

G. Stopa¹, G. Stopa², Z. Sojka²

Analiza izotropowego widma EPR $K_3[Cr(Cn)_5NO_3]$

WSTĘP

Spektroskopia EPR znalazła liczne zastosowania w fizyce, chemii i biologii jako czuła metoda badań własności substancji paramagnetycznych (monokryształów, półprzewodników, katalizatorów itp.). Widma rezonansu niosąca bogatą informację dotyczącą natury centrum paramagnetycznego, jego symetrii, oraz oddziaływania z otoczeniem, są jednak często na tyle skomplikowane, że ich analiza, oraz wyznaczenie parametrów, wymaga rekonstrukcji widma, która w przypadku widm izotropowych może być dokonana w dwojaki sposób:

- 1) prosta rekonstrukcja widma w postaci diagramu kreskowego,
- 2) symulacja widma przy zastosowaniu maszyny cyfrowej.

¹ Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

² Instytut Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Karasia 3, 30-060 Kraków.

W niniejszej pracy zastosowano obie te metody jako przykład interpretacji widma EPR kompleksu $K_3[Cr(CN)_5NO]$ dla celów dydaktycznych.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Związek kompleksowy $K_3[Cr(CN)_5NO]$ otrzymano według metody Griffitha [1]. Pomiaru widm EPR wodnego roztworu ($c=1 \times 10^{-3}$ mol/dm³) kompleksu dokonano w temperaturze pokojowej, w prostopadłościennym kuwecie o grubości 0,3 mm. Symulację widma przeprowadzono używając mikrokomputera ZX Spectrum na podstawie opracowanego wcześniej programu [2].

WYNIKI I DYSKUSJA

W doświadczalnym widmie EPR kompleksu $K_3[Cr(CN)_5NO]$ (rys. 2.2) widoczne są: intensywny tryplet powstający wskutek oddziaływania niesparowanego elektronu z jądrem ^{14}N ($I=1$, 99.6%) grupy nitrozylowej, mniej intensywne tryplety związane z oddziaływaniem z jądrami chromu ^{53}Cr ($I=3/2$, 9.55%) i ^{14}N oraz dwie linie pochodzące od ^{13}C ($I=1/2$, 1.11%) i ^{14}N . Widmo to może być interpretowane na podstawie następującego hamiltonianu spinowego

(1)

Ze względu na różną zawartość naturalną izotopów o niezerowym spinie, wchodzących w skład kompleksu, otrzymane widmo

doświadczalne jest w rzeczywistości złożeniem widm pochodzących od różnych izomerów spinowych, które zebrano w tabeli I. Zamieszczono tam również względny udział P, każdej ze struktur, w otrzymanym widmie obliczony na podstawie wzoru (2)

$$P_j = \prod_i^N C_{k_{ij}}^{n_i} (a_i)^{k_{ij}} (1-a_i)^{n_i - k_{ij}} \quad (2)$$

- gdzie n_i - liczba równocennych jąder i w danej grupie
 k_i - liczba poszczególnych jąder i w strukturze j o spinie $I \neq 0$ w danej grupie
 a_i - naturalna zawartość danego izotopu i
 N - liczba grup równocennych jąder

Tabela I

Rodzaj i udział izomerów spinowych wchodzących w skład naturalnego preparatu $K_2[Cr(CN)_5NO]$

Lp.	Izomer	P
1	$[^{52}CrNO(^{12}CN)_5]^{3-}$	0.856
2	$[^{53}CrNO(^{12}CN)_5]^{3-}$	0.089
3	$[^{52}CrNO(^{13}CN)(^{12}CN)_4]^{3-}$	0.0476
4	$[^{53}CrNO(^{13}CN)(^{12}CN)_4]^{3-}$	5.0×10^{-3}
5	$[^{52}CrNO(^{13}CN)_2(^{12}CN)_3]^{3-}$	1.06×10^{-3}
6	$[^{53}CrNO(^{13}CN)_2(^{12}CN)_3]^{3-}$	1.11×10^{-4}
7	$[^{52}CrNO(^{13}CN)_3(^{12}CN)_2]^{3-}$	1.18×10^{-5}
8	$[^{53}CrNO(^{13}CN)_3(^{12}CN)_2]^{3-}$	1.24×10^{-6}
9	$[^{52}CrNO(^{13}CN)_4(^{12}CN)]^{3-}$	6.5×10^{-8}
10	$[^{53}CrNO(^{13}CN)_4(^{12}CN)]^{3-}$	1.0×10^{-9}
11	$[^{52}CrNO(^{13}CN)_5]^{3-}$	1.46×10^{-10}
12	$[^{53}CrNO(^{13}CN)_5]^{3-}$	1.53×10^{-11}

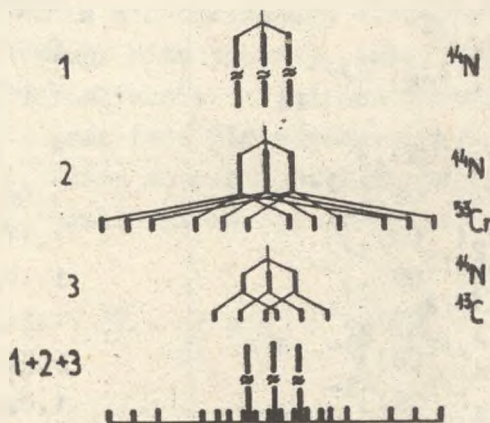
W tabeli uwzględniono tylko naturalną zaw. każdego izotopu pow. 1%

Jak wynika z danych w tabeli I, udział struktur 4-12 jest na tyle mały, że ich obecność w widmie końcowym (doświadczalnym) nie ujawnia się. W związku z tym przy analizie wzięto pod uwagę jedynie struktury 1-3. Na rysunku 1 przedstawiono rekonstrukcję (metodą diagramu kreskowego) widma EPR, jako złożenia 3 widm cząstkowych odpowiadających powyższym strukturom. Położenie H_j oraz intensywność J_j każdej linii w diagramie określono odpowiednio za pomocą wzorów (3) i (4).

$$H_j = H_0 + \sum_{i=1}^N a_{ji} M_I^i \quad (3)$$

$$J_j = \frac{P_j}{\prod_i (2I_i + 1)} \quad (4)$$

gdzie N - liczba jąder o spinie I_j biorących udział w rozszczepieniu poszczególnych linii.



Rys. 1. Rekonstrukcja widma (diagramy kreskowe izomerów 1-3

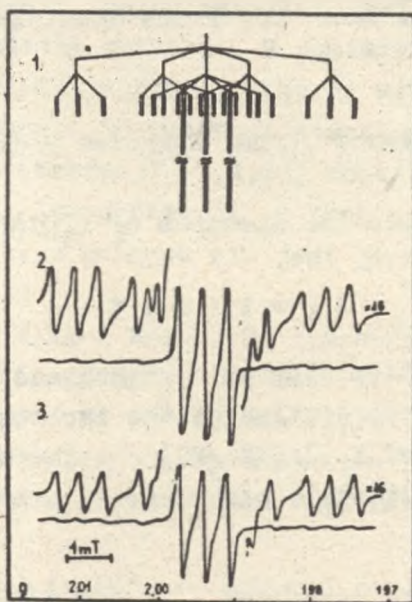
Określone w powyższy sposób parametry hamiltonianu spinowego widma EPR oraz względne udziały poszczególnych widm cząstkowych w widmie doświadczalnym (zebrane w tabeli II) zostały użyte do symulacji komputerowej widma EPR kompleksu $K_3[Cr(CN)_5NO]$ (rys. 2).

Tabela II

Parametry hamiltonianu spinowego użyte do symulacji

Lp.	P_i^*	$a(^{53}Cr)$	$a(^{14}N)$	$a(^{13}C)$	ΔH_{pp}^{**}
		[mT]			
1	0.862	-	0.52	-	0.127
2	0.090	1.85	0.52	-	0.127
3	0.048	-	0.52	1.277	0.127

$g = 1.994$
 $* P_i = P_i / \sum_1^3 P$ $** 0.95$ udziału f, Lorentza i 0.05 f, Gaussa



Rys. 2. Widmo EPR roztworu $K_3[Cr(CN)_5NO]$

1) diagram kreskowy, 2) widmo doświadczalne, 3) widmo symulowane

PODSUMOWANIE

Przedstawione w powyższej pracy metody prostej interpretacji stosunkowo złożonych izotropowych widm EPR umożliwiają pełne rozszyfrowanie oraz wyznaczenie parametrów widma kompleksu $K_3[Cr(CN)_5NO]$. Jednocześnie ze względu na łatwą preparatykę oraz prostą interpretację złożonego widma EPR układ ten może być użyty do celów dydaktycznych związanych z zapoznaniem studentów z podstawami spektroskopii EPR (rejestracja i interpretacja widm).

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.P. Griffith, J. Lewis, G.W. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 872.
- [2] G. Stopa, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chemiczne (w druku).

Grażyna Stopa, Grzegorz Stopa, Zbigniew Sojka

Analysis of Isotropic ESR Spectrum of $K_3[Cr(CN)_5NO]$

A b s t r a c t

Two methods: stick diagram approach and microcomputer simulation for interpretation of the isotropic ESR spectrum of water solution of $K_3[Cr(CN)_5NO]$ complex were described in terms of possible didactic purposes.