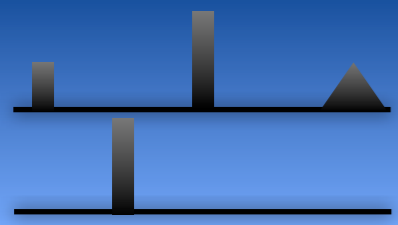
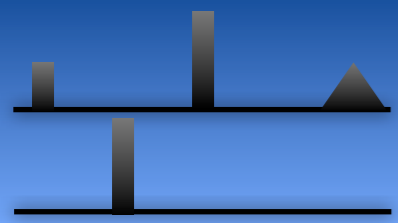


Double electron-electron resonance spin-echo modulation: Spectroscopic measurement of electron spin pair separations in orientationally disordered solids

Russell G. Larsen and David J. Singel
J. Chem. Phys. 98 (7), 1993



- Motivation
- Allgemeines
- Theoretische Grundlagen
- Experimentelle Methoden
- Zusammenfassung
- Neuerungen

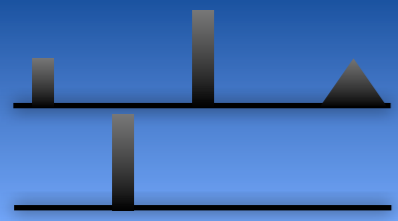


Double electron-electron resonance spin-echo modulation:

Spectroscopic measurement of electron spin pair

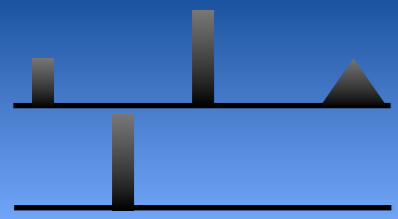
separations in ^{X-ray}orientationally disordered ^{NMR}solids ^{EPR}

Probleme	Züchten von Einkristallen	limitiert in der Größe	paramagnetische Verbindungen
μ	-	klein	groß
funkt. Zustand	x	✓	✓



Abstandsmessungen

- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- Problem: inhomogene Linienverbreiterung
- Ansatz: Separieren der Wechselwirkungen
- Lösung: DEER = PELDOR^[2] (PULSED ELECTRON DOUBLE RESONANCE)



Theoretischer Hintergrund

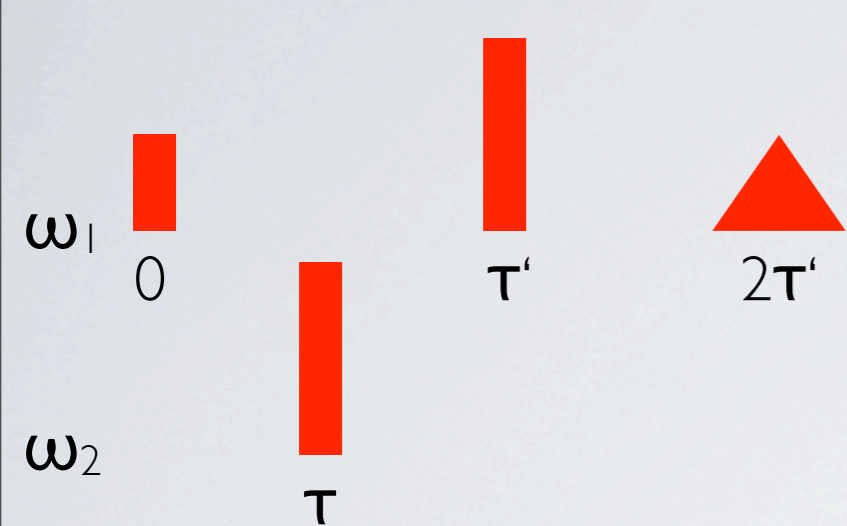


Abb. 1: Schematische Darstellung der DEER-Pulssequenz.^[1]

$$\mathcal{H} = (\Delta\omega_A S_z^A + \omega_{AB} S_z^A S_z^B) + S_z^A \omega_{AB} S_z^A S_z^B$$

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) = & (2\Delta\omega_B M_S^B \cos(\omega_{AB} M_S^B \tau)) \\ & + (\Delta\omega_A - \omega_{AB} M_S^B)(\tau' - \tau) \\ & + \left(\Delta\omega_A + \omega_{AB} M_S^B \right) (\tau') \end{aligned}$$

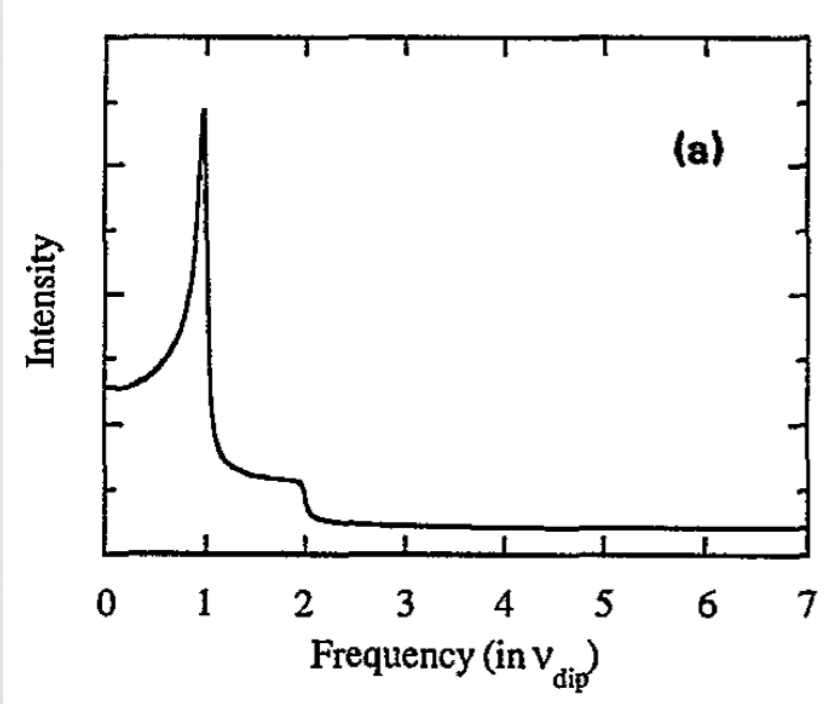
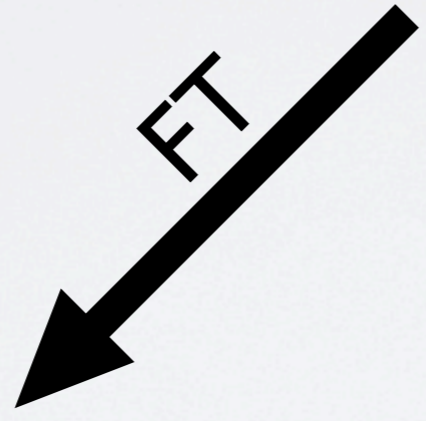
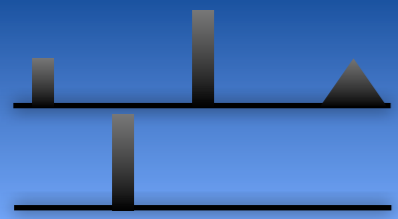


Abb. 2: Pake-Pattern.^[1]





Abstandsmessungen

$$\omega_{AB} = \omega_{dip} (3\cos^2\theta_{AB} - 1)$$

$$\omega_{dip} = \frac{|\mu_B|^2 g_A g_B}{\hbar} \frac{1}{r_{AB}^3}$$

Nitroxide Spin Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\alpha + \mathcal{H}_\beta + \mathcal{H}_{\alpha\beta}$$

$$\mathcal{H}_\alpha = |\mu_B| B_0 \cdot g_e \cdot S^\alpha + S^\alpha \cdot A \cdot I^\alpha$$

$$\mathcal{H}_\beta = |\mu_B| B_0 \cdot g_e \cdot S^\beta + S^\beta \cdot A \cdot I^\beta$$

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta} = S^\alpha \cdot D \cdot S^\beta$$

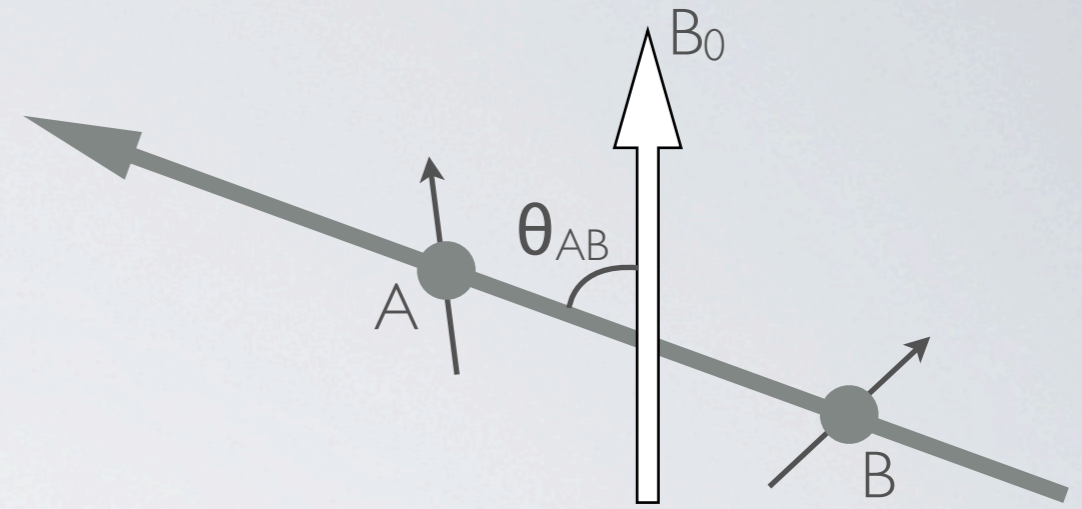


Abb. 3: Beziehung von Spins und ext. Feld.^[2]

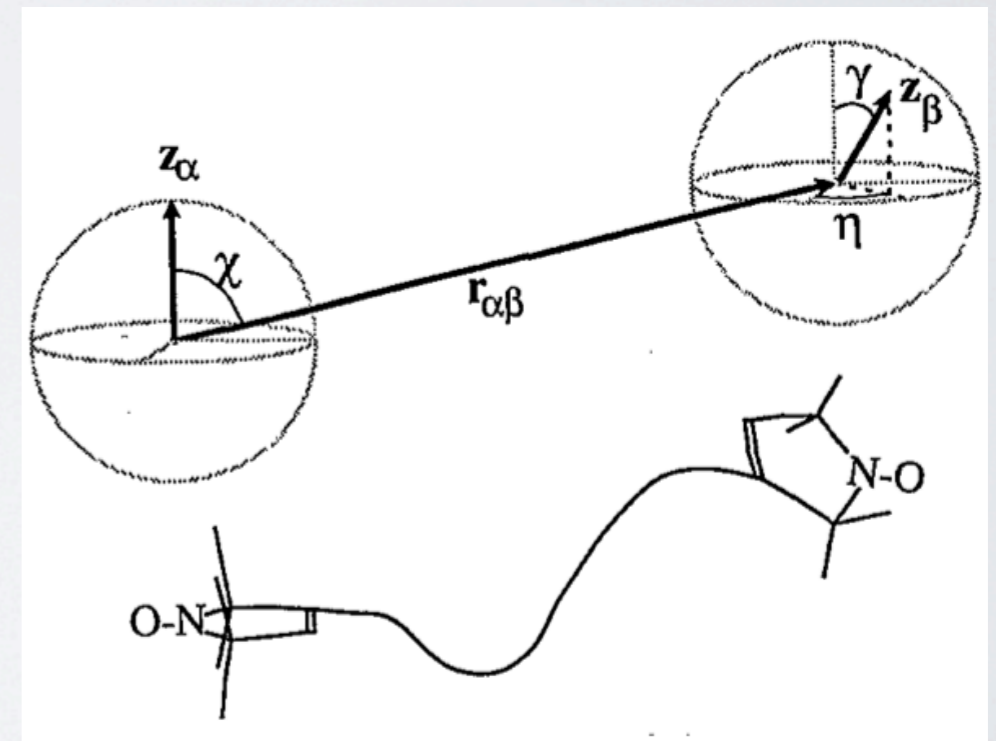
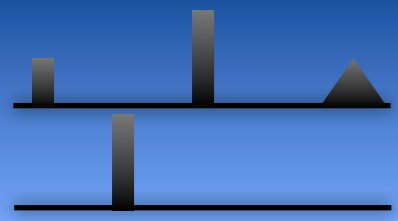


Abb. 4: Achsensystem des Biradikals.^[1]



Spektrale Selektivität

• $f_A(\Delta\omega)$ & $f_B(\Delta\omega)$

(1) ω_2 regt an, ω_1 aber nicht \rightarrow remote spins

(2) ω_1 regt an, ω_2 aber nicht \rightarrow unmoduliertes Signal

(3) ω_1 & ω_2 regen an \rightarrow moduliertes Signal

zu (1)

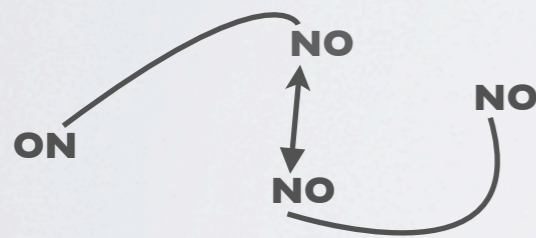


Abb. 5: remote spins: Interpaar-Effekte.^[1]

$$E(\tau) = E_p(\tau) \cdot E_r(\tau)$$

$$E(\tau) = E_p(\tau) \cdot e^{(-kCF_B\tau)}$$

zu (2) & (3)

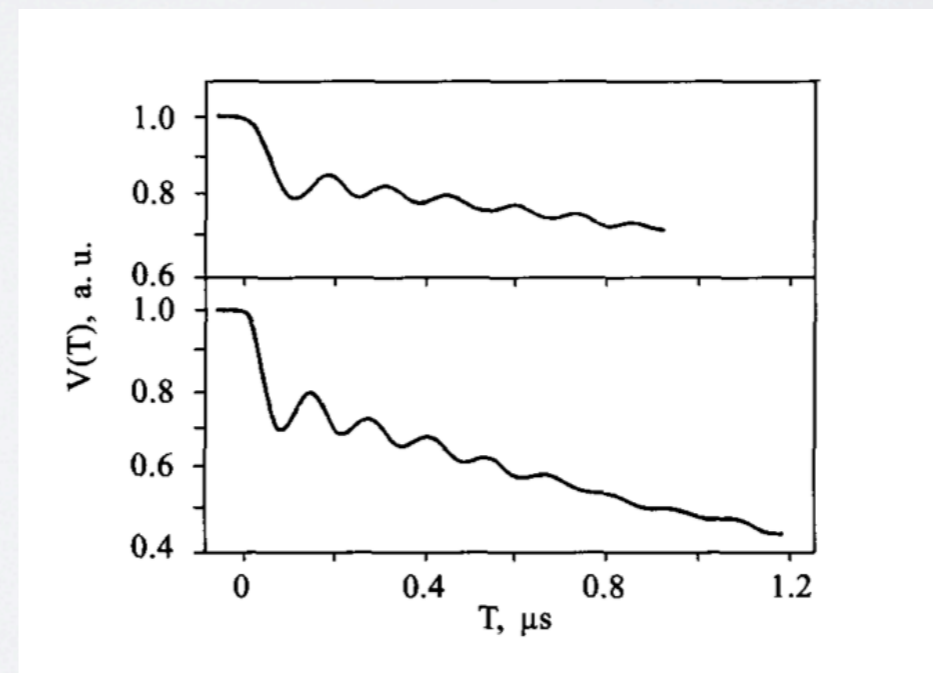
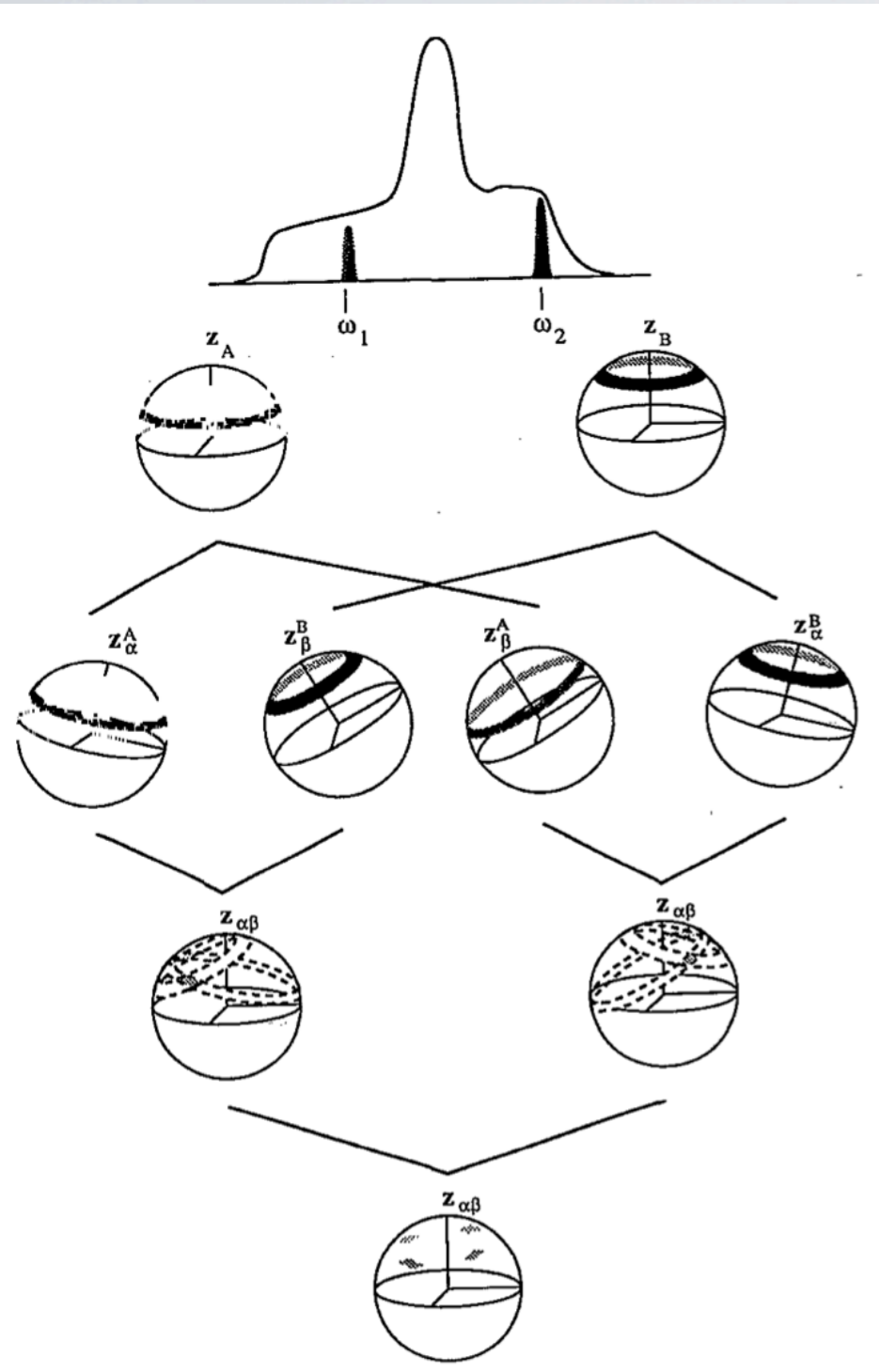
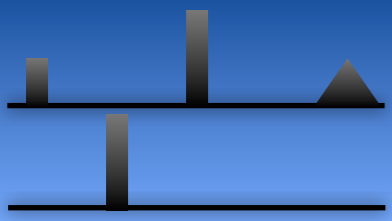
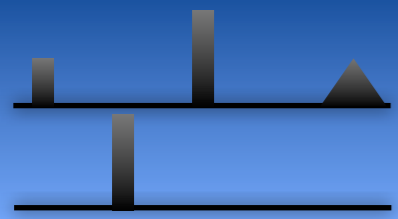


Abb. 6: PELDOR-Signal Abfall und Modulation.^[3]



- Selektive Anregung liefert verschiedene Sets an Orientierungen
- Subsets α & β in verschiedenen Orientierungen bzgl. Molekülrahmen
- gemeinsame Orientierungen an angeregten Spins \rightarrow Modulation des Signals

Abb. 7: Beziehung zwischen selektiver Anregung und Orientierungsanregung.^[1]



Synthese

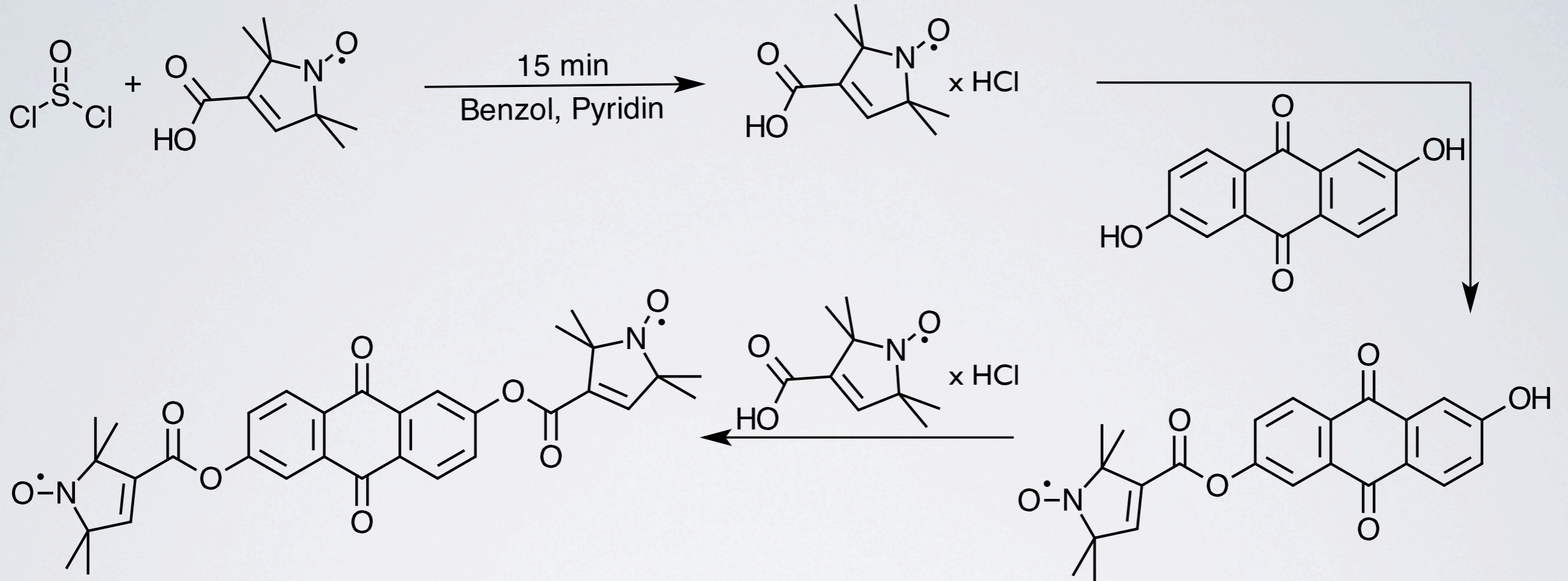
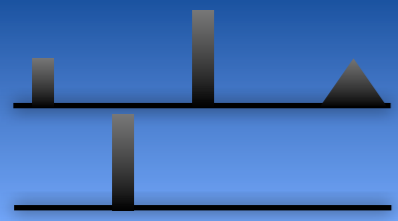
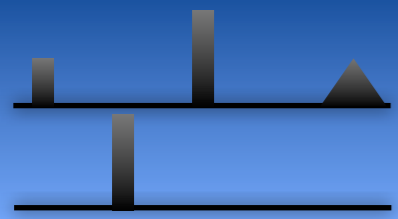


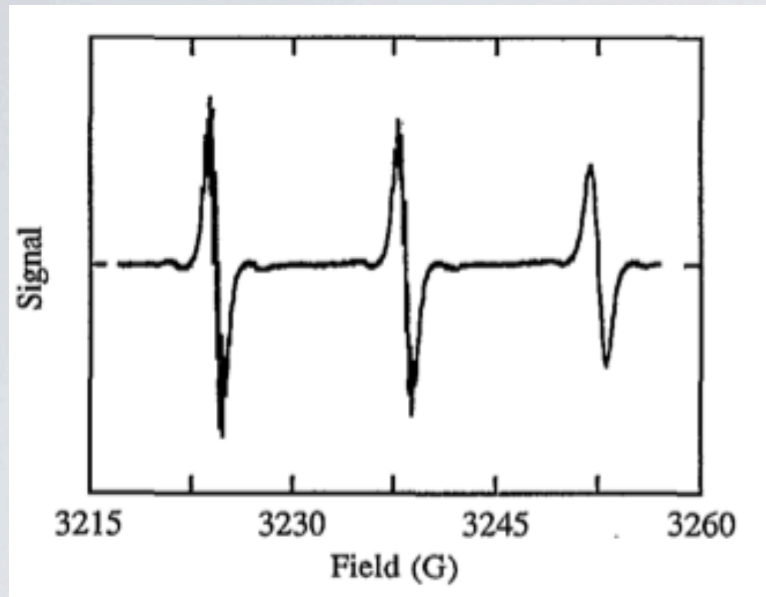
Abb. 8: Synthese des Biradikals.^[1]



- cw-EPR: rt & 100 K, Varian E109, 1 mm
- DEER: 80 K, ESEEM-Spektrometer + Polarad, 3 mm
- 25 envelopes (9,4-9,7 GHz und 10,7-11,0 GHz)
- Pulsdauer: 20-40 ns
- + Simulationen als Vergleich



Ergebnisse



- Triplett-Aufspaltung \rightarrow ^{14}N -Hf-Ww
- keine weiteren Aufspaltungen

Abb. 9: EPR-Spektrum des Biradikals.^[1]

- Modulationszyklen von $0,15 \mu\text{s}$
- Variierende Bedingungen
- dominanter Peak: $\sim 6,8 \text{ MHz}$
- Spin-Separation: $19,73 \text{ \AA}$

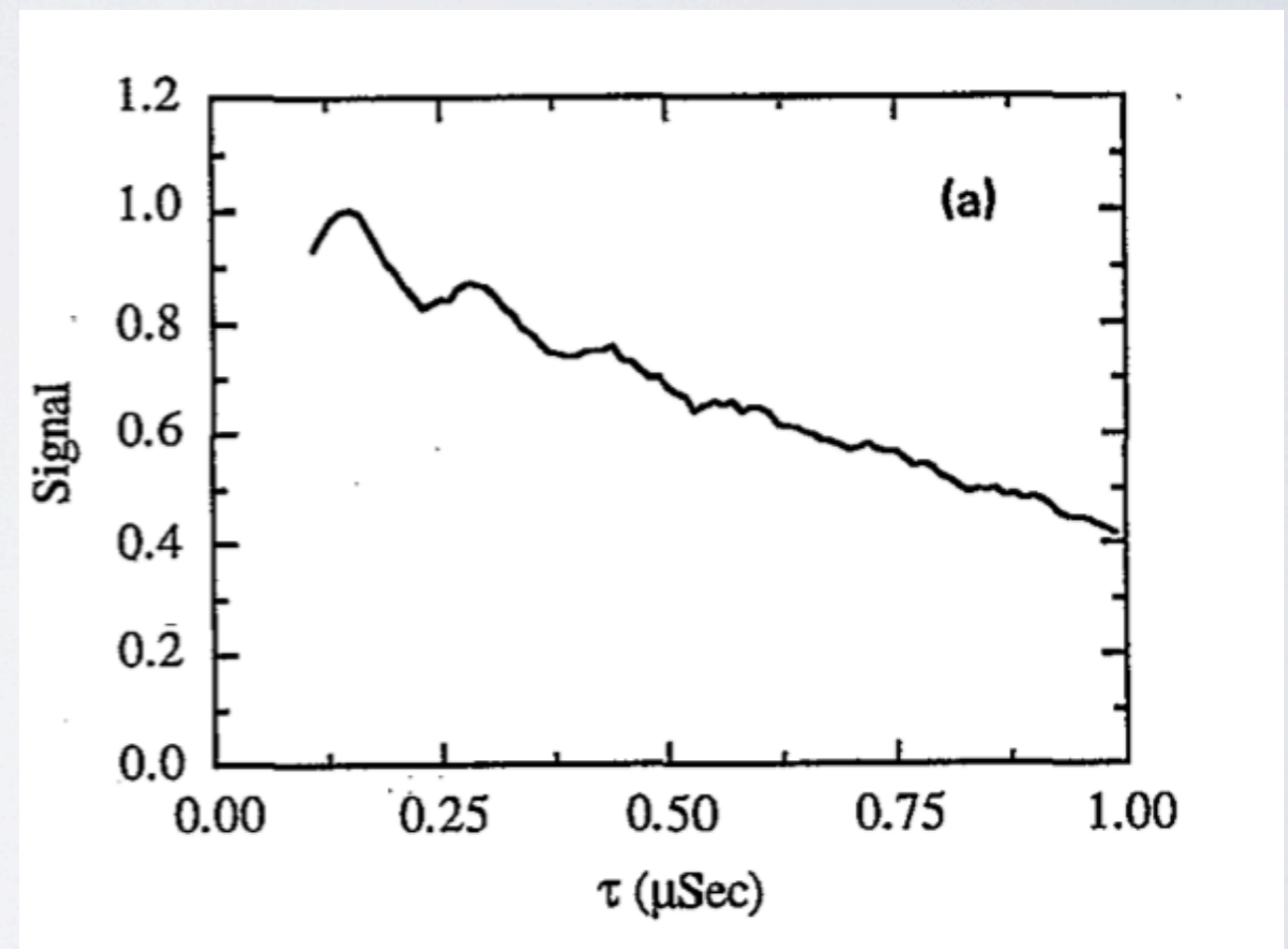
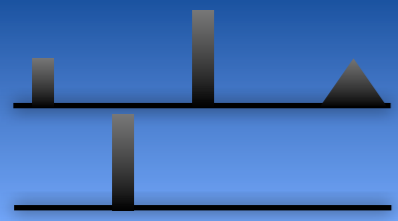


Abb. 10: a) DEER-Spektrum des Nitroxid-Biradikals.^[1]



Ergebnisse

- Steigung der Gerade \propto Konzentration
- $\sim 2,9$ mM (aber 4 mM eingesetzt)
- F_B falsch eingeschätzt?

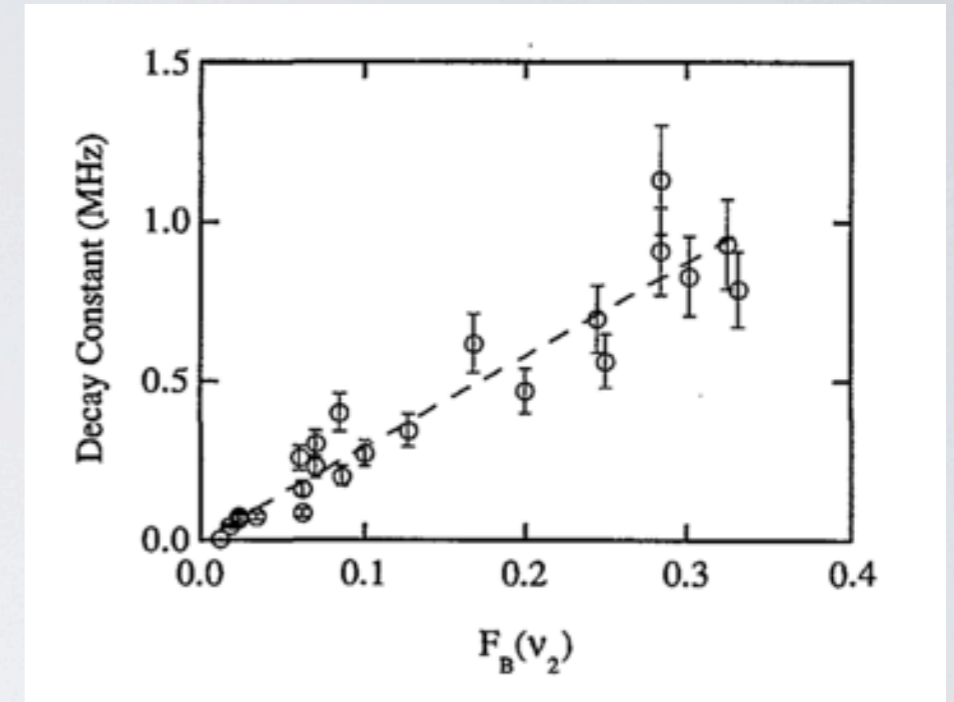


Abb. 11: Zerfallskonstante vs. F_B .^[1]

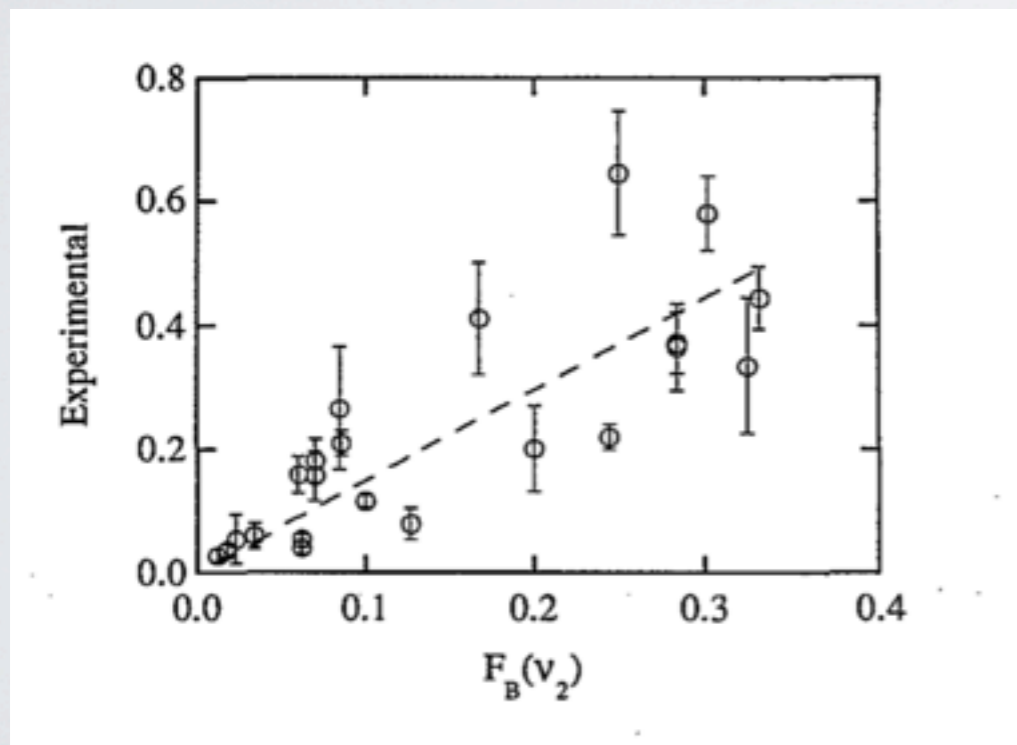
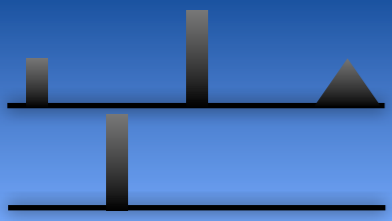
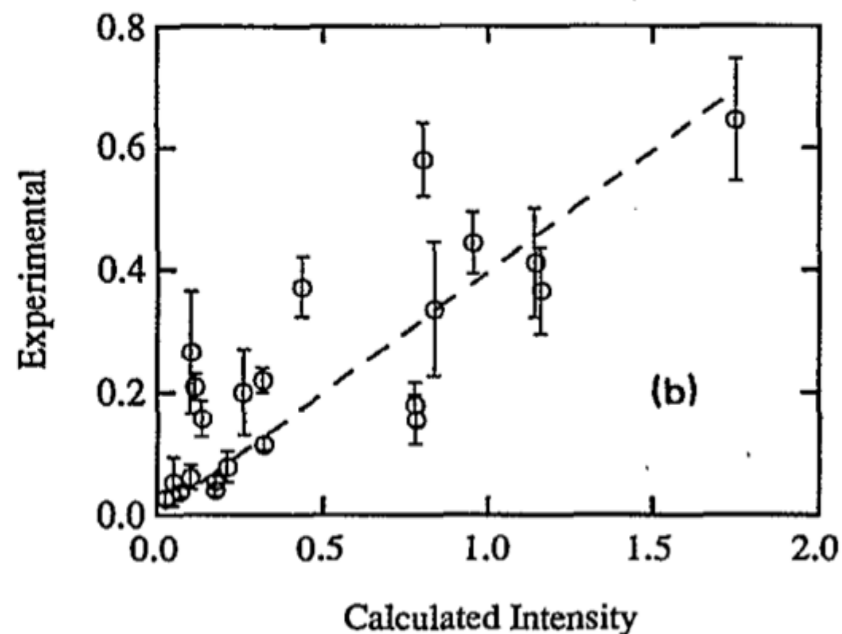
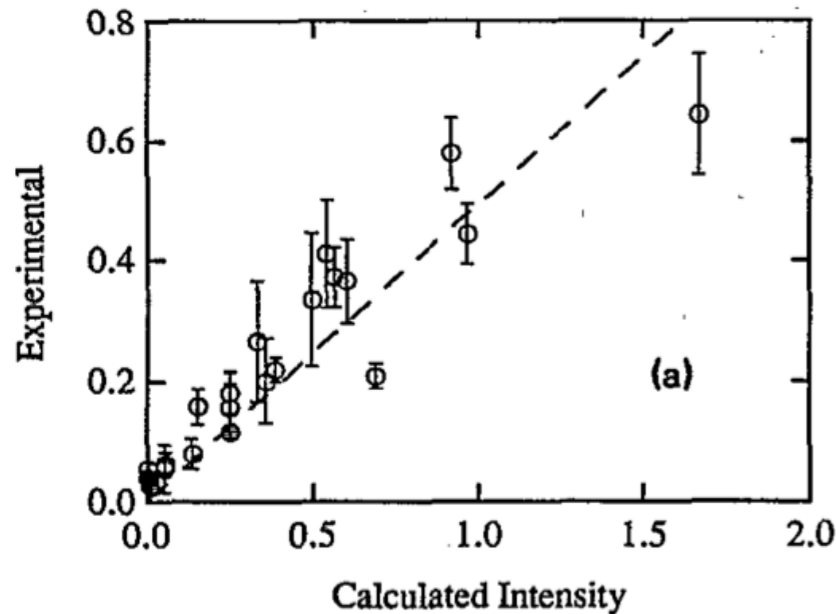


Abb. 12: gemessene Intensitäten vs F_B .^[1]

- Invarianz des einzelnen Peaks
- Hypothese: Int. abstandsabhängig
- ≥ 1 Radikalachse muss senkrecht sein

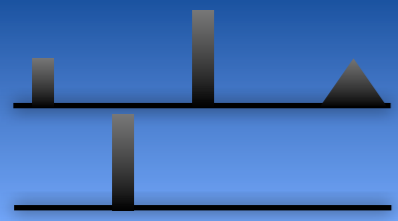


Ergebnisse

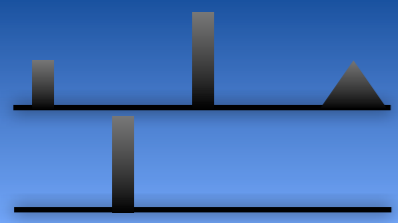


- Nicht nur abstandsabhängig
- Vgl. von experimenteller und berechneter Intensität
- Zwei Modelle wurden ausprobiert
- $R = 0,89$ vs $R = 0,77$
- Maximum des DEER-Spektrums → geometrisches Modell

Abb. 13: Experi. Int. vs berechnete Int.,
a)parallel b) alle orthogonal.^[1]



- Nukleare Modulationseffekte leicht zu beseitigen
- DEER-Spektrum: einfache Modulation $\rightarrow \nu$ liefert Informationen zur Größe der dipolaren Kopplung
- Abstandsmessung des Biradikals; reproduzierbar
- Ergebnisse liefern große Übereinstimmung mit berechneten Daten und strukturellen Aspekten
- Geometrische Information aus der Orientierungsselektivität
- Konzentrationsbestimmung durch Analyse des Abklingens



- 4-Puls-PELDOR → Totzeit-freie Messung

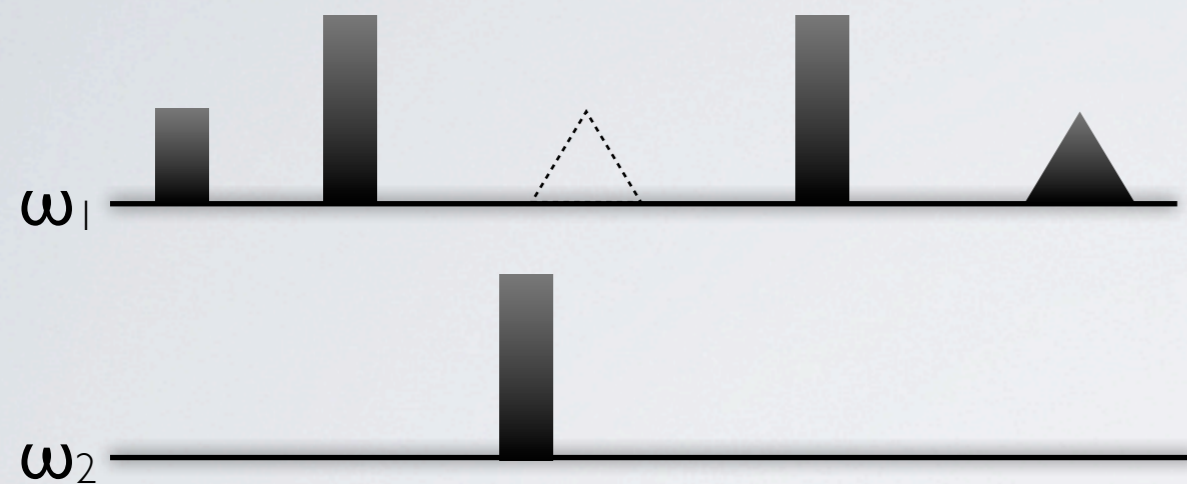
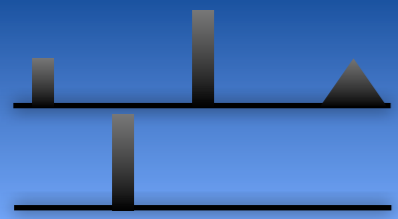


Abb. 12: Pulssequenz für Totzeit-freies DEER.^[5]

- ÜM liefern große Linienbreiten → Schlechte Signalqualität
Lösung: Shaped Pulses^[6]



- [1] R. G. Larsen, D. J. Singel **1993** J. Chem. Phys. 98 (7).
- [2] M. H. Levitt, „Spin Dynamics“ (2nd edition) **2011** John Wiley & Sons, Ltd.,
Chichester.
- [3] A. D. Milov, A. G. Maryasov, and Y. D. Tsvetkov **1998** Appl. Magn. Reson. 15,
107-143.
- [4] A. D. Milov, , A. B. Ponomarev, Y. D. Tsetkov **1984** Chemical Physics Letters 110
- [5] M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, and H. W. Spiess **2000** J. Magn. Reson.142,
331–340.
- [6] P. E. Spindler, S. J. Glaser, T. E. Skinner, T. F. Prisner **2013** Angew. Chem. Int. Ed., 52,
3425 –3429.