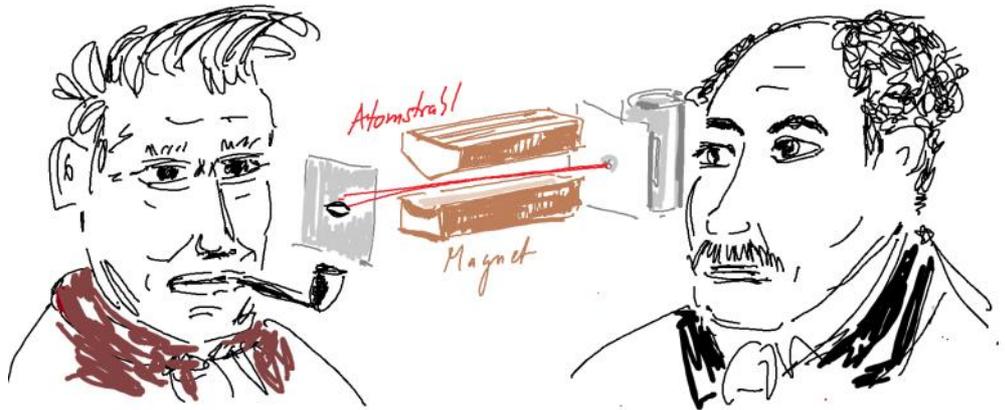


Einführung

EPR (Elektron Paramagnetische Resonanz)
oder
ESR (Elektron Spin Resonanz)

Stern-Gerlach Experiment zur Richtungsquantelung

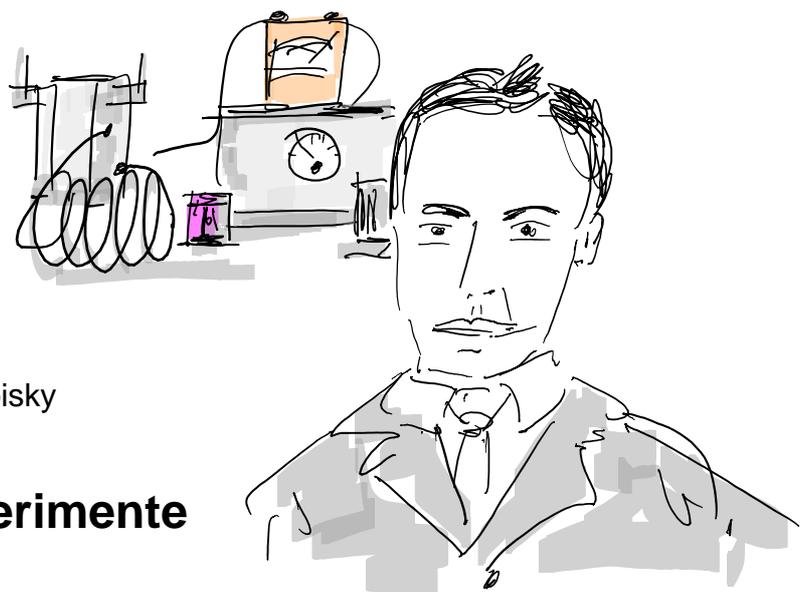


Walter Gerlach
(1889-1979)
Frankfurt, Tübingen,
München

Otto Stern
(1888-1969)
Frankfurt, Rostock, Hamburg, Pittsburgh
Nobelpreis Physik 1943

Elektronenspin $S=1/2$, magnetische Quantenzahl $m_s=\pm 1/2$

Theoretische Beschreibung von Goldsmith und Uhlenbeck



Vevgeny Konstaninowitsch Zavoisky
(1907-1976) russischer Physiker
Kazan State University

1944 erste EPR Experimente

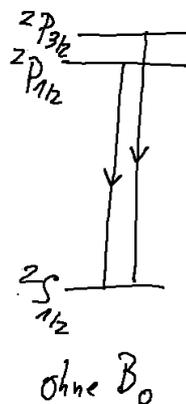
Zeemann Effekt

Pieter Zeeman (1865-1943)
 Niederländischer Physiker
 1902 Nobelpreis für Physik
 Professor in Leiden und Amsterdam

Zeeman Effekt
 Aufspaltung von
 Spektrallinien im
 Magnetfeld
 (1896)



NaD-Linie



Elektronenspin besitzt ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_s$

$$\vec{\mu}_s = g_e \mu_B \cdot \vec{S}$$

Bohr-Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = -9.27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$

g-Faktor freies e^- : $g_e = 2.002322$

$\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ Spin-Operator

WW mit äußerem Magnetfeld \vec{B}_0

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

mit $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0) \rightarrow$

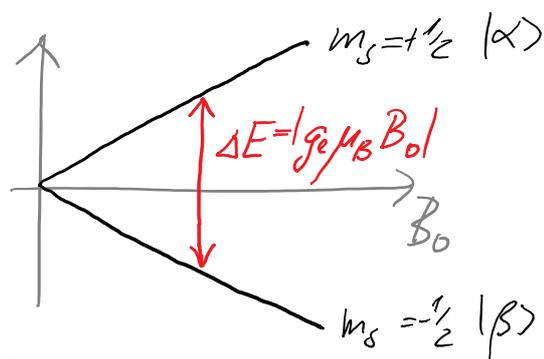
$$E = -\mu_z B_0 = -g_e \mu_B \cdot m_s B_0$$

$m_s = \pm \frac{1}{2}$

Resonanz-Frequenz (Larmor-Frequenz) E

$$\omega_L = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} B_0$$

γ_s : Gyromagnetisches Verhältnis
 $= -1.761 \cdot 10^7 \frac{\text{rad}}{\text{s G}}$



Anwendungen

(in der Biophysik)

- Identifikation von Radikalen bei ET Reaktionen

z. Bsp über g-Faktoren (Tyrosyl \cdot 2,053, Benzosemiquinone \cdot^- 2,0047)

- Beschreibung der Oxidationsstufen und Geometrie von Metallzentren

durch Hyperfein-WW mit Kenntnis der Liganden sphäre

- Triplet-Zustände oder Donor/Akzeptor-Moleküle in Photoreaktionen

durch ZF-Tensor oder dipolare WW

- Paramagnetische Kofaktoren in Metalloproteinen

g-Tensor, HF-Tensoren, Spin-Zustand

- nm-Abstandsbestimmungen in Proteinen/Nukleinsäuren

mit paramagnetischen Spin-labels

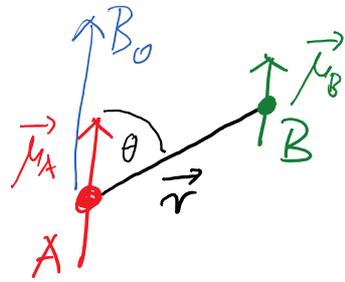
- Struktur von Oligomeren/Komplexen

Dipolare WW von Spin-labels

Dipol WW

Magnetische Dipol-Dipol WW

$$E_{dip} = \frac{\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{r})}{r^5}$$

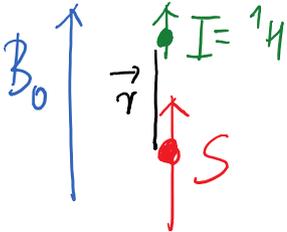


qm-Beschreibung bei großen Magnetfeldern:

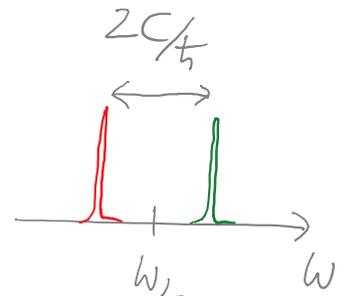
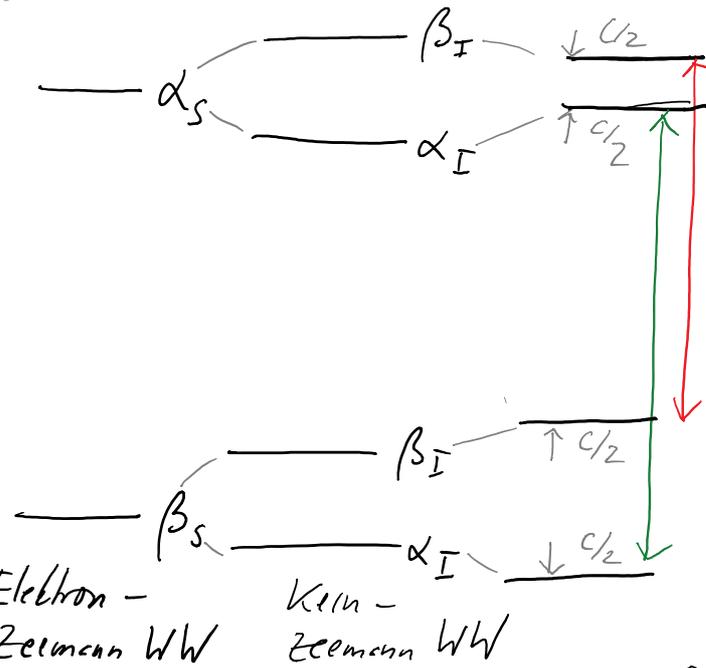
$$E_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_A g_B \mu_B^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 2 e^- \text{ und } g_A \neq g_B$$

$$E_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_A g_B \mu_B \mu_I}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) m_s m_I \quad 1 e^- \text{ und } 1 \text{ Kern}$$

$\mu_I \ll \mu_B$

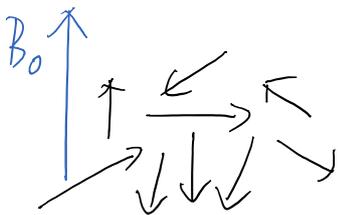


$\theta = 0 \rightarrow 3 \cos^2 \theta - 1 = 2$



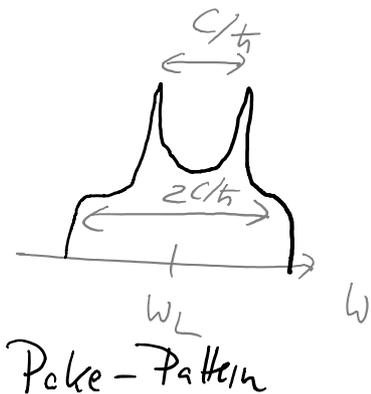
Dipolare Aufspaltung
 $\sim \frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$

Bei zufallsverteilter Orientierung von \vec{r} im Raum

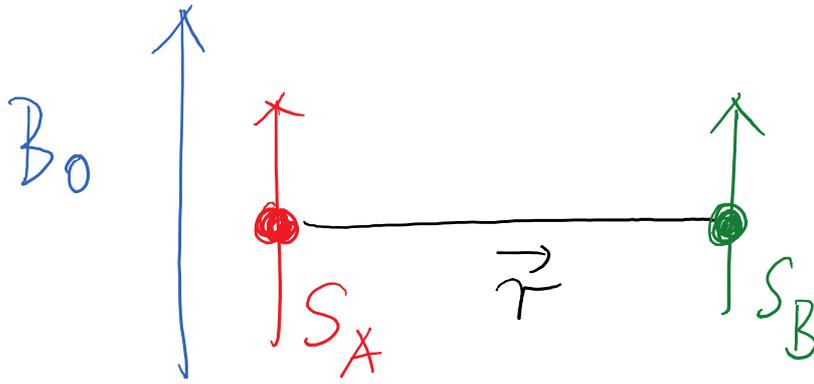


Einzige Variable ist $|r|$:

$c \sim$ Abstand von S-I

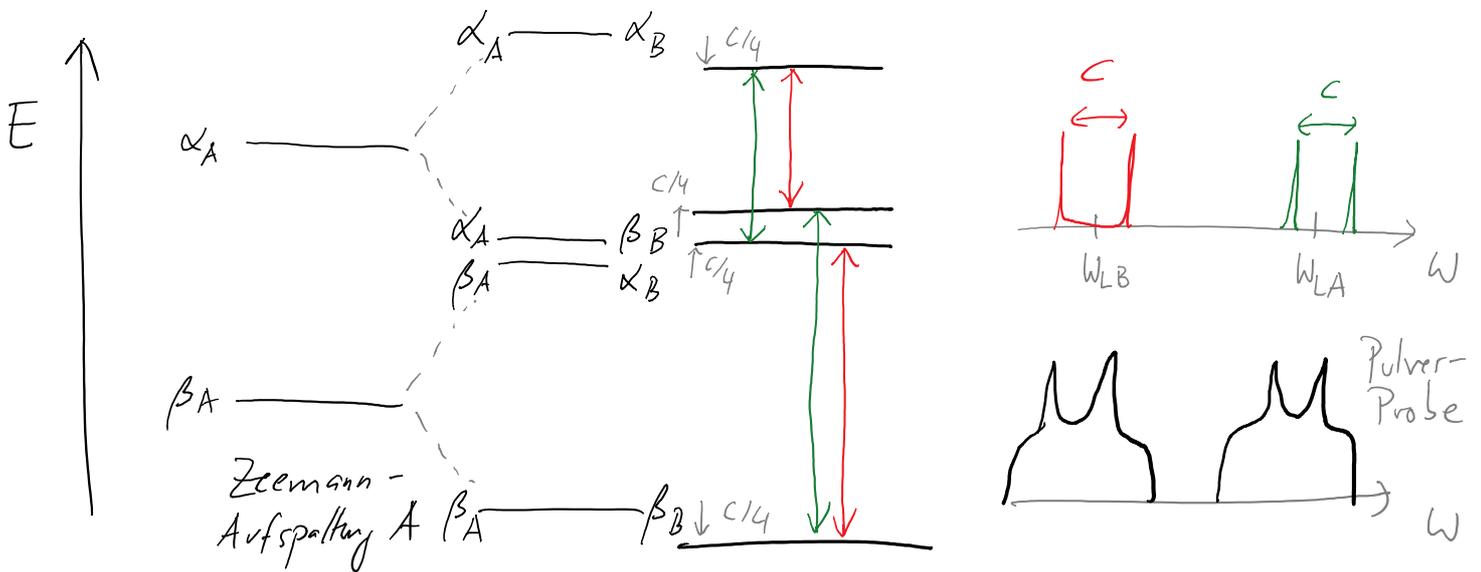


S-S Dipol WW

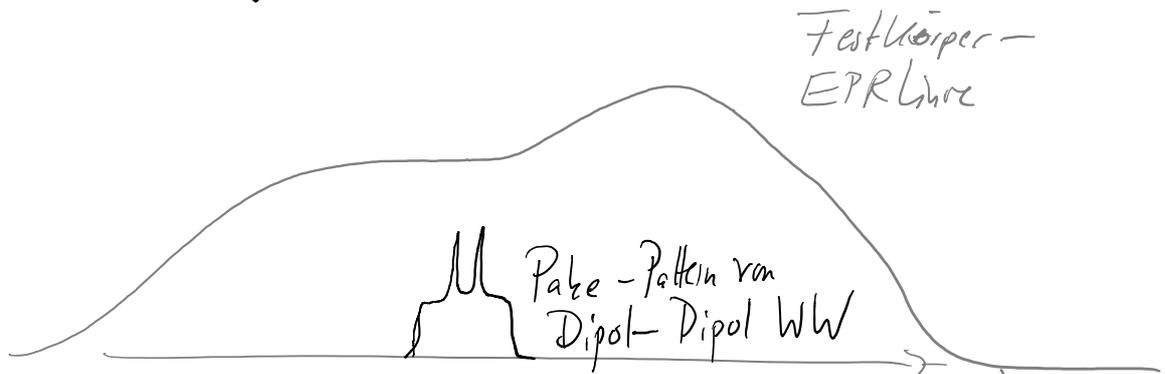


$$E_{dip} = - \underbrace{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_A g_B \mu_B^2}{r^3}}_C (3 \cos^2 \theta - 1) m_{SA} m_{SB}$$

(falls $E_{dip} \ll \Delta E_{Zeeman}^{A/B}$)



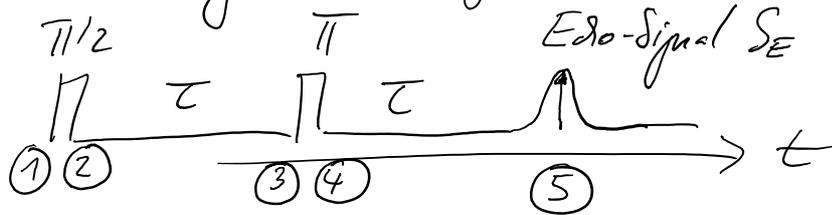
Im allgemeinen sind die Pulver-Patternen jedoch viel schmaler als die inhomogen verbreiterte EPR Linie (in Festkörpern/Biomolekülen)



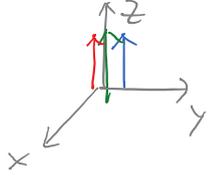
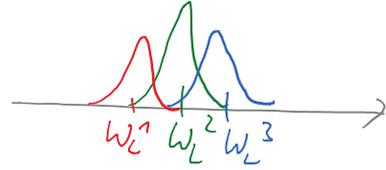
Puls-Methoden müssen benutzt werden um die dipolare WW zu detektieren!

Hahn-Echo

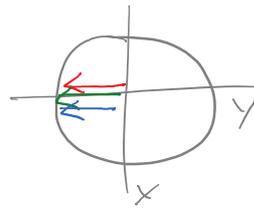
Refokussierung der inhomogenen Linienverbreiterung durch Hahn-Echo



①: vor $\pi/2$ -Puls: alle Spins $\parallel B_0$

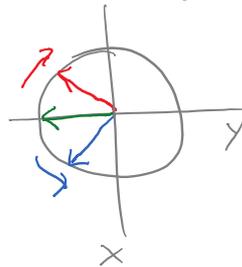


②: nach $\pi/2$ -Puls: alle Spins $\parallel -y$



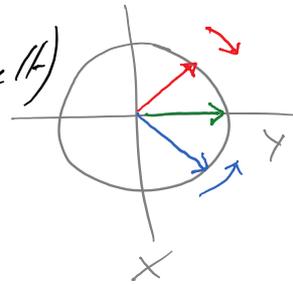
③ nach Wartezeit τ : Spins haben unterschiedliche Larmorfrequenzen
Annahme: grüner Spin genau in Resonanz mit MW

Spins "dephasieren" in der $x-y$ Ebene
Induktionssignal verschwindet



④ nach π -Invertierungspuls:

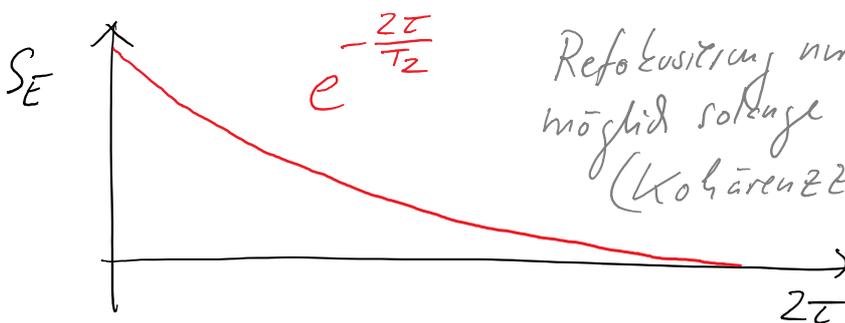
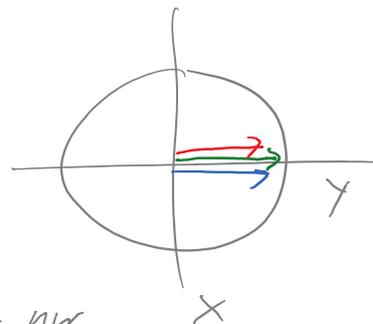
(Spins an der x -Achse gespiegelt)



⑤ zum "Echo"-Zeitpunkt 2τ

alle Magnetisierungs-Vektoren wieder "in-Phase"

Induktionssignal = Echo



Refokussierung nur möglich solange $2\tau < T_2$
(Kohärenzzeit der Spins)

Bloch-Gleichung

Die Bloch-Gleichungen beschreiben die zeitabhängige Dynamik eines $q_m - 2$ Niveau-Systems

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}$$

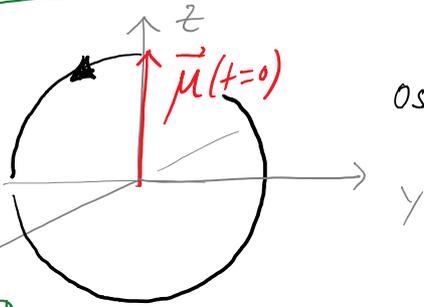
$$\vec{B} = \underbrace{\vec{B}_0}_{\substack{\text{stat.} \\ \text{Magnetfeld} \\ \text{in } z\text{-Richtung}}} + \underbrace{\vec{B}_{MW}(t)}_{\substack{\text{resonante Einstrahlung} \\ \text{mit } \omega_{MW} = \omega_L \\ \text{zirkular in } x\text{-}y \text{ Ebene}}}$$

Beschreibung im mit ω_{MW} rotierenden KS:

$$\frac{d\vec{\mu}'}{dt} = \vec{\mu}' \times \gamma \vec{B}'$$

$$\text{mit } \vec{B}' = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega_{MW}}{\gamma} \end{pmatrix}$$

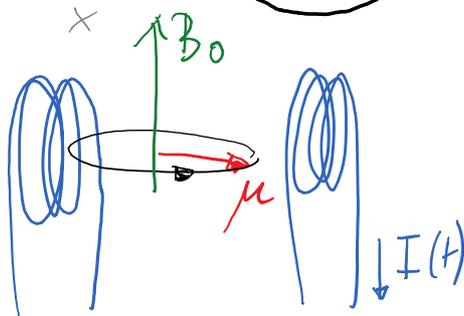
falls $\omega_{MW} = \omega_L = \gamma B_0 \rightarrow \vec{B}' = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$



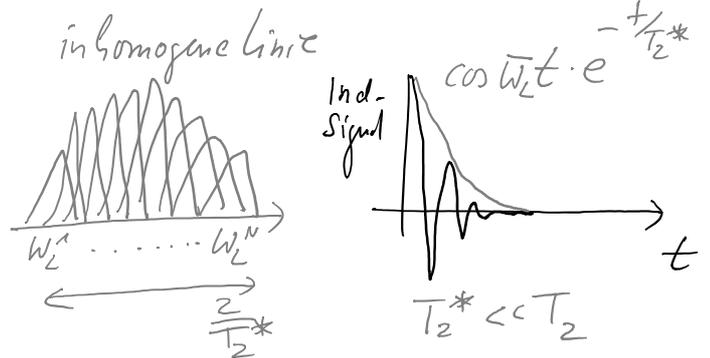
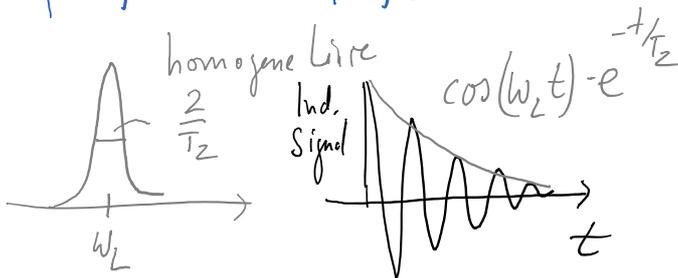
Oszillation in der y - z -Ebene
mit Winkelgeschwindigkeit $\omega_1 = \gamma B_1$

$\omega_1 t_p = \pi/2 \rightarrow -y$ -Richtung ($\pi/2$ -Puls)

$\vec{\mu}$ ist $\perp \vec{B}_0$ nach Abschalten \rightarrow Präzession mit ω_L



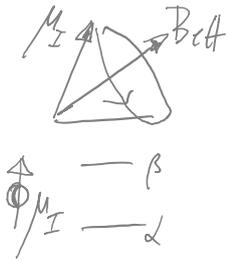
Diese oszillierende Magnetisierung erzeugt durch Induktion Strom im Detektor



$\omega_1 t_p = \pi \rightarrow -z$ Richtung (π -Puls)

Invertierung der Anfangsmagnetisierung, keine oszillierende Magnetisierung nach Puls!

Portraits



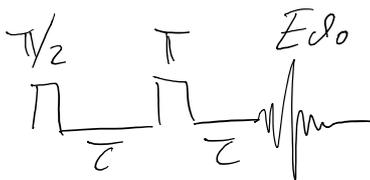
Felix Bloch

(1905 - 1983)

Zürich, Leipzig, Stanford

Magnetismus von Atomkernen

1952 Nobelpreis für Physik



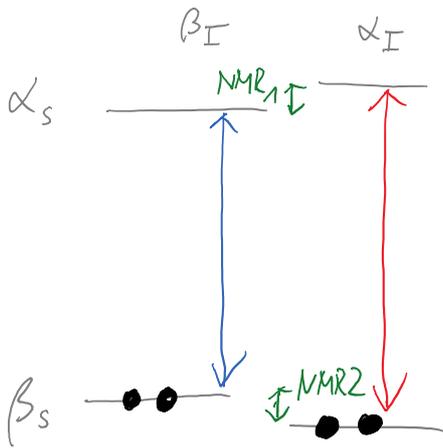
Erwin Hahn

(1921 - 2016)

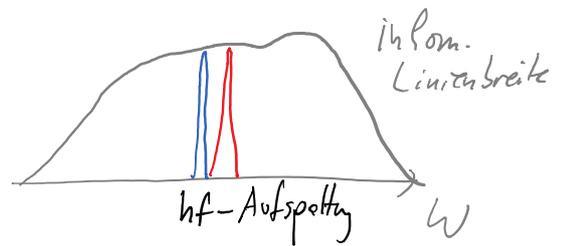
Festkörper-Physiker (USA)

IBM NY, Berkeley

ENDOR

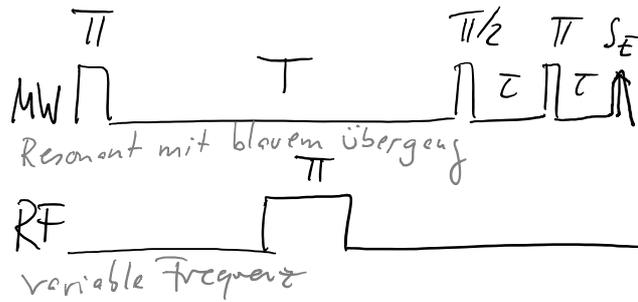


erlaubte EPR
Übergänge
 $\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$



hf-Aufspaltung ist unter
breiter inhomogener Linie verborgen

Davies - ENDOR Pulssequenz: (Electron-Nuclear-Double-Resonance)

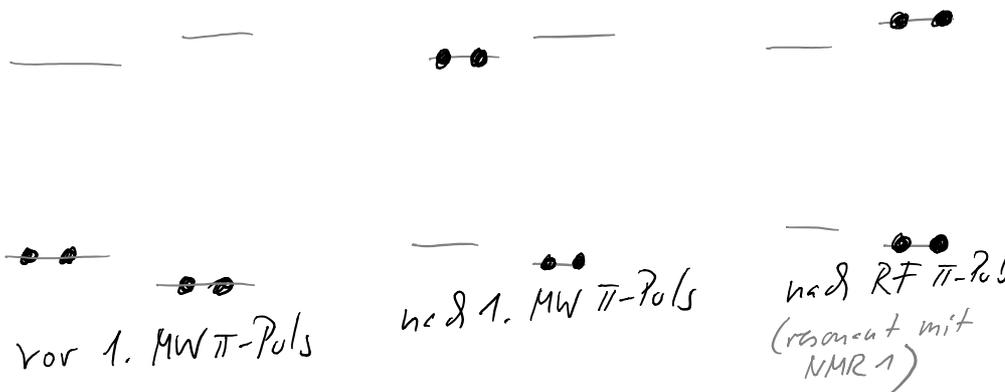


Ⓐ RF ist nicht resonant mit NMR
Übergängen

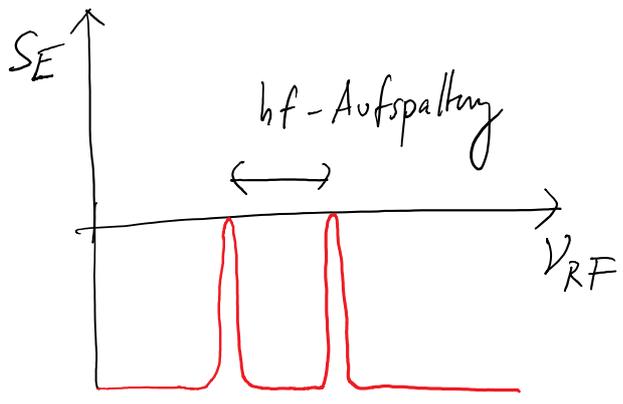
1. π -Puls MW inverteert blauen Spin

$\pi/2 - \pi$ Hahn-Edo Detektionssequenz
↳ negatives Edo-Signal

Ⓑ RF ist resonant mit einem NMR Übergang



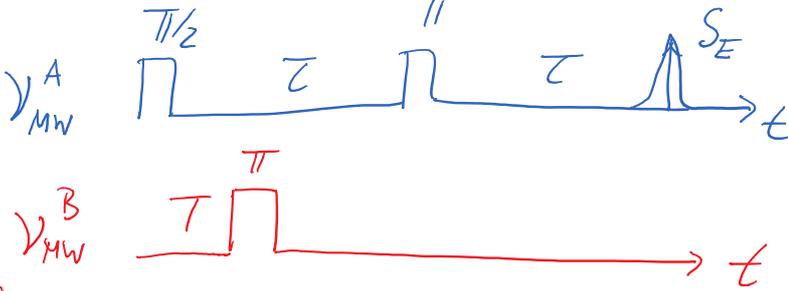
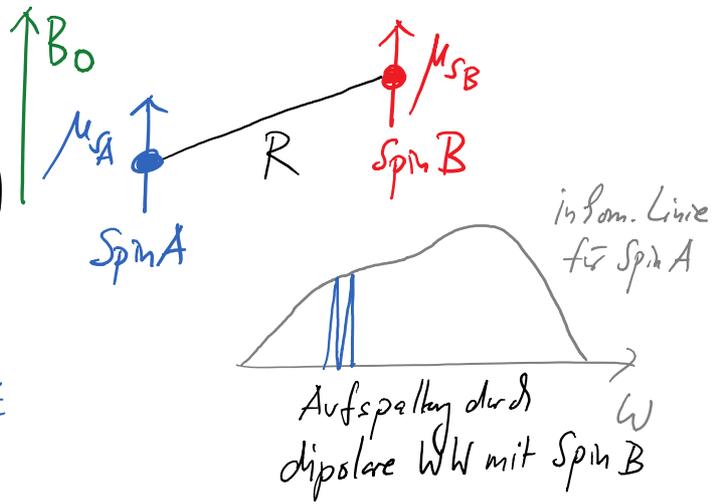
keine
Besetzung-
differenz für
blauen Spin
↳ Edo = 0
genauso für
Resonanz mit NMR2



Es muss gelten:
 $T < T_1$ (longitudinale
Relaxationszeit)

PELDOR

(Pulsed Electron Electron Double Resonance)



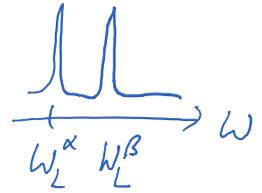
ohne den π -Puls auf dem B-Spin:

Hahn-Edo-Sequenz refokussiert die inhom. Linienverbreiterung

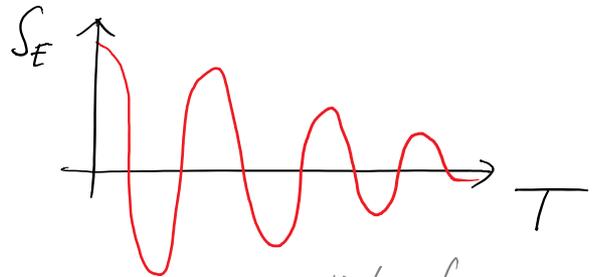
mit dem π -Puls auf dem B-Spin:

der A-Spin ändert seine Larmorfrequenz zum Zeitpunkt T um die dipolare Frequenz (\pm)

→ die Spins refokussieren nicht mehr perfekt zum Zeitpunkt 2τ



$$S_E(T) = \cos(\omega_D T)$$



aus der Oszillationsfrequenz kann die dipolare Kopplung bestimmt werden → Abstand R zwischen Spin A & B