

Dead-Time Free Measurement of Dipole-Dipole Interactions between Electron Spins

┌ M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, and H. W.
Spiess

┌ Journal of Magnetic Resonance 142, 331–340 (2000)

Inhaltsverzeichnis

- Motivation
- EPR-Spektroskopie - Modellsystem
- 3-Puls DEER
- 4-Puls DEER
- Dead-Time
- Beispiele

- Abstandsbestimmung von ungeordneten Festkörpern von großer Bedeutung
- Struktur-Funktion-Beziehung in biologischen Systemen oft nur von Abständen funktionaler Gruppen abhängig
- Bestimmung von nanoskopischen Strukturelementen innerhalb Polymeren
- Mögliche Messmethoden aufgrund der fehlenden Fernordnung beschränkt

- MR-Spektroskopie benötigt nur lokale Ordnungen zur Bestimmung von Abständen
- Kurzreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- Seit der Einführung des *Spin Echo Double Resonance* Experiments immer mehr an Bedeutung gewonnen

NMR-Spektroskopie

- Neues Feld in der Abstandsmessung dank Multiple Quantum – Experimente
- Bestimmung innerhalb funktionalen Gruppen:
 - Proton - Proton
 - Proton - Kohlenstoff

} Abstände und Konnektivitäten
- Aber: NMR-Methoden in der Regel typisch sensitiv für Abstände < 1 nm

EPR-Spektroskopie

- EPR-Spektroskopie kann Abstände bis zu mehreren Nanometern bestimmen
- Problem: kleinere Elektron-Elektron-Interaktionen aufgrund von inhomogenen Verbreiterungen der Spektren nicht erkennbar
- Separation nötig, um größere Abstände messen zu können
- Double-resonance Methode
 - Double Elektron-Elektron Resonanz (DEER/PELDOR)
 - Multiple Quantum EPR

- Ausgangspunkt ist ein isoliertes Elektron-Elektron Zweispinsystem mit $S^A=1/2$ und $S^B=1/2$, welche sowohl Zeeman- als auch Dipol-Dipol-Interaktionen durchführen.
- Hamiltonien des Systems ergibt sich aus:

$$\hat{H} = w_A S_Z^A + w_B S_Z^B + w_{AB} S_Z^A S_Z^B$$

- Hamiltonien des Spins S^A in einem rotierenden Koordinatensystem:

$$\hat{H} = \Delta w_A S_Z^A + w_{AB} S_Z^A S_Z^B$$

- Die dipolare Kopplung ergibt sich aus:

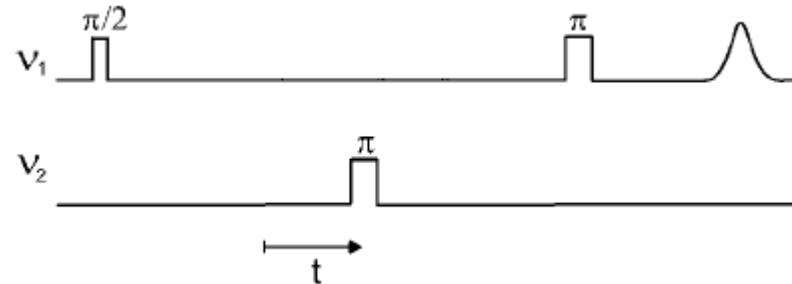
$$w_{AB} = w_{dip}(3\cos^2\theta_{AB} - 1)$$

- Die dipolare Kopplungsfrequenz ergibt sich wiederum aus:

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

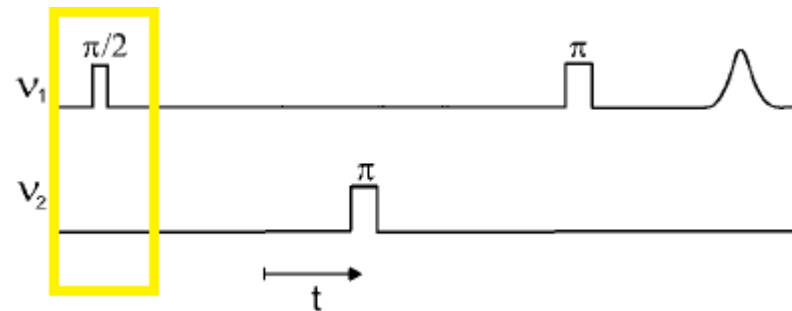
Douple Elektron-Elektron Resonanz (DEER)

- Messung von Elektron Spin-Spin Interaktionen zur Bestimmung von Abständen
- Besteht klassisch aus drei Pulsen
- Pulsfrequenz:



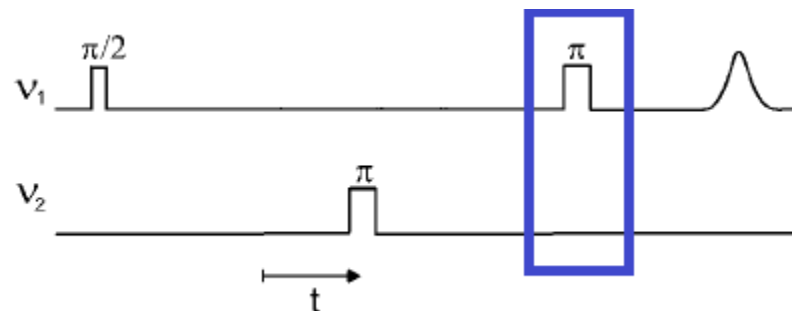
Douple Elektron-Elektron Resonanz (DEER)

- System mit zwei Elektronenspins $S^A=1/2$ und $S^B=1/2$
 - S^A besitzt Resonanzfrequenz ν_1 ; S^B besitzt die Resonanzfrequenz ν_2
1. $\pi/2$: dreht Magnetisierung des Spins S^A in die xy -Ebene, Magnetisierung entwickelt sich nach den Dipol-Dipol-WW und $\Delta\omega_A$ des Spins S^A



Douple Elektron-Elektron Resonanz (DEER)

2. Puls π mit der Frequenz ν_2 führt zu einer Inversion des Spins S^B , welcher das lokale magnetische Feld am Spin S^A verändert – Wechsel des Vorzeichens der Dipol-Dipol-Kopplung.
3. Letzter Puls π mit der Frequenz führt zur Refokussierung des Spins S^A



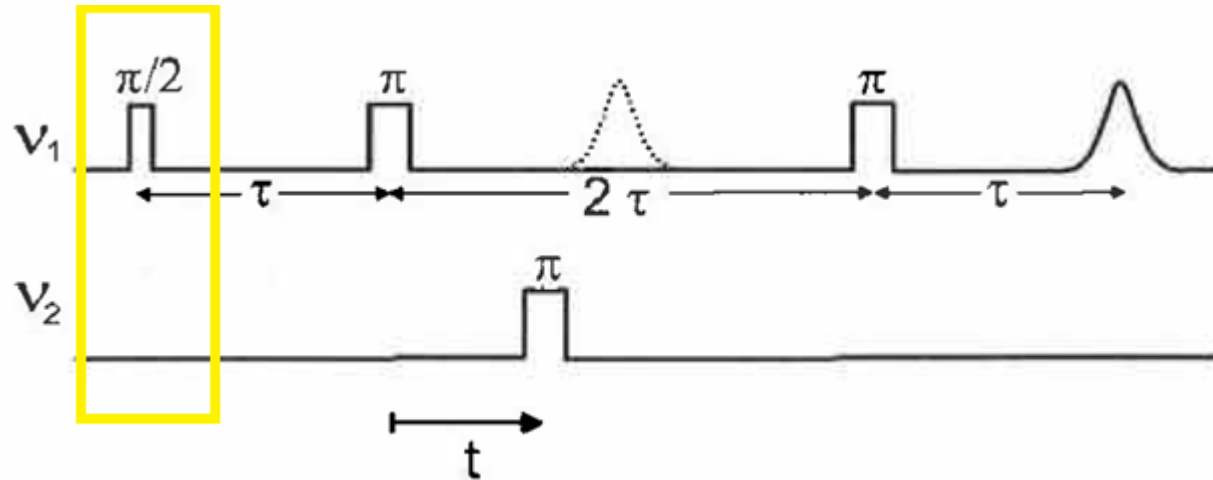
Douple Elektron-Elektron Resonanz (DEER)

- Signal ergibt sich aus:

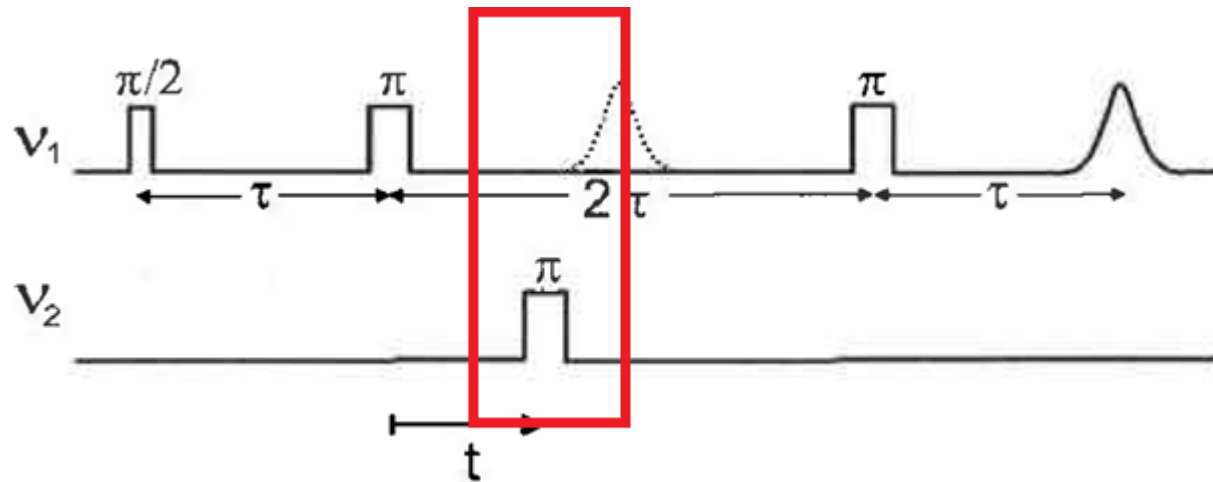
$$\varphi(2\tau) = \Delta w_A t + w_{AB} S^A S^B t + \Delta w_A (\tau - t) - w_{AB} S^A S^B (\tau - t) - \Delta w_A \tau + w_{AB} S^A S^B \tau$$

$$\varphi(2\tau) = w_{AB} S^A S^B t$$

4-Puls DEER

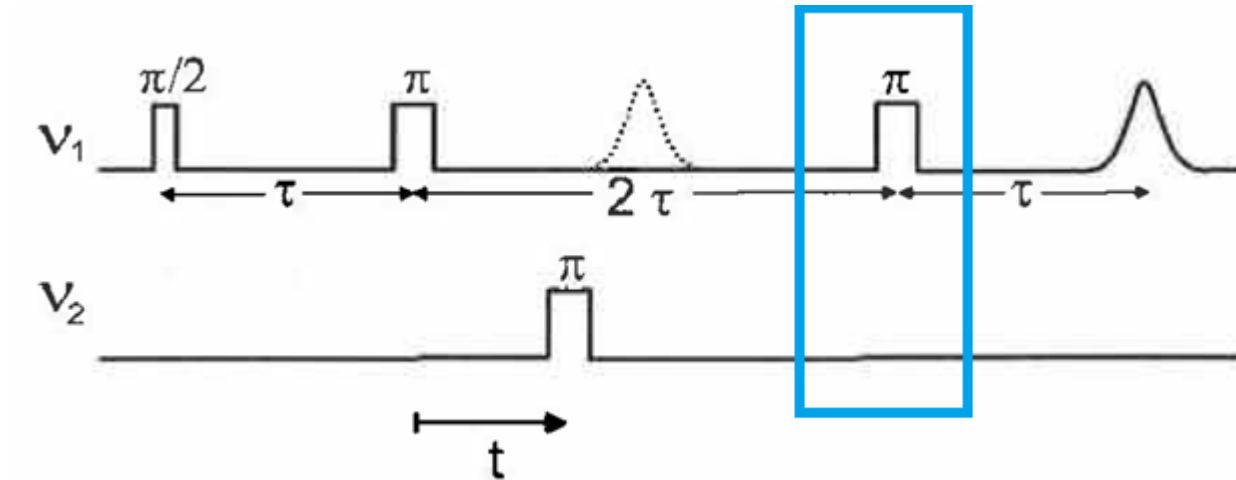


1. $\pi/2$: dreht Magnetisierung des Spins S^A in die xy -Ebene, Magnetisierung entwickelt sich nach den Dipol-Dipol-WW und Δw_A des Spins S^A



3. π : Refokussierung des Spins S^A führt zur Bildung eines Spin-Echos am Punkt 2τ
4. Puls π mit der Frequenz v_2 führt zu einer Inversion des Spins S^B , welcher das lokale magnetische Feld am Spin S^A verändert – Wechsel des Vorzeichens der Dipol-Dipol-Kopplung.

4-Puls DEER



5. Letzter Puls π mit der Frequenz führt zur Refokussierung des Spins S^A

4-Puls DEER

- Signal des 4-Puls DEER ergibt sich aus:

$$\varphi(\tau) = \Delta w_A \tau + w_{AB} S^A S^B \tau - \Delta w_A t + w_{AB} S^A S^B t - (\Delta w_A - w_{AB} S^A S^B)(2\tau - t) + \Delta w_A - w_{AB} S^A S^B \tau$$

$$\varphi(\tau) = w_{AB} S^A S^B (\tau - t)$$

3-Puls DEER vs. 4-Puls DEER

- Refokussiertes Spinecho:

3-Puls DEER	4- Puls DEER
Erscheint bei 2τ	Erscheint bei 4τ
$\varphi(2\tau) = \pm w_{AB}(t)$	$\varphi(4\tau) = \pm w_{AB}(\tau-t)$
$I(t) = A \cdot \cos(w_{AB}(t))$	$I(t) = A \cdot \cos(w_{AB}(\tau-t))$

- 3-Puls DEER: Intensität am höchsten, wenn $t=0$
- 4-Puls DEER: Intensität am höchsten, wenn $t=\tau$
- Über die Intensität kann w_{AB} bestimmt werden!

Problem: Dead Time

- Bestimmung der Maximalen Intensität praktisch beim 3-Puls DEER nicht möglich
- Grund: endliche Länge eines Pulses
- Solange Puls 1 mit ν_1 mit Puls 2 auf ν_2 signifikant überlappt, kommt es zu Artefakten im Signal und somit zu fehlerhaften Spektren



- Folge: Entscheidenden ersten Datenpunkte der Zeitspur bei 3-Puls nicht verwertbar!

Abstandsberechnung mittels 4-Puls DEER Spektrum

- Im ungeordneten Festkörper variiert die dipolare Kopplungsfrequenz von der Orientierung aller dipolaren Achsen ab
- Erwartetes dipolares Spektrum ist ein Pake-Spektrum
- FT-DEER Spektrum ergibt jedoch die Singularitäten des Pake-Spektrums, welche die Kopplungsfrequenz definieren
- Intensität des Spinechos ist gegeben durch:

$$I(t) = \cos(\omega_{AB}(\tau - t))$$

Abstandsberechnung mittels 4-Puls DEER Spektrum

- Nicht nur intramolekulare Dipol-Dipol-Kopplungen müssen betrachtet werden, sondern auch intermolekulare Kopplungen

- Intensität des Spinechos aufgrund von intermolekularen Kopplungen ergibt sich aus

$$I_{intermol}(t) = \exp(-kCF_B |t - \tau|)$$

- C = Konzentration der ungepaarten Elektronenspins
- F_B = Teilmenge der Elektronenspins, welche durch den Puls auf ν_2 angeregt wurde

Abstandsberechnung mittels 4-Puls DEER Spektrum

- Produkt aus inter- und intramolekularen Kopplungen ergibt die Gesamtintensität des Spinechos

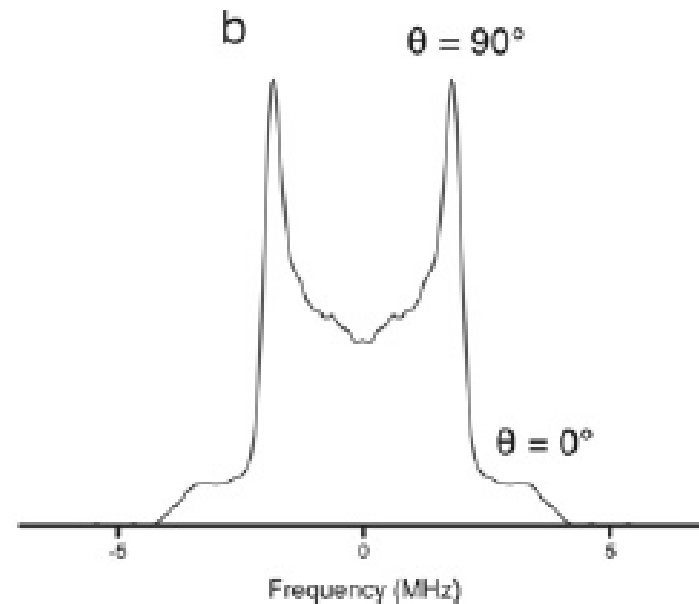
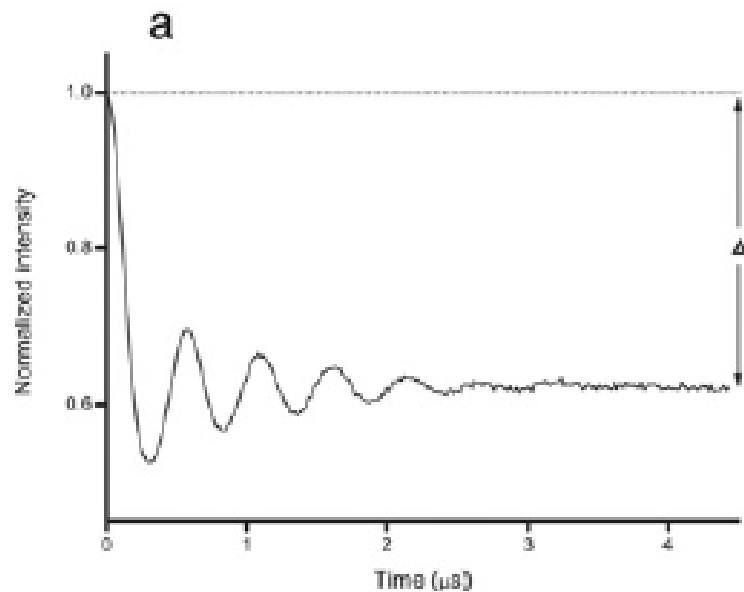
$$I_{DEER} = I_{intermol}(t) \cdot I_{intramol} = \exp(-kCF_B |t - \tau|) \cdot \cos(w_{AB}(\tau - t))$$

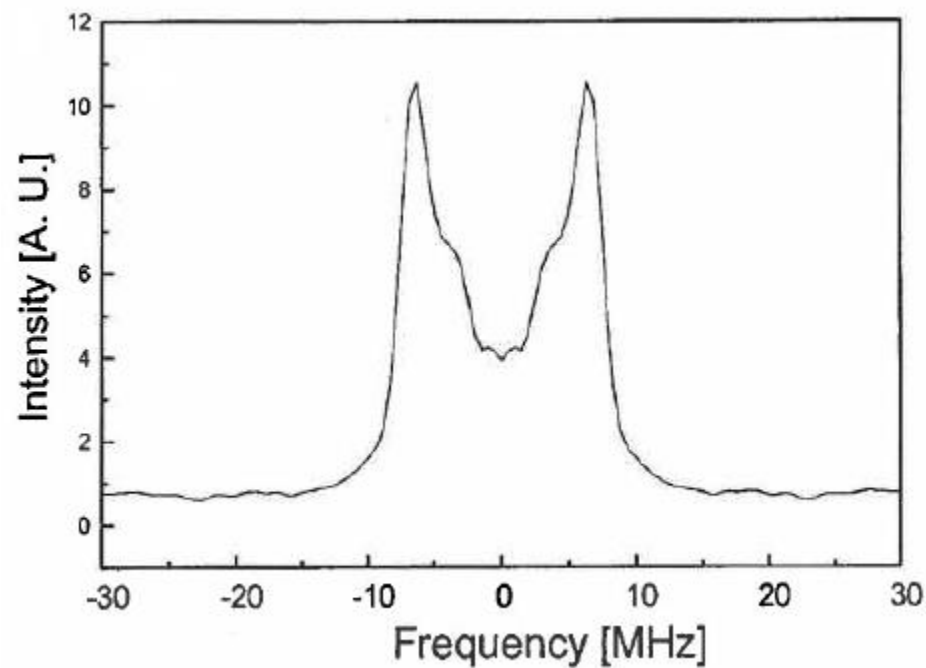
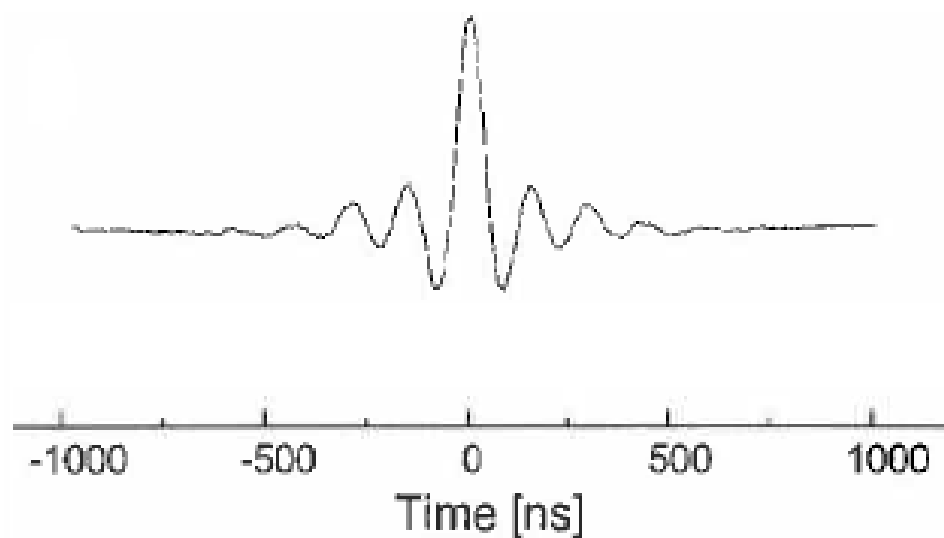
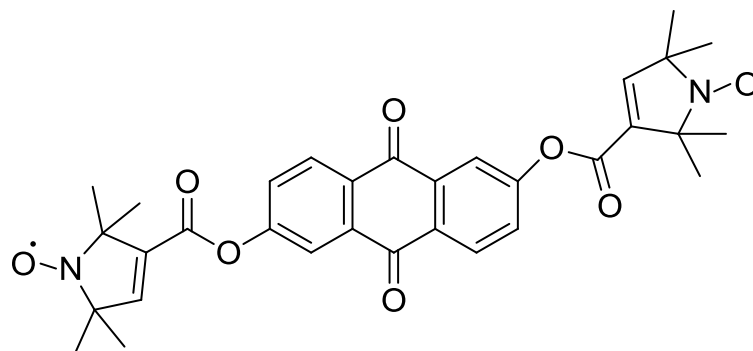
- Analytische Berechnung der Intensität mittels Mathematica:

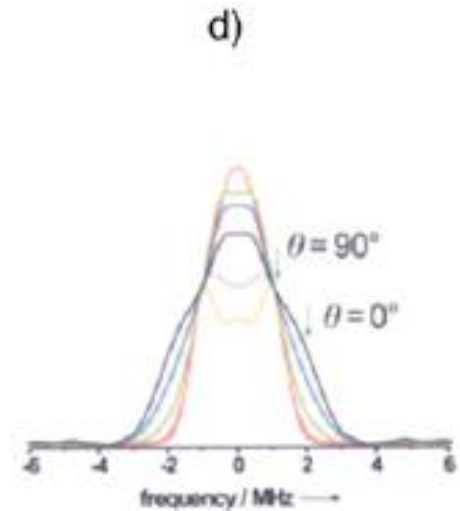
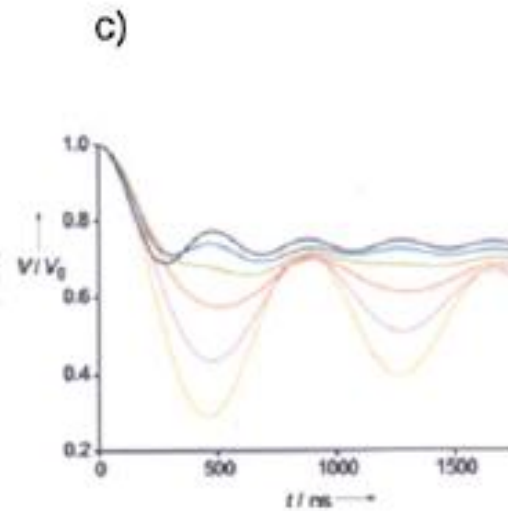
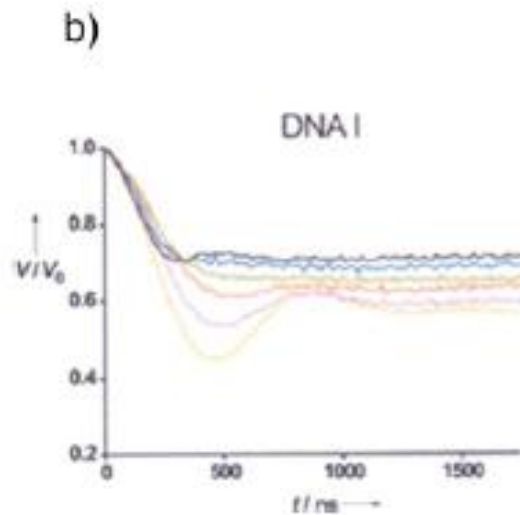
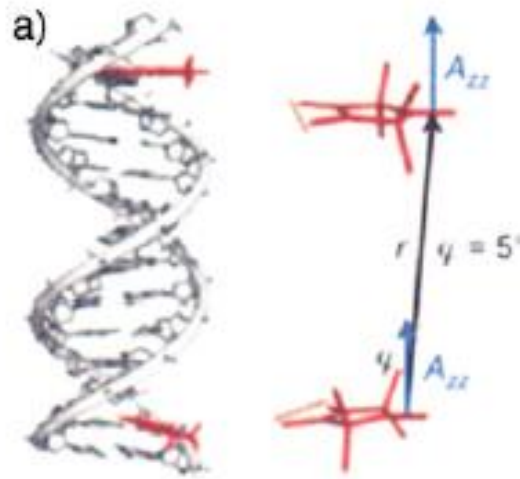
$$I_{DEER} = \cos(w_{AB}(2t - 3\tau + t_l)/2)$$

Simulated PELDOR time trace showing the modulation depth and the Fourier transformation of the time trace showing the frequency components for $\theta = 90^\circ$ and 0°

(a) PELDOR time trace. (b) Fourier transformation of the PELDOR time trace.







- . M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, H. W. Spiess *J. Magn. Reson.*, **2000**, 142, 331–340.
- . R. Larsen, David J. Singel, *J. Chem., Phys.*, **1993**, 98, 5134- 5146.
- . G.Reginsson, O. Schiemann, *Biochem. Soc. Trans.*, **2011**, 39, 128–139.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit