

Inhalts-Übersicht

1. Allgemeines / Einleitung
2. Theoretische Grundlagen
 - a. Relevante Wechselwirkungen
 - b. Spin-Hamilton Operator
 - c. Erwartungswerte bei MW Einstrahlung
3. Continuous-wave EPR Spektroskopie
 - a. Organische Radikale in Lösung
 - b. Organische Radikale im Festkörper
 - c. Übergangsmetallkomplexe im Festkörper
4. Fourier-Transform EPR
 - a. Lichtinduzierte Radikalpaar-Reaktionen in Lösung
5. Puls-EPR in Festkörpern
 - a. Relaxationszeiten
 - b. Hyperfein-Spektroskopie
 - i. ENDOR
 - ii. ESEEM
 - c. Dipolare Spektroskopie
 - i. PELDOR
 - ii. DQEPR
 - iii. Lichtinduzierte Radikalpaare im Festkörper
6. Dynamische Kernpolarisation
 - a. Overhauser DNP in Flüssigkeiten
 - b. Solid State DNP

Literatur-Angaben

• General

- Lund et al. Principles and Applications of ESR Spectroscopy Springer 2011
- Wertz & Bolton ESR: Elementary Theory and Practical Applications 1972
- Weil & Bolton EPR: Elementary Theory and Practical Applications 2007
- Carrington & McLachlan: Introduction to MR Halper 1970
- Gunnar Jeschke Vorlesungsskript Universität Mainz

• Theorie

- Schweiger, Jeschke Principles of pulse electron paramagnetic resonance Oxford Press 2001
- Slichter Principles of Magnetic Resonance Springer 1980
- Poole & Farach Theorie of Magnetic Resonance Wiley 1987
- Levitt Spin Dynamics Wiley 2001

• Organic Radicals

- Gersen, Huber ESR Spectroscopy of Organic Radicals 2003

• Transition Metals

- Abragam & Bleaney EPR of Transition Ions Oxford 1970
- Pilbrow Transition Ion EPR Clarendon 1991

• Applications in Chemistry and Biology

- Drescher & Jeschke EPR Spectroscopy Applications in Chemistry and Biology Springer 2012
- Misra: Multifrequency EPR: Theory and Applications Wiley 2010

Erstes EPR Experiment 1945 in Kazan, SU
 durch Yevgeny Zavoisky
 2 Jahre vor der Entdeckung der NMR



Yevgeny Zavoisky
 (1907-1976)



Erstes "klassisches" EPR Experiment
 1945 in Kazan

Proben: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
 polykristallin
 paramagnetische
 Salze ($S \neq 0$)

magnetisches Moment $\vec{\mu}_S = \frac{h}{2\pi} \gamma_S \vec{S}$

γ_S : Gyromagnetisches Verhältnis = $g_e \cdot \beta_e / \hbar$

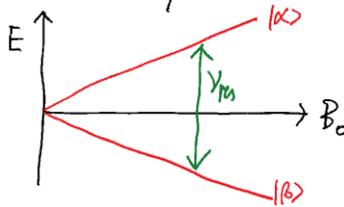
g_e : elektronenspin g-Faktor = 2.002322 für freie e^-

$\beta_e = \text{Bohr-Magneton} = \frac{e\hbar}{2mc} = -9.274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

2 Eigenzustände für $S=1/2$: $m_s = +1/2$ (α) $m_s = -1/2$ (β)

Wechselwirkungsenergie im Magnetfeld: $E = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_0$
 (Zeeman-Effekt)

$E_{m_s} = g_e \cdot \beta_e \cdot m_s \cdot B_0$



$h \cdot \nu_{res} = \Delta E = g_e \beta_e B_0$

$\nu_{res} = \nu_{Larmor} = \frac{g_e \beta_e}{h} \cdot B_0$ Resonanz-Bedingung

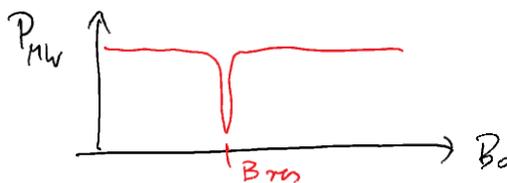
Vergleich mit NMR
 $8 \pi \left[\frac{\text{rad}}{56} \right]$
 1H 26753
 ^{13}C 6728
 viel kleiner!

2 Möglichkeiten experimentell die Resonanz-Bedingung zu erfüllen:

a) $B_0 = \text{konst.} \rightarrow$ variiere ν_{MW}



b) $\nu_{MW} = \text{konst.} \rightarrow$ variiere B_0



das wird üblicherweise bei cu -EPR gemessen
 $B_{res} = \frac{h \cdot \nu_{MW}}{\beta_e}$ Bestimmung von g_e
 Molekülspezifisch

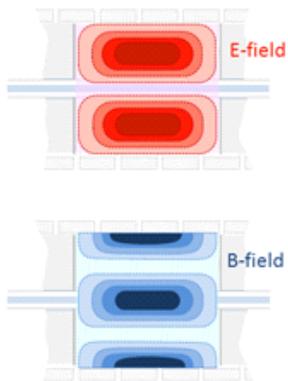
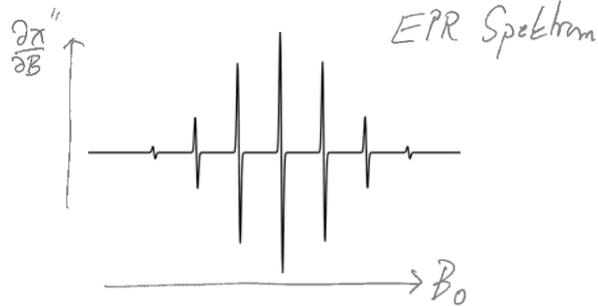
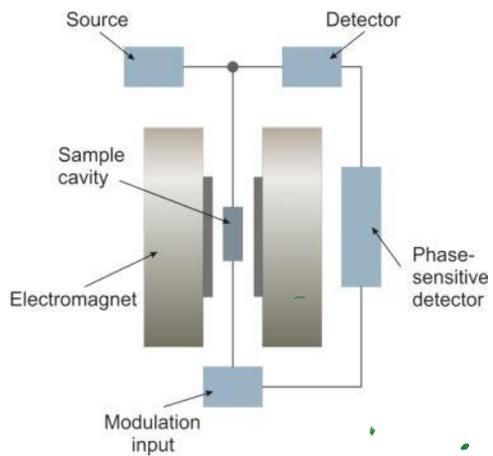
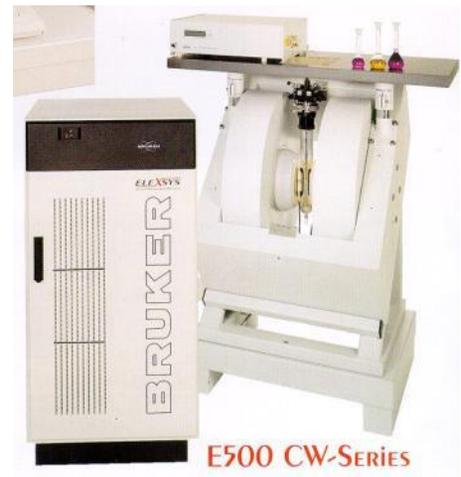
Experimenteller Setup

Typischerweise wird als
Anregungsfrequenz 9 GHz
verwendet
→ Magnetfeld von 0.3 T

Probenvolumen ~ 30 μ l
Temperatur:
3-100 K Metalle
10-400 K organische Radikale

Empfindlichkeit:
 10^{10} Spins

Messdauer: 1 min- 24 h

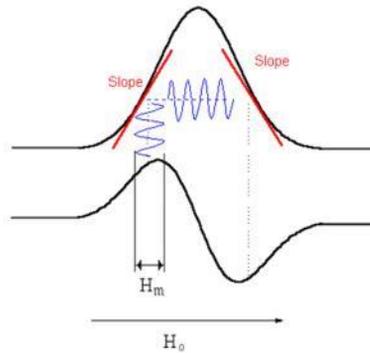


Sample cavity Mikrowellen-Resonator

Separation von oszillierendem E- und B- Feld

B-Feld wird für die Anregung von Spin-System benötigt B_1
Wird durch Resonator-Mode in der Amplitude verstärkt
Verstärkungsfaktor ist \sqrt{Q}
 Q = Quality Factor des Resonators
typischerweise 1000-10000 für cw-EPR

E-Feld der MW wird von der Probe separiert
Würde bei RT zur Erwärmung des Lösemittels führen



Feldmodulations-Technik

Die absorbierte MW ist nur ein Bruchteil der Anregungsleistung
Typischerweise Anregungsleistung im cw-Experiment ~ mW
Absorptionsleistung ~ nW
→ schwierig direkt zu detektieren

Effektmodulation:
Durch Überlagerung mit einem Modulationsfeld mit kleiner Amplitude (kleiner als EPR Linienbreite) und fester Frequenz (typischerweise 100 KHz) wird das EPR Signal mit dieser Frequenz moduliert
Phasenempfindliche Lock-In-Detektion auf dieser Frequenz erlaubt Diskriminierung von Hintergrund und verbessert Signal-zu-Rausch des Experimentes
Detektiert wird die Ableitung des Absorptions-Signals

Beispiel:

Magnetfeld $B_0 = 1 \text{ T}$ (mit Elektromagneten erzeugbar)

Resonanzfrequenz für S-Spin: $\omega_L = 1.761 \cdot 10^{11} \text{ rad s}^{-1}$

$\hookrightarrow \nu_L = 280 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 28 \text{ GHz}$
(MW, mit Halbleiter-Oszillator erzeugbar)

Resonanzfrequenz für Proton-Kernspin

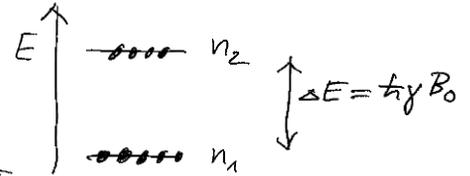
$\omega_L = 26753 \cdot 10^4 \text{ rad s}^{-1}$
 $\hookrightarrow \nu_L = 42 \text{ MHz}$ (Radiofrequenz, leicht mit Schwingkreis erzeugbar)

Besetzungszahlunterschiede der Zeeman-Niveaus:

Wichtig ist Besetzungszahlunterschied $P = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{1}{q} \quad \frac{n_2}{N} = \frac{e^{-\Delta E/kT}}{q} \quad q = 1 + e^{-\Delta E/kT}$$

Zustandsumme



$$P = \frac{1 - e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \quad \text{falls } \Delta E \ll kT \rightarrow e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\rightarrow P = \frac{\Delta n}{N} = \frac{\Delta E}{2kT} = \frac{\hbar \gamma B_0}{2kT}$$

$$B_0 = 1 \text{ T}, \quad T = 300 \text{ K}$$

$$\hookrightarrow P_S = 0.22 \%$$

für Elektronen-Spin

$$P_I = 3.3 \cdot 10^{-6} = 3.3 \text{ ppm}$$

für Proton-Spin