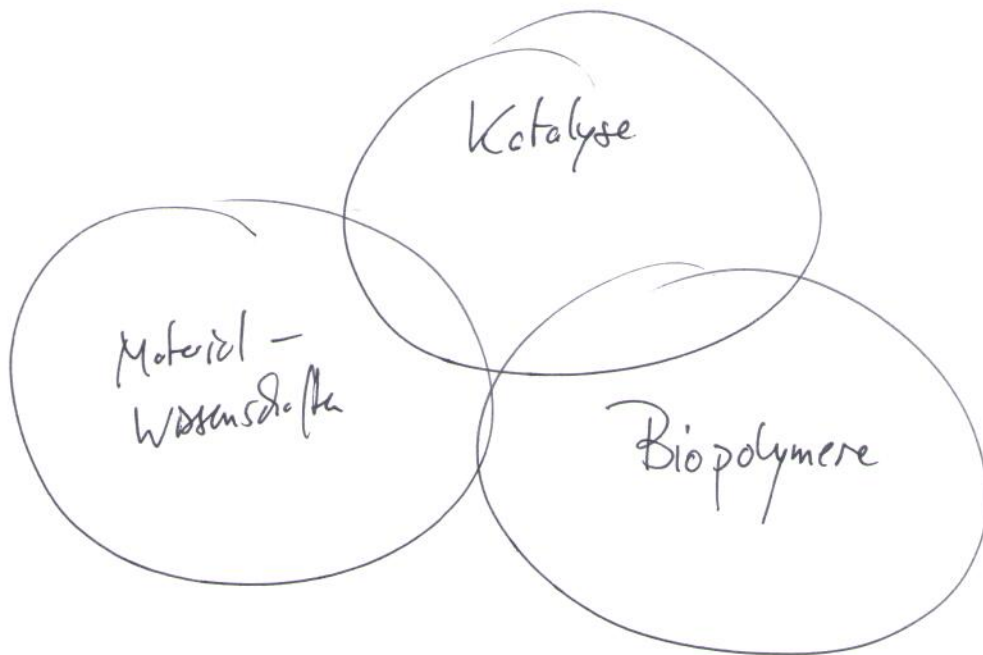


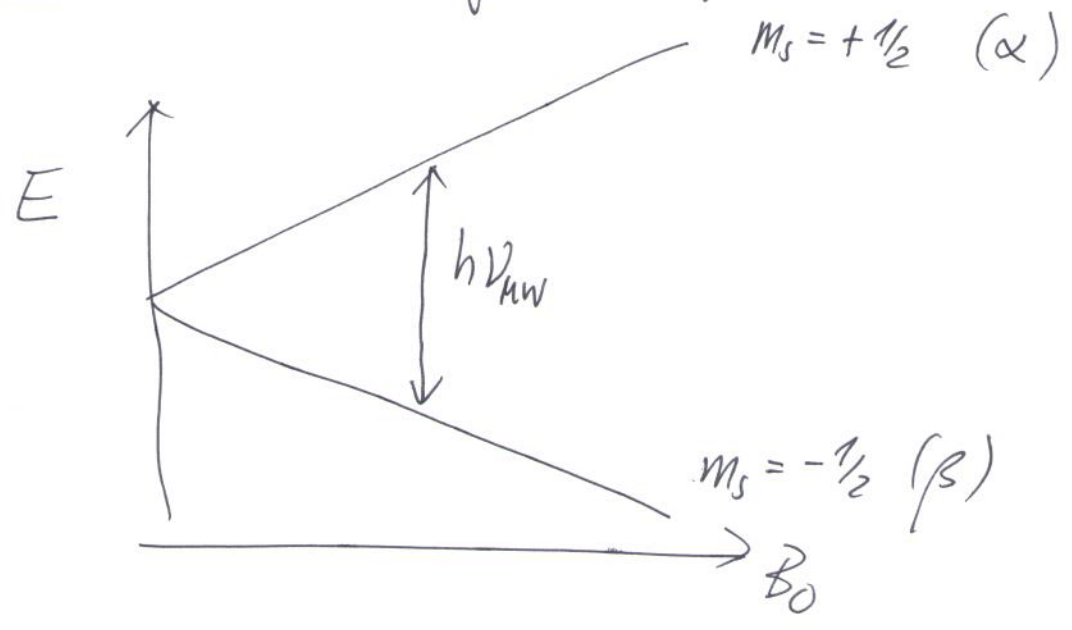
EPR (Electron Paramagnetic Resonance) ^①

{ ESR (Electron Spin Resonance) }

- Moleküle & Festkörper mit ungepaarten e-Spins ($S \neq 0$)
 - Übergangsmetalle (Mn^{2+} , Co^{2+} , Gd^{3+} ...)
 - freie Radikale (NO , NO_2 , O_2 ...)
 - Defektzentren in Festkörpern (N in Diamant)
F-Zentren
 - ET Reaktions - Zwischenprodukte
 - Photoangeregte Triplet-Zustände (Porphyrine, ... O_2)
 - Paramagnetische Kofaktoren in Proteinen (FeS, Heme...)
 - Spinlabel an Makromolekülen (Tempol, MTSSL)



Zeeman - Aufspaltung im Magnetfeld



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

β_e : Bohr Magneton
 g_e : g-Faktor
 B_0 : Magnetfeld

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

Larmor-Frequenz

$$\omega_L = \gamma_e B_0$$

(γ_e : Gyromagnetisches Verhältnis = $\frac{g_e \beta_e}{\hbar}$)

Prinzip
 Gleicher ~~Werte~~ wie NMR
 jedoch 660 x stärkere
 Aufspaltung (1H)

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

$$g_e = 2.002322$$

Dirac Quantenelektrodynamik
 Lamb-Stift

$$\gamma_e = -1.761 \cdot 10^7 \frac{\text{rad}}{\text{s G}}$$

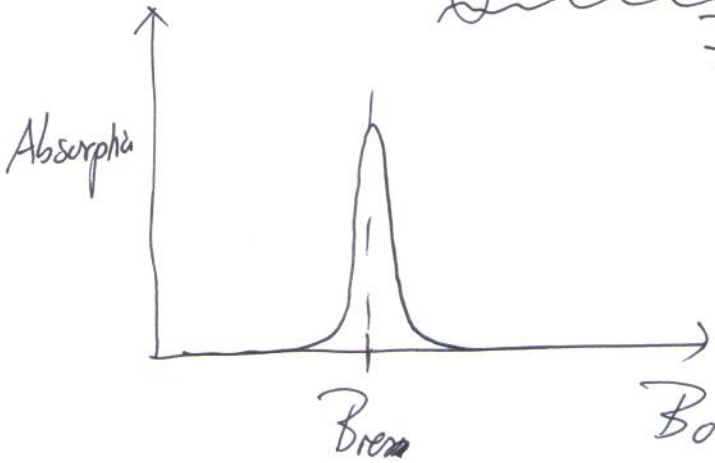
magn. Moment: $\vec{\mu}_s = g_e \beta_e \vec{S}$

$$E = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$$

jedoch gequantelt, $2E \pm : \alpha, \beta$

g-Wert von Radikalen
Feste ν_{MW}

(3)



$B_{res} = \frac{h \nu_{MW}}{\beta_e (g_e)}$ → durch WW mit Bahnmoment
als e^- ($\vec{\mu}_L$) folgt
Verschiebung des Werts
↳ Analytische Größe

Nitroxid	2.006
Tyrosyl [•]	2.0053
Benzosemiglobin ⁻	2.0047
Naphthalene ⁻	2.0027

g-Faktor gibt
Aufschluss über
Radikal

Kann auch gm
berechnet werden

Typischerweise $\nu_{MW} = 296 \text{ Hz}$ (Q-Band)
 $B_0 \sim 1 \text{ T}$

Magnetische Dipol-Dipol WW

(4)

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}$$

~~$\vec{\mu}_1 \approx \mu_{SA} \hat{z}$~~

qm (wichtigster Term zur E)

$$E_{dd} = h\nu_{dd} = hc \cdot \frac{1}{r^3} (3\cos^2\theta - 1)$$



{ 52.18 MHz nm³ }

Dipolare WW

A

$$C : - \frac{\mu_0 \beta e^2}{8\pi^2 \hbar} g_1 g_2$$

für e⁻ - e⁻ WW

B

$$: - \frac{\mu_0 \beta e}{8\pi^2} \gamma_I$$

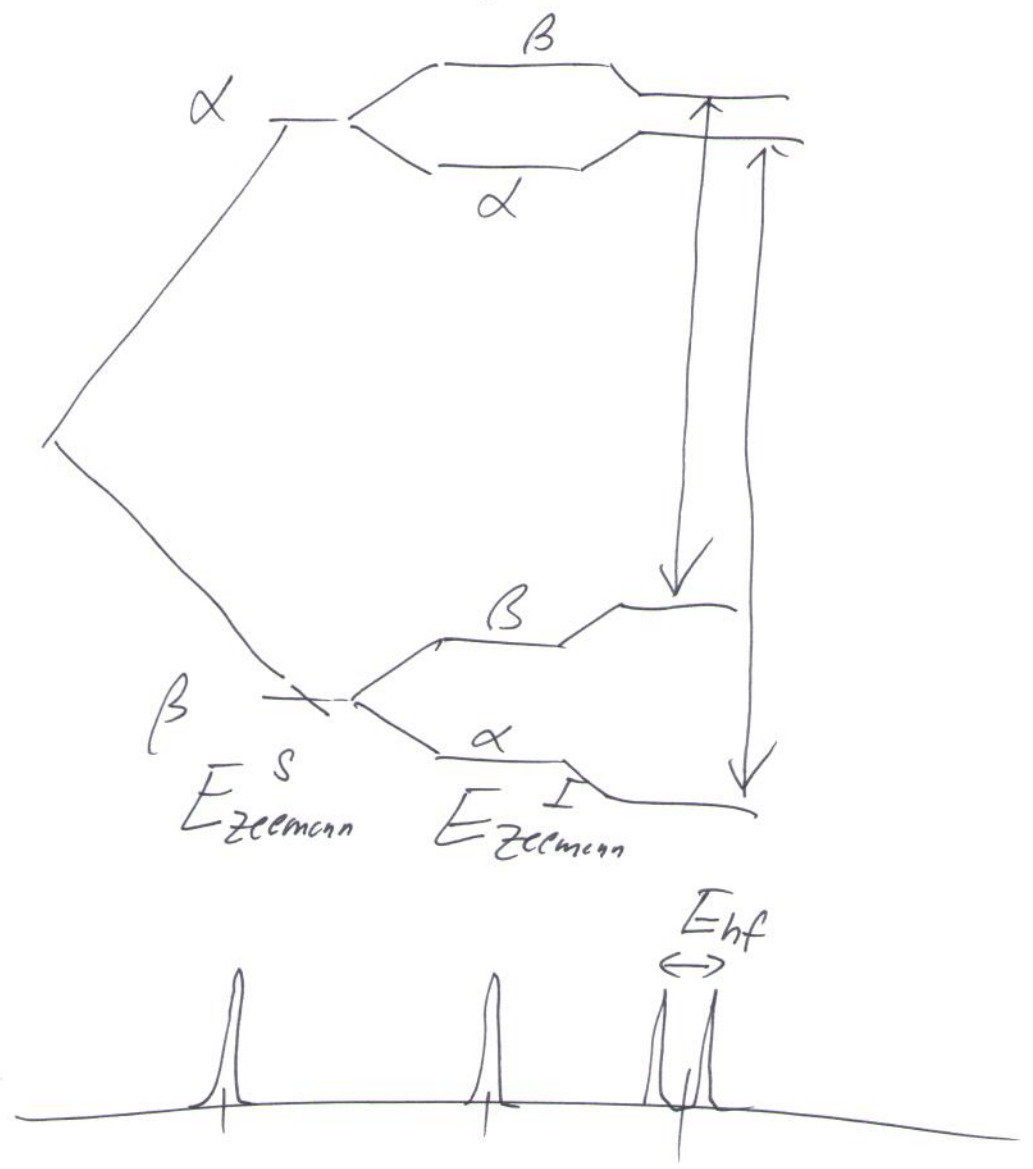
{ ca. 1000 fe⁻ Kerne }

für e⁻ - I WW

{ ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁵N... }

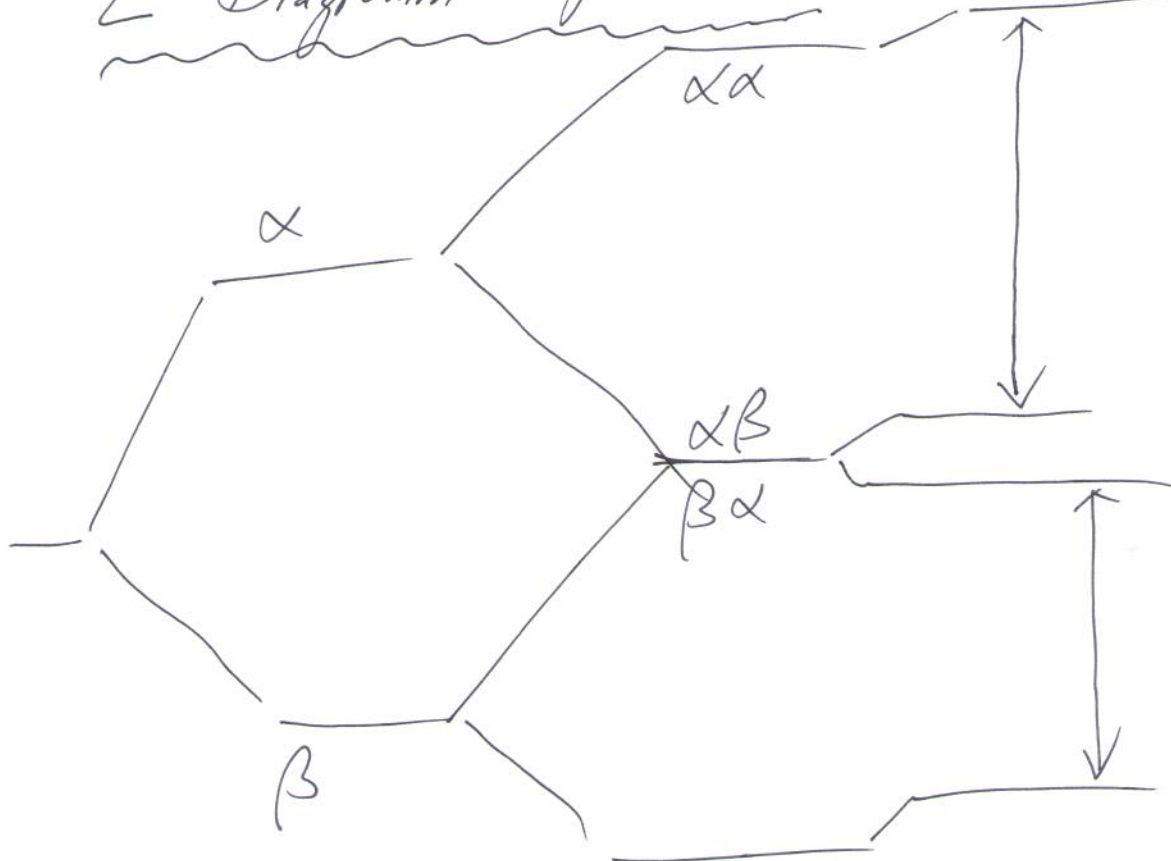
Hyperfein WW

E-Diagramm HF WW



Erlaubt Bestimmung von
 $r_{SI} \{ \leq 1 \text{ nm} \}$

E-Diagramm Dipolare WW ($e^- - e^-$) (6)

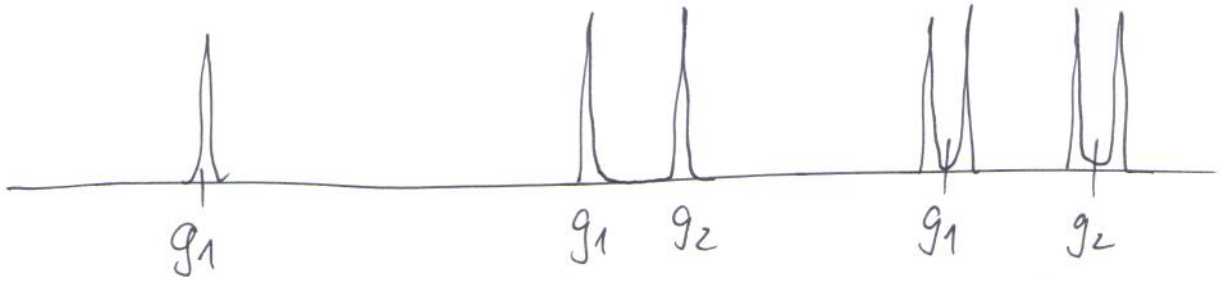


S_1
Ezelmann

S_2
Ezelmann

E_{dd}
↔

E_{dd}
↔



Erlaubt Bestimmung

Von $\tau_{S_1 S_2}$

$\{ \leq 10 \text{ nm} \}$

Anisotropie der WW

(7)

alle WW sind orientierungsabhängig
{ werden also durch Tensoren beschrieben }

$$\chi_{dd} \sim (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\theta = 0^\circ \quad \cos^2\theta = 1 \rightarrow$$

Faktor 2

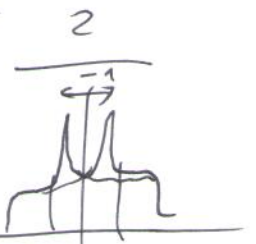


$$\theta = 90^\circ \quad \cos^2\theta = 0 \rightarrow$$

Faktor -1



Zufallsverteilte Probe (statisch)



Pake-Pattern

$\theta = 54,74^\circ$ (magic angle)

$$3\cos^2\theta - 1 = 0 \quad (\text{Dipol-WW} = 0)$$

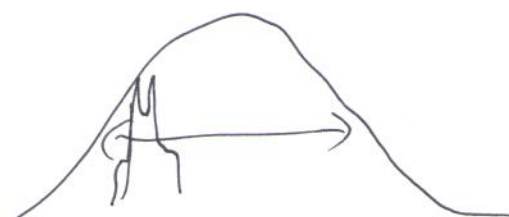
$$\overline{(3\cos^2\theta - 1)} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta d\theta d\phi$$

$$= 0$$

in Flüssigkeiten ausgemittelt

Aufspaltung
typischerweise
im MHz-Bereich

Jedoch auch MF \approx g-WW anschluss! (8)

↳  nicht aufgelöste breite Linie
"inhomogene Linie"
≥ 100 MHz typischerweise

Frage: Wie kann man z. Bsp. die S-S dipolare
WW
selektiv beobachten (ohne alle anderen Effekte)?

Antwort: Gepulste MW Experimente!

Erlauben es selektiv WW zu detektieren

{ gilt für MF-WW und Dipolare S-S-WW}

Blod-Gleichung beschreibt die zeitabhängige
 WW von $\vec{\mu}_s$ mit \vec{B}_{MW}

(9)

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

Blod-Gleichung (ohne Relaxation)
Kreiselgleichung

~~am besten Betrachtung im rot. K.S. (mit ω_{MW})~~

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_{MW}(t)$$

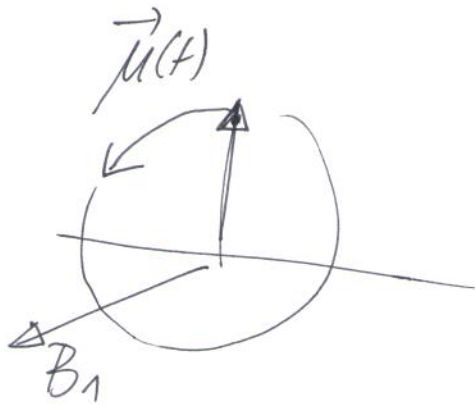
$$= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}}_{\text{Stabfeld}} + \underbrace{B_1 \begin{pmatrix} \cos(\omega_{MW}t) \\ \sin(\omega_{MW}t) \\ 0 \end{pmatrix}}_{\text{Zirkular pol. MW}}$$

am besten Betrachtung im rot. K.S. (mit $\omega_{MW} \text{ um } z$)

$$\vec{B}'(t) = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega_{MW}}{\gamma} \end{pmatrix}$$

Falls $\omega_{MW} = \omega_L = \gamma_e B_0 \rightsquigarrow$

$$\vec{B}'(t) = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$



~~...~~

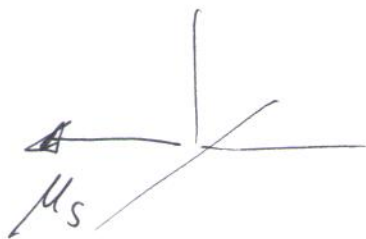
$(\omega_1 = \gamma B_1)$

$$\begin{cases} \dot{\mu}_x = 0 \\ \dot{\mu}_y = \gamma \mu_z \cdot B_1 \\ \dot{\mu}_z = -\gamma \mu_y \cdot B_1 \end{cases} \text{ gekoppelte DG}$$

Lösung $\mu_z(t) = \mu_s \cdot \cos(\omega_1 t)$
 $\mu_y(t) = -\mu_s \cdot \sin(\omega_1 t)$

$\pi/2$ - Puls: Rot. in $-y$ - Achse
 π - Puls: Rot. in $-z$ - Achse

Det. nach $\pi/2$ - Puls



im rot. KS

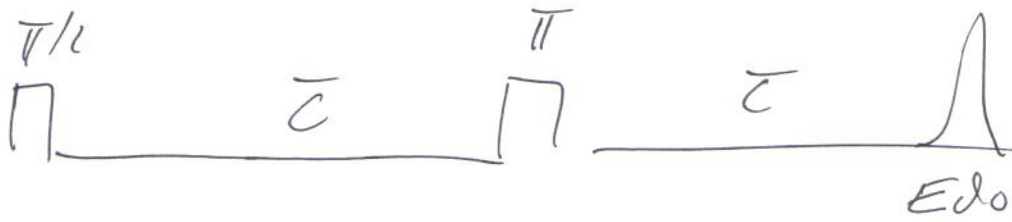


Im Laborsystem Präzession mit $\omega_L = \omega_{Hw}$

Induktion von Strom in Spule (FID)

Hahn - Edo Experiment

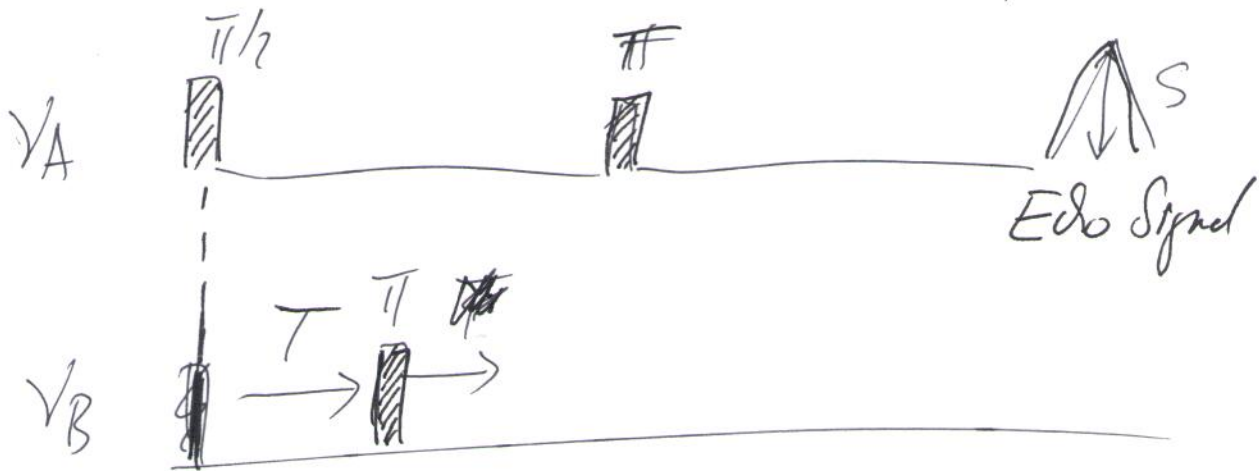
(11)



Erwin Hahn 1950 (Phys. Rev. 80, 580)

Refokussiert alle stehenden in dem. WW.
 {d.h. zeitl. veränderl. in 2τ }

PELDOR Sequenz



Milov CPL 110, 67 (84)

(DEER)

