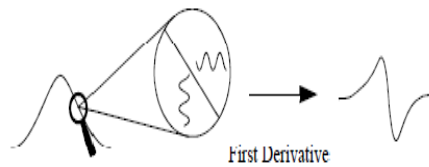


Mikrohullámú híd



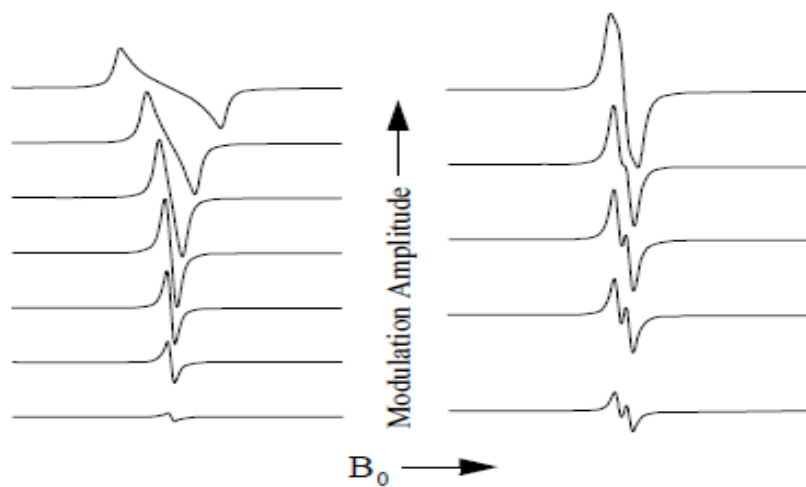
Modulációs technika

A modulációs technika egy fázisérzékeny detektálási módszer. A következőképpen működik. A lineáris mágneses tér sweep-et szinuszosan moduláljuk. Amennyiben a tér modulációja keresztül halad egy ESR jelen a visszaverődő mikrohullám amplitúdó modulált lesz, megtartva az eredeti frekvenciáját. Az olyan ESR jel amely lineáris a modulációs amplitúdó szélessége alatt, egy olyan szinuszhullámmá konvertálódik ahol az amplitúdó arányos a jel meredekségével.



A módszer előnye, hogy érzéketlen az elektronika egyenáramú driftjére, továbbá hatékonyan kiszűri a külső elektronikus zajokat.

A modulációs amplitúdó hatása



ENDOR spektroszkópia

Az ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) spektroszkópia azon alapul, hogy mikrohullámmal a mintát részlegesen telítjük. Kiválasztunk egy ESR átmenetet és ott a mágneses teret rögzítjük. Majd rádiófrekvenciát sweep-elünk és megkeressük az NMR átmeneteket. Ha rezonáló mag valamilyen (többnyire hiperfinom) csatolással csatol az elektronspinnel, akkor az ESR intenzitás megváltozik. Lényegében egyfajta ESR-rel detektált NMR.

A módszer előnyei:

- Kombinálja az ESR nagy érzékenységét NMR nagy felbontásával
- A spektrum ESR-nél lényegesen egyszerűbb szerkezete segíti a bonyolult spektrumok megértését
- Második RF alkalmazásával a csatolások relatív előjele is meghatározható

Hátrányai:

- Technikai kivitele bonyolultabb az ESR-nél
- Az anyagok egy része csak alacsony hőmérsékleten telíthető

ENDOR spektroszkópia alapjai

Elsőrendű perturbációszámításból az alábbi energia sajátértékeket kapjuk ha az ESR és NMR átmeneteket egyaránt figyelembe vesszük:

$$E_{M_S, M_I} = g\mu_B B_0 M_I + h a M_S M_I$$

Ahol M_S és M_I az elektron és a magok mágneses spinkvantumszámjai. "a" a hiperfinom csatolási állandó MHz-ben.

Bevezetve az alábbi helyettesítéseket:

$$\nu_e = g\mu_B B_0 / h \text{ és } \nu_n = g_n \mu_N B_0 / h$$

A következő egyenletre jutunk:

$$E_{M_S, M_I} / h = \nu_e M_S - \nu_n M_I + a M_S M_I$$

ENDOR spektroszkópia alapjai

ESR átmenetek

Kiválasztási szabály
 $\Delta M_S = \pm 1, \quad \Delta M_I = 0$

rezonancia frekvencia
 $\nu_{\text{EPR}} = \nu_e \pm a / 2$

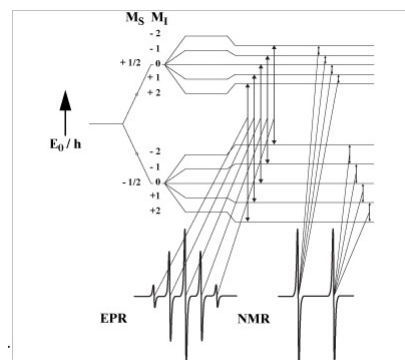
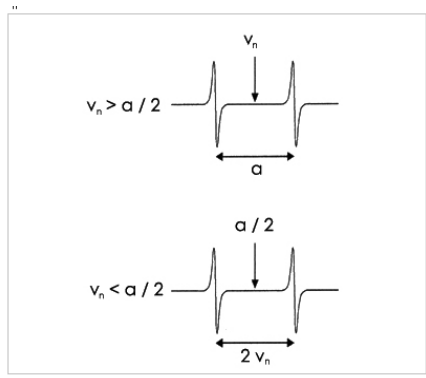
NMR átmenetek

Kiválasztási szabály
 $\Delta M_S = 0, \quad \Delta M_I = \pm 1$

rezonancia frekvencia
 $\nu_{\text{NMR}} = |\nu_n \pm a / 2|$

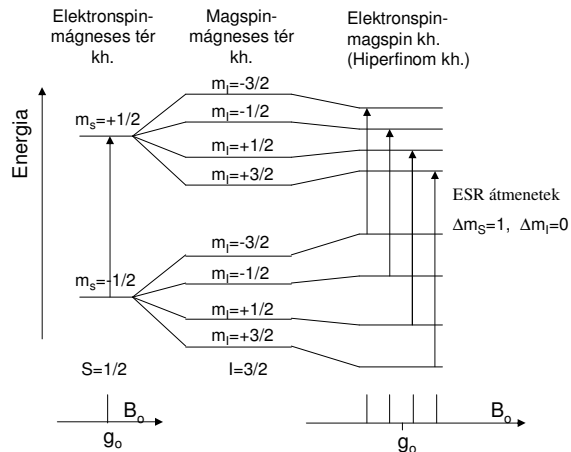


ENDOR spektrumok



Hiperfinom kölcsönhatás

A külső mágneses tér hatását az energia szintekre az alábbi ábra segítségével követhetjük egy $S=1/2$ és $I=3/2$ esetén. Az ábrázolt esetben az ellentétes előjelű elektron- és magspinek közötti hiperfinom kölcsönhatás energetikailag kedvezőbb, míg az azonos spinállások kedvezőtlenebbek. Ennek hatására az eredetileg egyetlen rezonancia jel négy vonalra hasad.



Gyakorlati példa

