

ESR SPEKTROSZKÓPIA

May Nóra, PhD · Természettudományi Kutatóközpont · may.nora@ttk.hu

CÉL

Az elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópia elméleti és gyakorlati alapjainak megismertetése vegyész, gyógyszerész vagy fizika doktori iskolában résztvevő hallgatókkal, különös tekintettel a paramágneses fémkomplexek vizsgálatára. Az egy féléves tárgy tartalmaz elméleti előadásokat, számolási gyakorlatot, valamint spektrum szimulációt is az „epr” és „2d_epr” programokkal, valamint egy laborlátogatást a BME-TTK ESR spektroszkópiai laboratóriumában (Budapest, Bertalan Lajos u. 9, 1111, BME „L” épület) ahol lehetőség lesz néhány ESR spektrum felvételére.

IDŐTARTAM

Előadás és gyakorlat: Heti 2 óra / 28 óra/szemeszter

Előadó: Dr. May Nóra V., PhD

Az órák tömbösítve kerülnek megtartásra (7 alkalom a félév során a hallgatókkal egyeztetett időpontokban.)

TÁRGY FELVÉTELÉNEK FELTÉTELE

MSc vegyész, gyógyszerész vagy fizikus végzettség. A számítógépes szimulációkhoz gépterem, vagy saját laptop szükséges.

KONZULTÁCIÓS LEHETŐSÉG

Személyesen a Természettudományi Kutatóközpontban (Budapest 1117 Magyar tudósok körútja 2, 1 em. D1.11), emailben: may.nora@ttk.hu, vagy online Zoom-on lehetséges, megbeszélte időpontban.

RÉSZLETES OKTATÁSI TERV

1. ÓRA

ESR SPEKTROSZKÓPIA ELMÉLETI ALAPJAI - ELŐADÁS

Az ESR spektroszkópia története, összehasonlítás a többi spektroszkópiával. ESR aktív anyagok. Elektron-Zeeman kölcsönhatás, különböző frekvencián működő spektrométerek. Az ESR abszorpció egy molekulára, majd makroszkopikus mintára, spinrelaxáció. Az ESR spektrométer felépítése, modulációs mérés technika. Az ESR spektrum finomszerkezete: hiperfinom kölcsönhatás (Fermi kontakt kölcsönhatás, dipól-dipól, spinpolarizáció). A vonalak száma és intenzitása (Pascal háromszög), kölcsönhatás erőssége McConnell egyenlet.

2. ÓRA

ESR SPEKTROSKÓPIA ELMÉLETI ALAPJAI – SZÁMOLÁSI GYAKORLAT

A megadott g érték és csatolási állandók alapján fel kell rajzolni gyök spektrumokat. Meg kell rajzolni a gyök spektrumot különböző proton és nitrogénszám mellett a csatolási állandók ismeretében. Kiadott gyök spektrumokra meg kell adni a g értéket, és meghatározni a gyök elektronnal kölcsönható proton vagy nitrogén magok számát és a csatolási állandóit.

3. ÓRA

PARAMÁGNESES FÉMKOMPLEXEK SPEKTRUMA OLDATBAN -ELŐADÁS

A paramágnesesség feltételei átmeneti fémionok esetén. Paramágneses fémionok elektronszerkezete, kis és nagy spinszám. A spektrumok alakja oldatban, izotróp ESR spektrumok. A vonalszélességek leírási módjai. Oldategyensúlyok, lépcsőzetes deprotonálódással képződő komplexek, spektrumfelbontás oldatban, szobahőmérsékleten. A pH-függő ESR spektrumsorozatok és a „két-dimenziós” spektrumértékeléssel nyerhető ESR paraméterek és képződési állandók. Hőmérséklet- és időfüggő ESR spektrumok.

4. ÓRA

IZOTRÓP ESR SPEKTRUMOK KIÉRTÉKELÉSE – SPEKTRUM SZIMULÁCIÓ

Cu(II), Mn(II), VO(IV), Co(II) komplexek spektrumainak felrajzolása megadott ESR paraméterek alapján. A DOSBox és „epr” programok installálása. Cu(II) komplexek oldatspektrumainak illesztése „epr” programmal. A g_0 , A_0 és nitrogén csatolási állandók meghatározása a kiadott spektrumokban. Egy összetett spektrum felbontása két komponens spektrumára.

5. ÓRA

PARAMÁGNESES FÉMKOMPLEXEK SPEKTRUMA MEGFAGYASZTOTT OLDATBAN - ELŐADÁS

A spektrumok alakja megfagyasztott oldatban és porokban, g - és A -tenzor irányfüggése. A fémkomplexek geometriája, d -szintek felhasadása különböző ligandumterekben. Az ESR spektrumok alakja Cu(II), VO(IV), Co(II), Fe(III), Ni(III), Ru(III) komplexekben.

6. ÓRA

ANIZOTRÓP ESR SPEKTRUMOK KIÉRTÉKELÉSE – SPEKTRUM SZIMULÁCIÓ

Kiadott anizotróp Cu(II) és VO(IV) spektrumok kezdeti paramétereinek leolvasása EPRTools programmal és a spektrumok illesztése „epr” programmal. Egy kétkomponensű spektrum felbontása két komponensre.

7. -10.ÓRA

ESR MÉRÉSI GYAKORLAT A BME-TTK ESR LABORATÓRIUMÁBAN

Egész napos (10-16 óra között) laborlátogatás Budapesten (Bertalan Lajos u. 9, 1111, BME „L” Épület). ESR műszer megismerése és néhány előre elkészített minta mérése. (A hallgatók saját mintát is készíthetnek, amennyiben saját kutatási témájukban vannak paramágneses komplexeik.) Egy pH-titrálás során vesszük fel a pH-függő spektrumsorozatot szobahőmérsékleten, valamint cseppfolyós nitrogént tartalmazó dewarban, alacsony hőmérsékleten 5-6 mérési pontban. Ha nincs saját minta, akkor a Cu(II) – GlyGly ekvimoláris

oldatának (5mM) pH-függő ESR spektrumait vesszük fel szobahőmérsékleten valamint cseppfolyós nitrogénben (77K).

11. ÓRA

PH-FÜGGŐ IZOTRÓP SPEKTRUMSOROZAT ÉRTÉKELÉSE – SPEKTRUM SZIMULÁCIÓ

A „2d_epr” program installálása. A laborlátogatás során felvett pH-függő oldat spektrumok értékelése. A mért spektrumokat az alapvonal korrekció után az „epr” programmal értékeljük és meghatározzuk a domináns komponensek paramétereit. Ezután összeállítjuk az input fájlt és a spektrum fájlt a „két-dimenziós” kiértékeléshez és a teljes spektrum sorozatot „2d_epr” programmal értékeljük és egyidejűleg illesztjük az összes komponens spektrumát és képződési állandóit.

12. ÓRA

PH-FÜGGŐ ANIZOTRÓP SPEKTRUMSOROZAT ÉRTÉKELÉSE – SPEKTRUM SZIMULÁCIÓ

A mérési gyakorlat során felvett anizotróp spektrumsorozatot pontonként értékeljük az „epr” programmal. Először illesztjük a domináns komponensek spektrumát, majd a több komponens tartalmazó spektrumokat illesztjük meg és meghatározzuk a komponensek arányát az egyes spektrumokban. Összehasonlítjuk a szobahőmérsékletű eloszlási görbét a megfagyasztott oldatban meghatározott komponens arányokkal.

13. ÓRA

IMPULZUS ESR MÉRÉSEK ELMÉLETI ALAPJAI - ELŐADÁS

Impulzus ESR technikák elméleti alapjai. Paramágneses fémkomplexekben a ligandum nitrogének vagy protonok csatolási állandóinak meghatározása Electronspin Echo Envelop Modulation (ESEEM), Electron-nuclear double resonance (ENDOR), Hyperfine sublevel correlation spectroscopy (HYSCORE) és electron-electron double resonance detected NMR (EDNMR) mérésekkel.

14. ÓRA

IMPULZUS ESR MÉRÉSEK ELMÉLETI ALAPJAI – SZÁMOLÁSI GYAKORLAT

Impulzus ESR mérési eredményeket bemutató irodalmak felhasználásával néhány pulzus ESR spektrum ENDOR, HYSCORE, EDNMR értelmezése, a ligandum magok csatolási állandóinak meghatározása.