

Einführung in die EPR-Spektroskopie

Björn Corzilius
Wintersemester 2018/2019

Allgemeine Hinweise

WS 2018/19

Vorlesung Dienstags 17:00-18:15 Uhr B2

Übung Dienstag 16:00-17:00 Uhr B2

2 SWS / 4 CP

Modul:

Einführung in die Theorie der Magnetischen Resonanz

Wahlpflichtmodul in Physikalischer & Theoretischer Chemie

Weitere Vorlesungen aus dem Modul:

Einführung in die Festkörper-NMR Spektroskopie

Einführung in die Hochauflösende NMR Spektroskopie

2 Veranstaltungen für das Modul benötigt, 3 möglich; **EPR ist verpflichtend zur Anerkennung**

Übungen zur Vorlesung:

Übungsaufgaben auf der Webseite (www.solidstateDNP.de) unter teaching

Abgabe des bearbeiteten Übungsblattes in der darauf folgenden Übungsstunde

Tutorin: Victoria Aladin (valadin@solidstateDNP.com)

Leistungsnachweis für EPR Spektroskopie:

Klausur (oder mündliche Abschlussprüfung)

Anmeldung ab letzter Semesterwoche im Sekretariat bei Frau Schneider N140/Raum17

Literatur

- **Allgemein**
 - Chechik, Carter, Murphy: EPR, Oxford Chemistry Primers
 - Lund et al.: Principles and Applications of ESR Spectroscopy, Springer 2011
 - Wertz & Bolton: ESR: Elementary Theory and Practical Applications, 1986
 - Weil & Bolton: EPR: Elementary Theory and Practical Applications, 2007
 - Carrington & McLachlan: Introduction to MR, Halper 1970
 - Eaton, Eaton, Weber: Quantitative EPR, Springer, 2010
- **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
- **Skripte**
 - Jeschke: Vorlesungsskript Einführung in die ESR-Spektroskopie
- **Buch-Kapitel**
 - Methods in Physical Chemistry, Wiley-VCH 2007
 - Haken & Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Springer 1991
- **Organische Radikale**
 - Gersen, Huber: ESR Spectroscopy of Organic Radicals, 2003
- **Übergangsmetalle & Lanthanoide**
 - Abragam & Bleaney: EPR of Transition Ions, Oxford 1970
 - Pilbrow: Transition Ion EPR, Clarendon 1991
- **Anwendungen**
 - Drescher & Jeschke: EPR Spectroscopy Applications in Chemistry and Biology, Springer 2012
 - Misra: Multifrequency EPR: Theory and Applications, Wiley 2010

Inhalt

- **Allgemeines + Historisches**
- **Theoretische Grundlagen**
 - Pauli'sche Spinmatrizen
 - Spin-Hamilton Operator
- **Das EPR-Spektrometer**
- **Organische Radikale in Lösung**
 - Hyperfein-Wechselwirkung
 - g-Wert
- **Organische Radikale im Festkörper**
 - Anisotrope Wechselwirkungen
- **Übergangsmetallkomplexe im Festkörper**
 - $S > 1/2$
 - Nullfeldaufspaltung
- **Puls-EPR Methoden**
 - Bloch-Gleichungen
 - Kohärenz und Relaxation
 - Hyperfein-Spektroskopie
 - ENDOR
 - ESEEM/HYSCORE
 - Dipolare Spektroskopie
 - PELDOR/DEER
 - DQEPR
 - RIDME
- **Dynamische Kernpolarisation**
 - Overhauser DNP in Flüssigkeiten
 - Solid State DNP

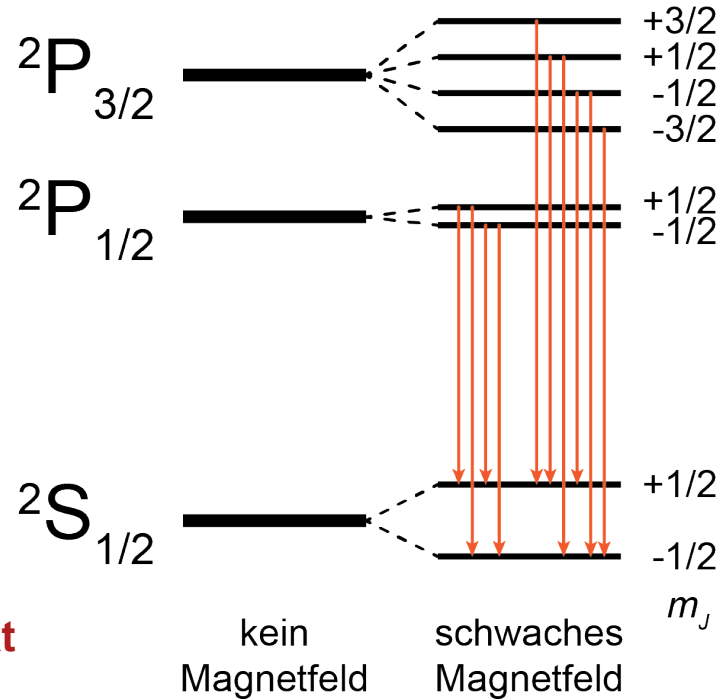
EPR und NMR

Gemeinsame Geschichte und gemeinsame Zukunft?

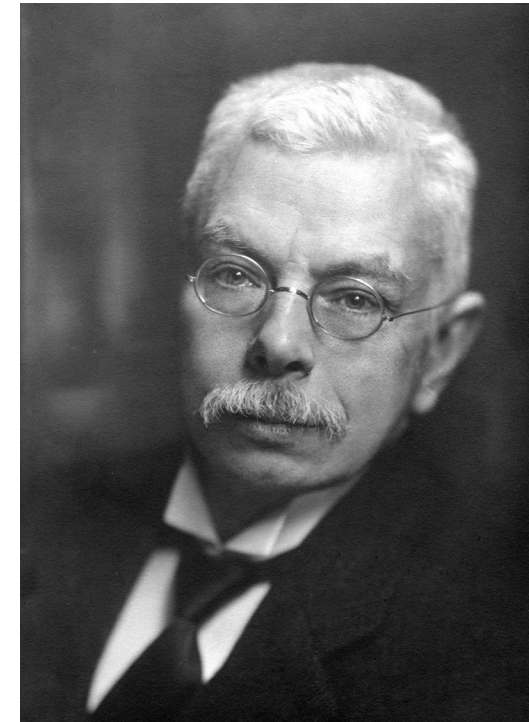
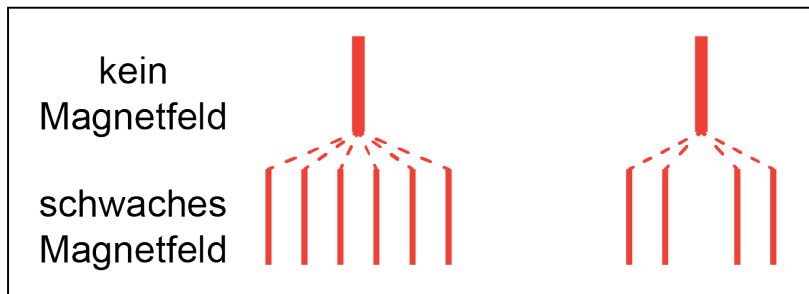
1896: Zeeman-Effekt



Natrium D-Linien



Anomaler Zeeman-Effekt
(Spin noch unbekannt)



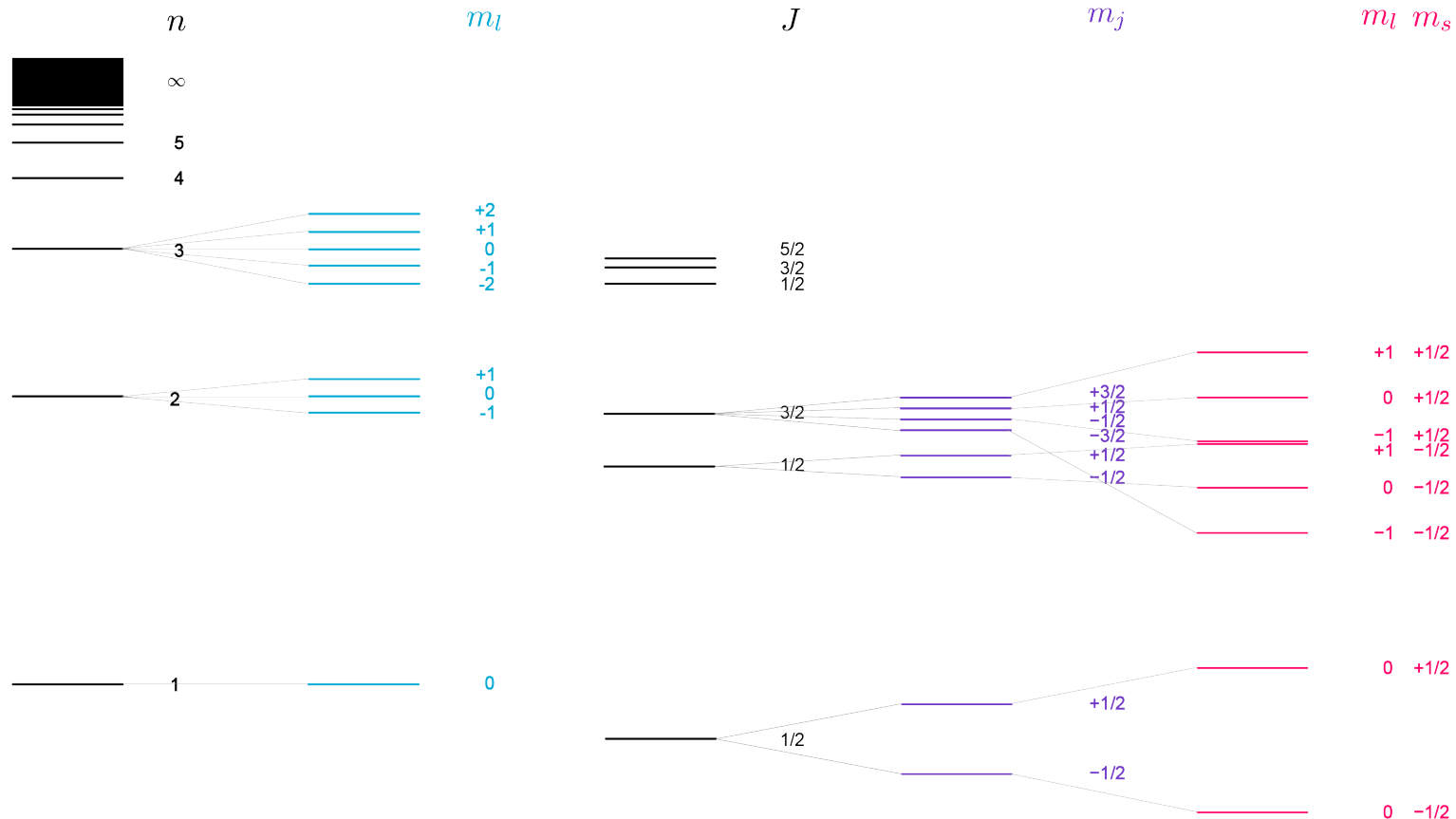
Pieter Zeeman

*1865 (Zonnemaire, NL)

†1943 (Amsterdam, NL)

Niederländischer Physiker
1902 Nobelpreis für Physik
Professor in Leiden und Amsterdam

Spin-Aufspaltung im starken Magnetfeld



Bohr

Lösungen der Schrödinger-Gleichung ohne Spin.

Normaler Zeeman-Effekt

Magnetfeld ohne Berücksichtigung des Spins.

Feinstruktur

Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Korrektur.

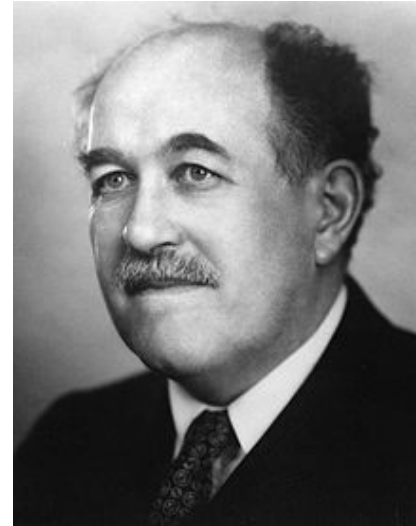
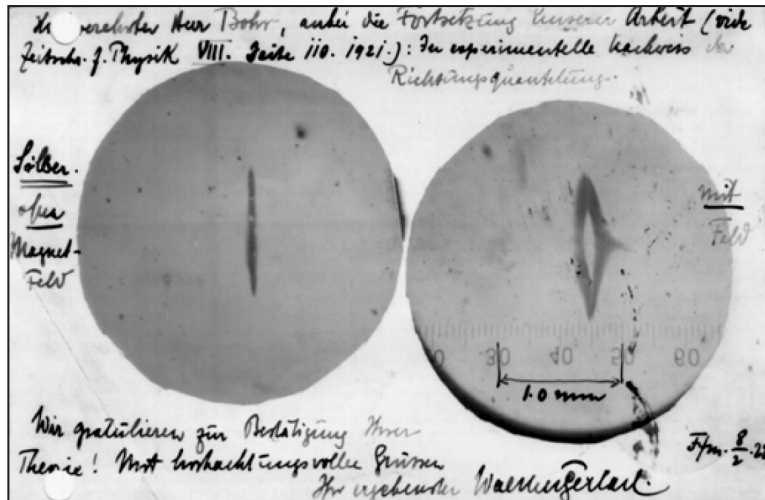
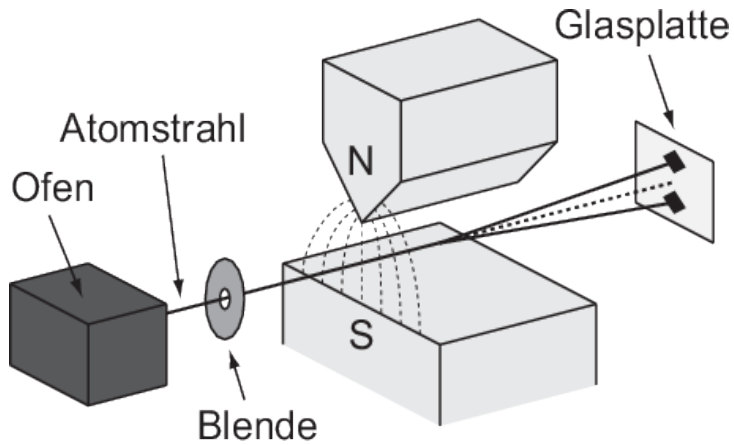
Anomaler Zeeman-Effekt

Magnetfeld mit Berücksichtigung des Spins.
 $B < \text{Is-Kopplung}$

Paschen-Back-Effekt

Magnetfeld mit Berücksichtigung des Spins.
 $B > \text{Is-Kopplung}$

1922: Stern–Gerlach-Experiment



Otto Stern
*1888 (Sohrau, Ober-Schlesien)
†1969 (Berkeley, Kalifornien)

Habilitierte 1915 in Frankfurt
Ab 1921 Privatdozent
1943 Nobelpreis für Physik



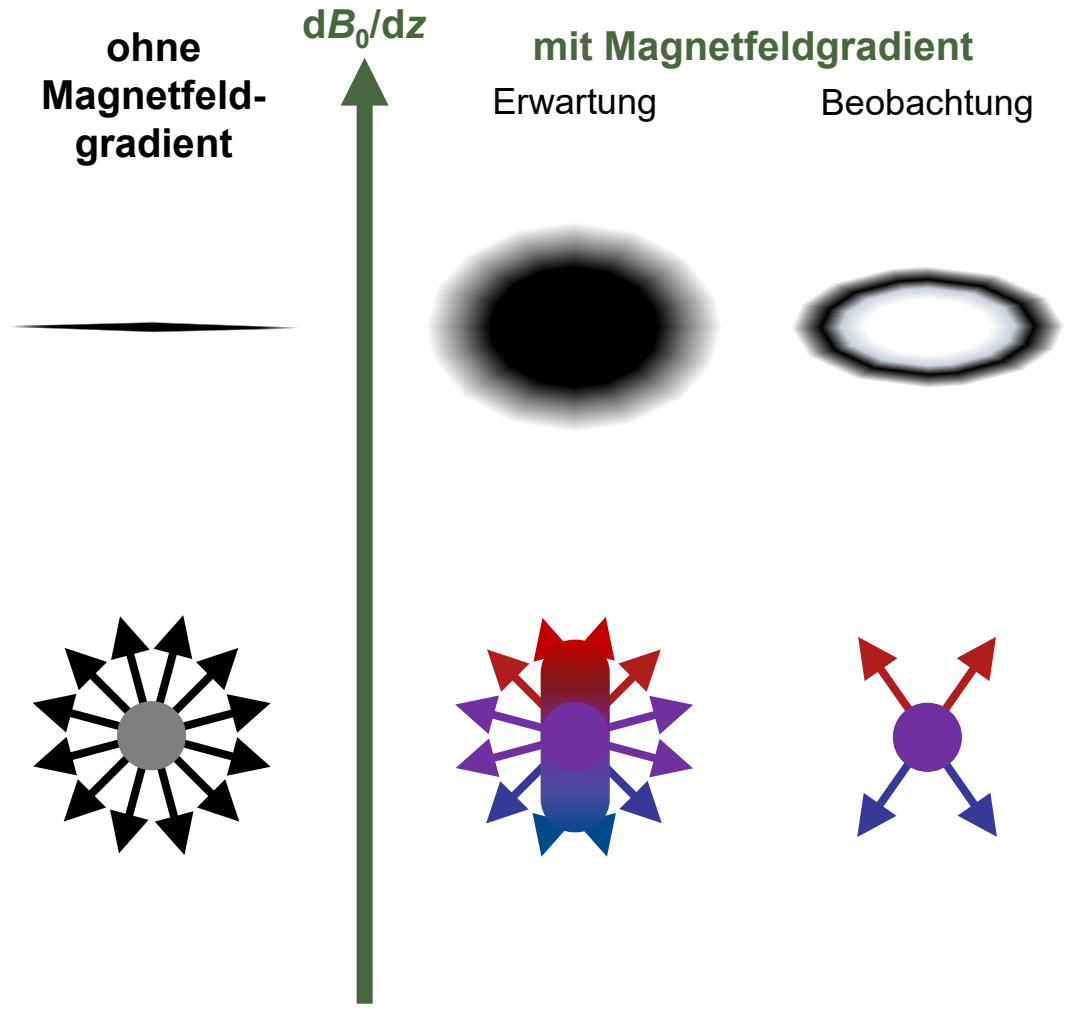
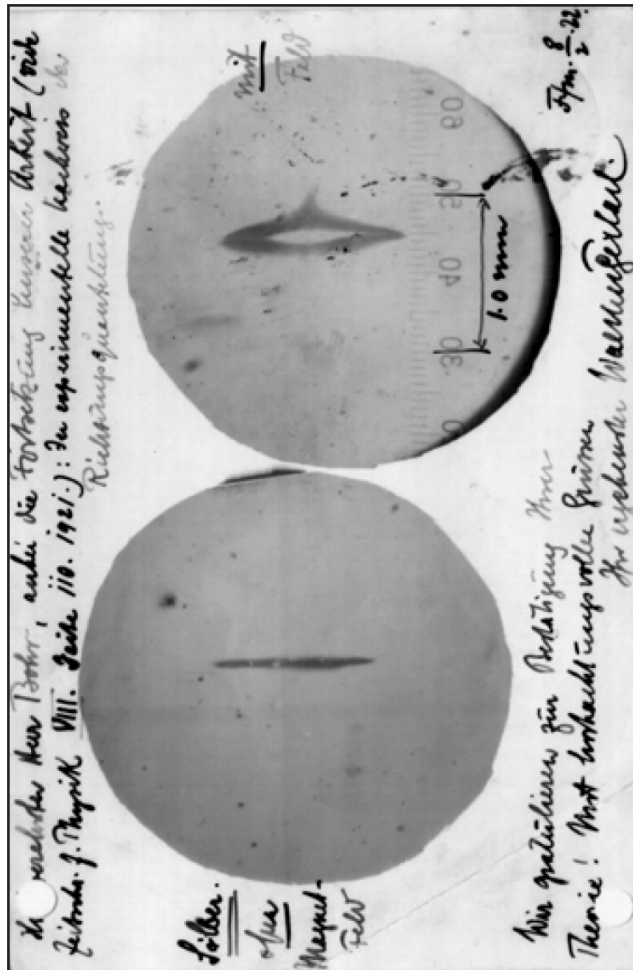
Walter Gerlach
*1889 (Biebrich)
†1979 (München)

Ab 1920 an Goethe-Uni
(Extraordinarius Professor)

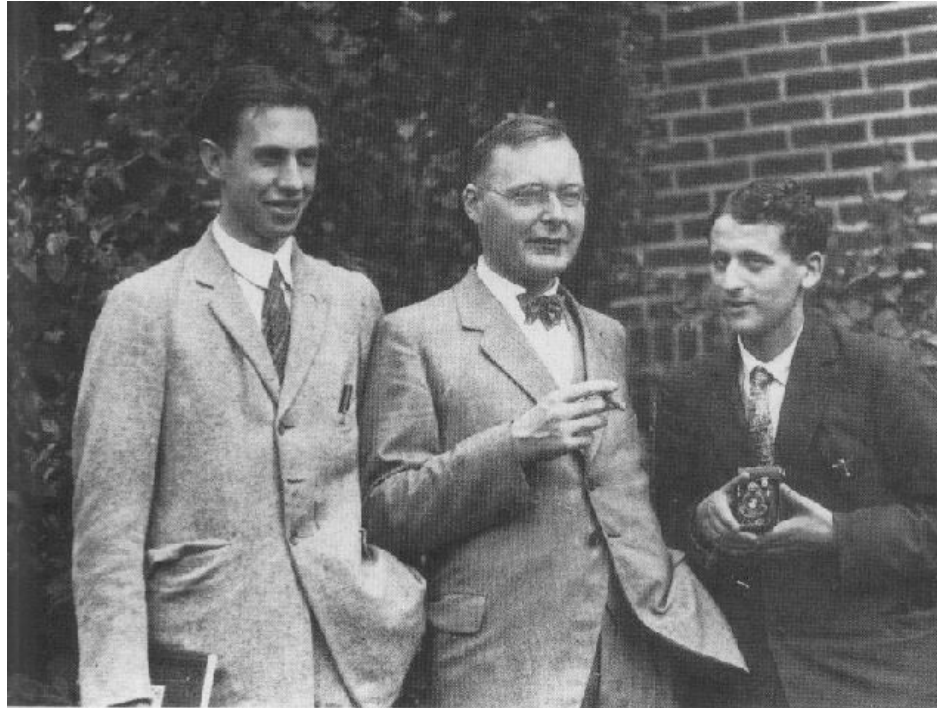
Stern–Gerlach-Experiment



Stern-Gerlach-Experiment



1925: Postulation des Eigendrehimpulses



George Uhlenbeck

Hendrik Kramers

Samuel Goudsmit

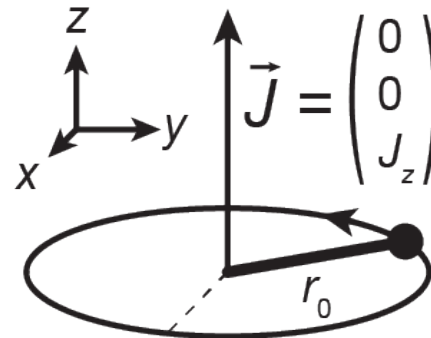
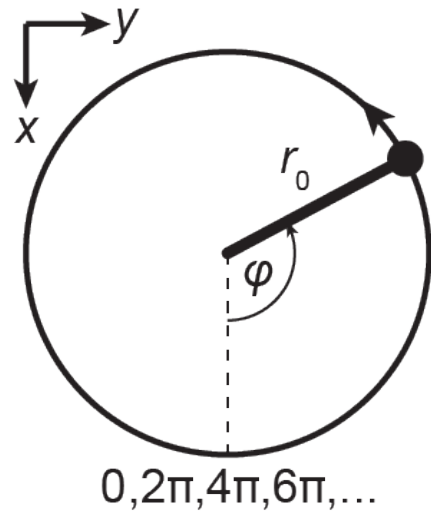
Magnetisches Spin-Moment

→ *Quantenmechanisches Modell
des Spins durch Pauli und Dirac*

$$\vec{\mu}_S = \frac{g \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

Die quantenmechanische Rotation

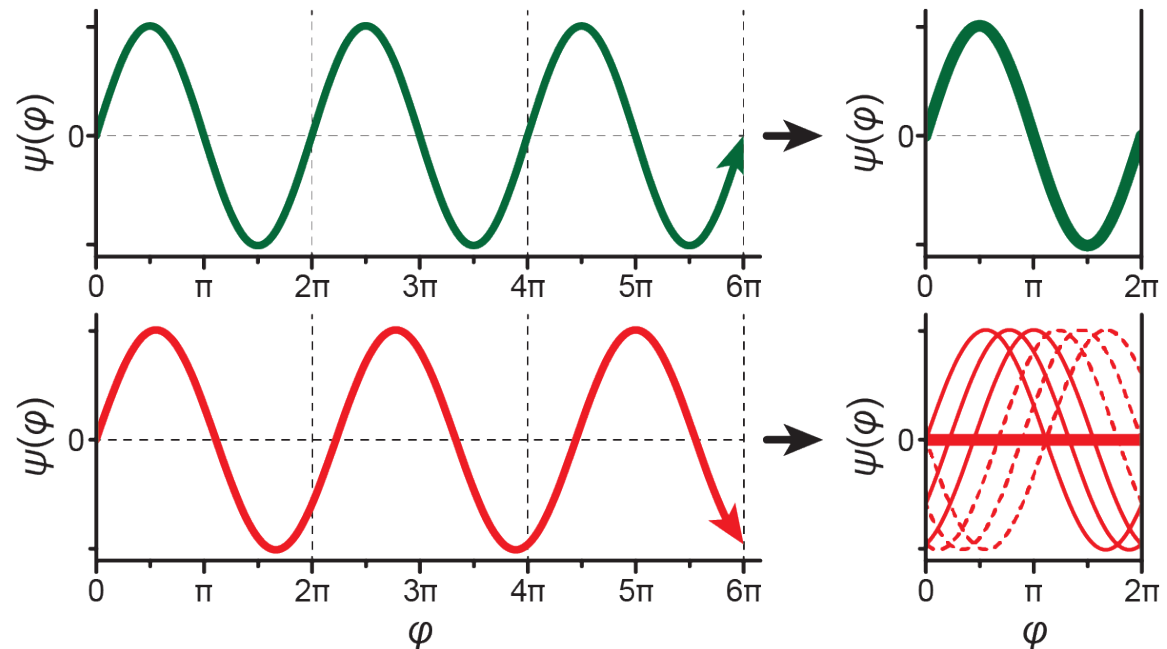
$$\hat{H}\psi_J(\varphi) = E_J\psi_J(\varphi)$$



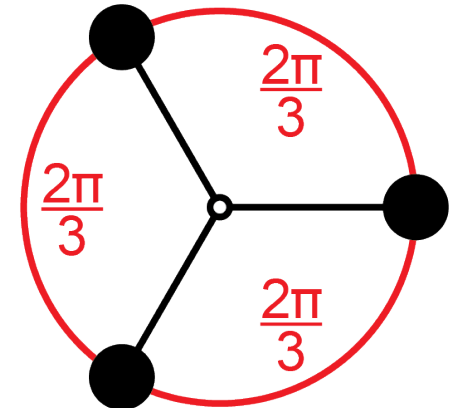
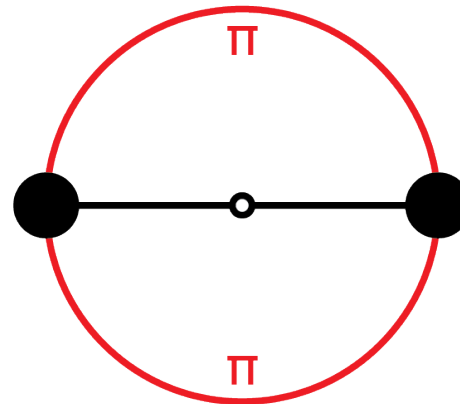
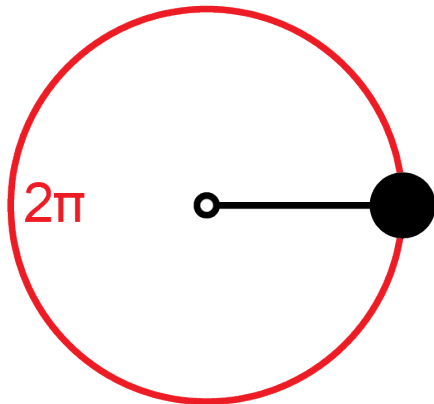
Randbedingungen:

Ansonsten
destruktive Interferenz!

$$\begin{cases} \psi_J(\varphi=0) = \psi_J(\varphi=2\pi) \\ \left. \frac{\partial \psi_J(\varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=0} = \left. \frac{\partial \psi_J(\varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=2\pi} \end{cases}$$



Symmetrie im 2D-Raum (ohne Spin!)



Identität erreicht nach Winkel:

$$\varphi = 2\pi$$

$$\varphi = \pi$$

$$\varphi = 2/3\pi$$

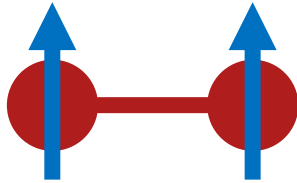
Erlaubte Rotationsquantenzahlen:

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$J = 0, 2, 4, 6, \dots$$

$$J = 0, 3, 6, 9, \dots$$

ortho-Wasserstoff



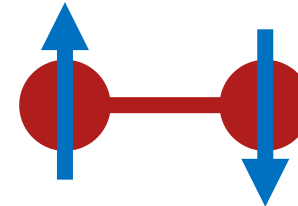
$$i_1 = 1/2 \quad i_2 = 1/2$$

$$I = 1$$

drei mögliche Spin-Wellenfunktionen:

$$|\alpha\alpha\rangle \quad |\beta\beta\rangle \quad (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)/2^{1/2}$$

para-Wasserstoff



$$i_1 = 1/2 \quad i_2 = 1/2$$

$$I = 0$$

eine mögliche Spin-Wellenfunktionen:

$$(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)/2^{1/2}$$

Erlaubte Rotationsquantenzahlen:

$$J = 1, 3, 5, 7, \dots$$

$$J = 0, 2, 4, 6, \dots$$

Der Spin — Rotationssymmetrie



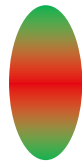
Spin-0

—



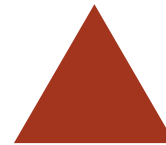
Spin-1

360°



Spin-2

180°



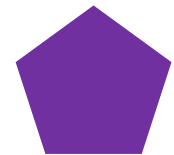
Spin-3

120°



Spin-4

90°



Spin-5

72°

Bosonen

Fermionen

Spin-1/2

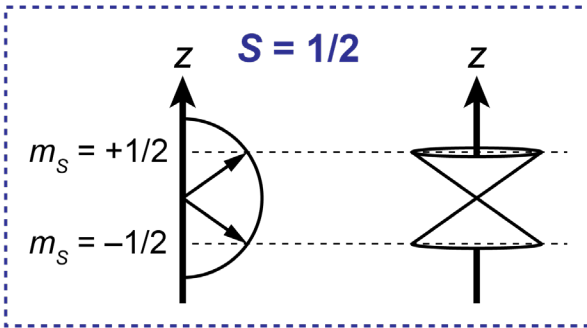


720°



Möbius-Band

Die Richtungsquantelung der Rotation

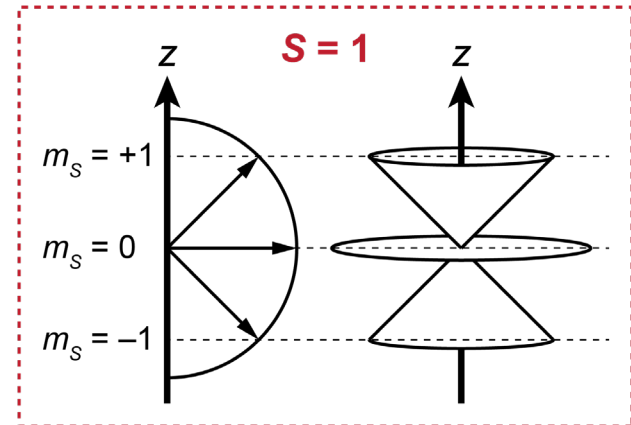


Spin-Quantenzahl S

Spin-Drehimpuls $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$

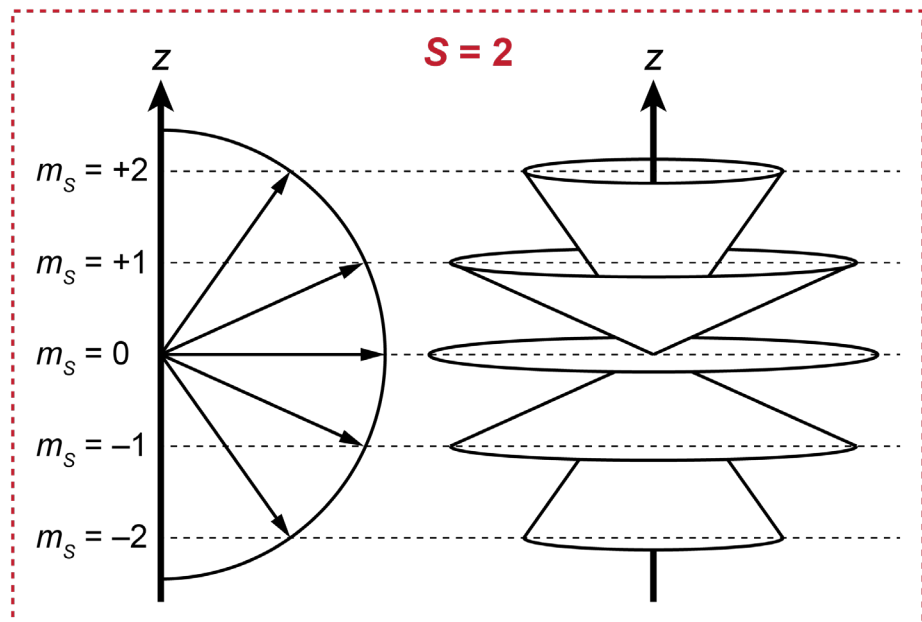
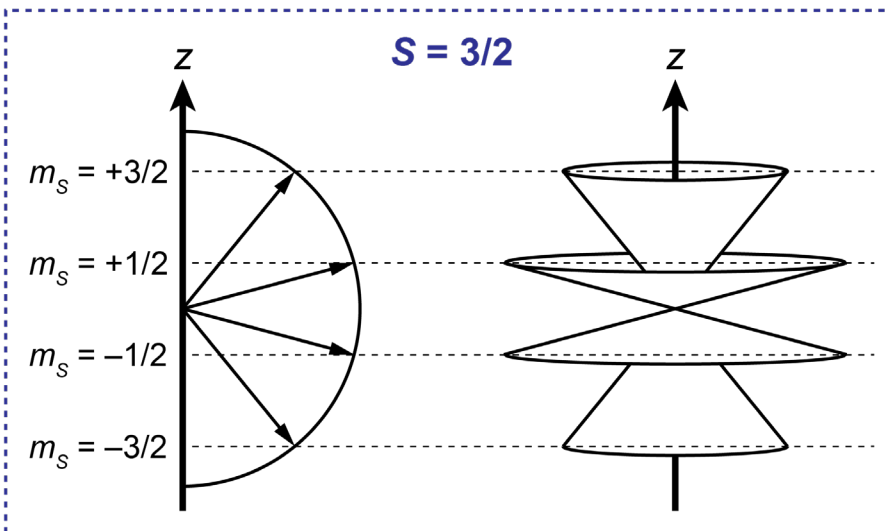
magnetische Spin-Quantenzahl
 $m_s = \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$

z-Komponente des Spin-Drehimpulses $\vec{S} \cdot \vec{e}_z = S_z = m_s \hbar$

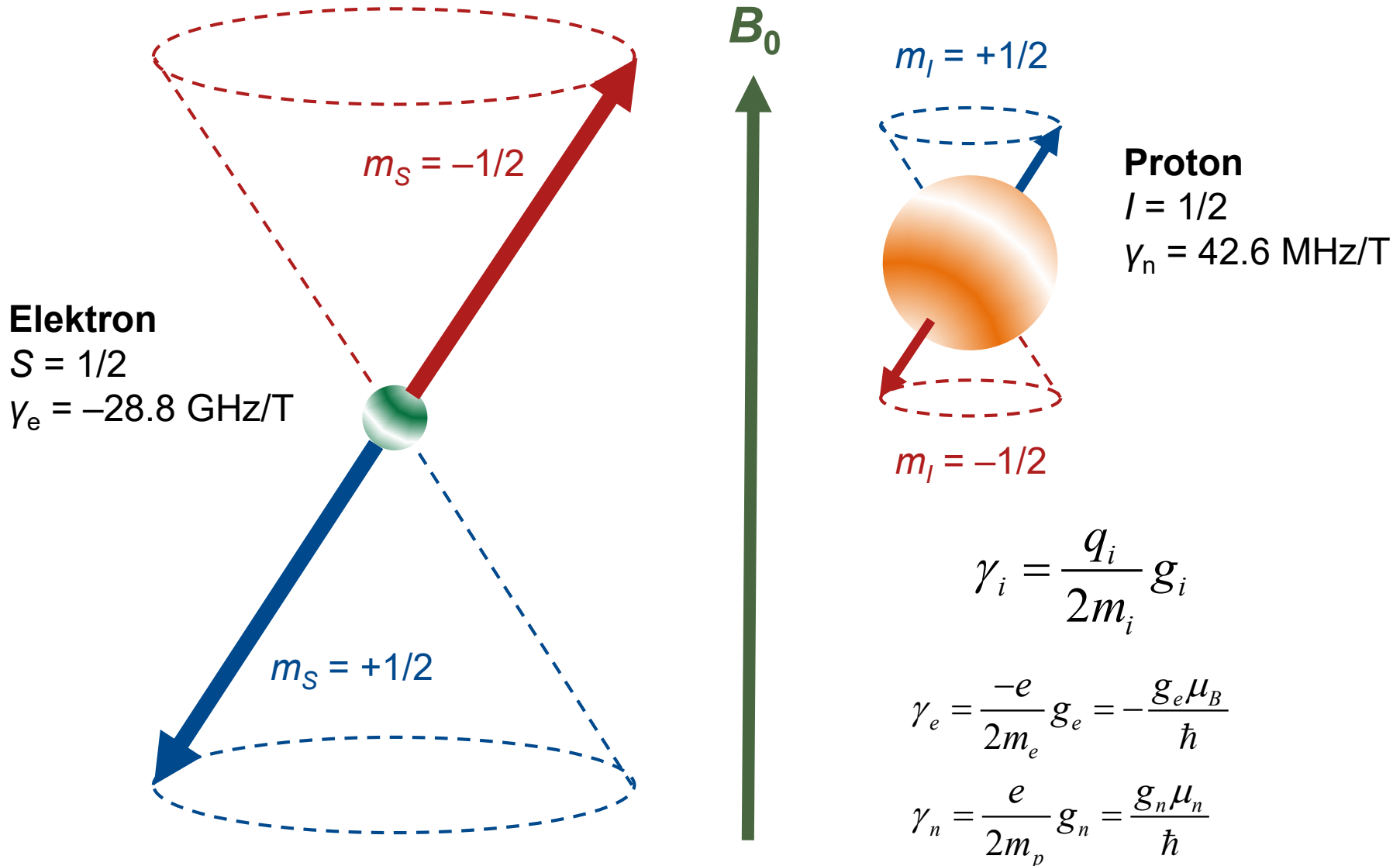


halbzahlige S: Kramers-Systeme

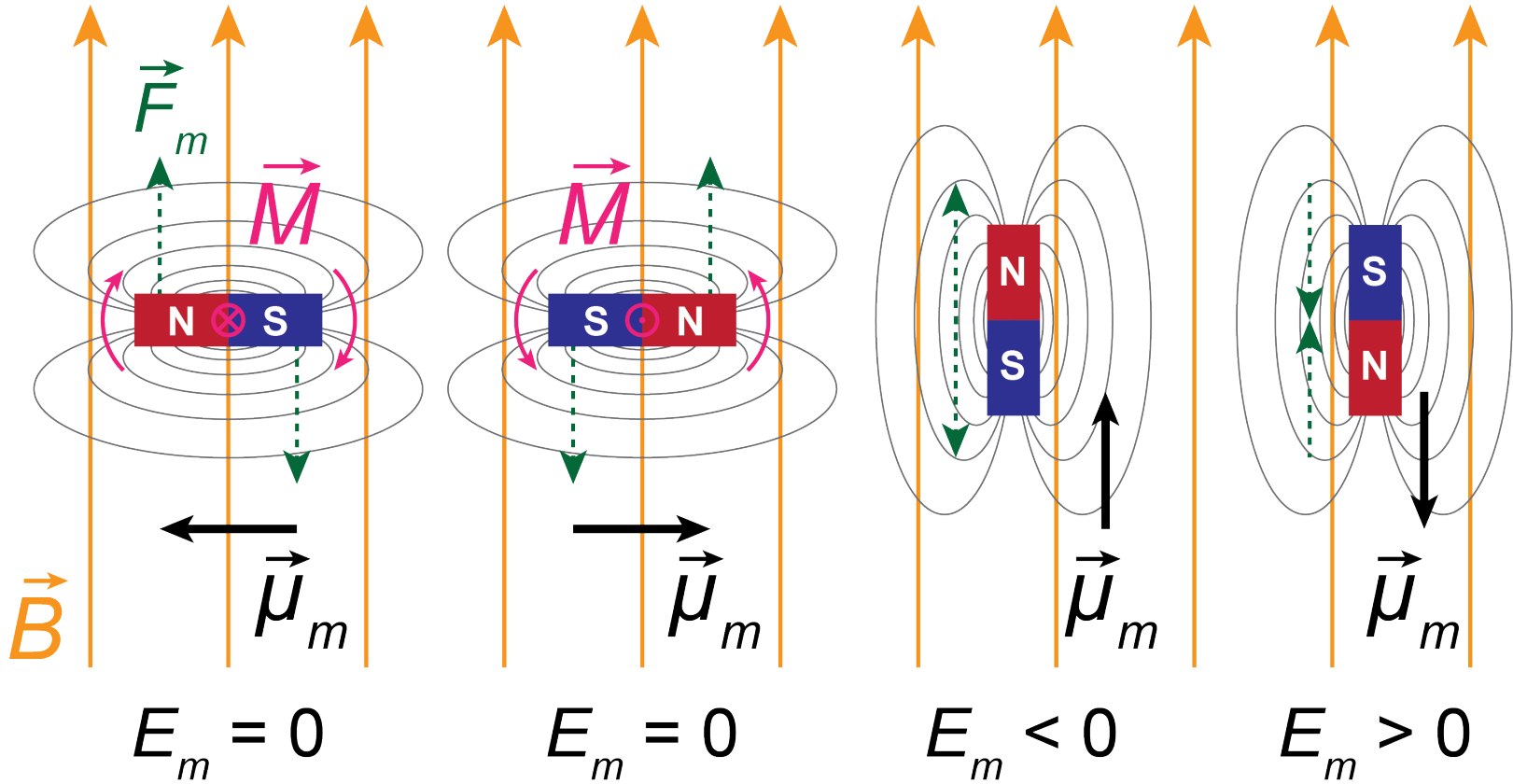
ganzzahlige S: nicht-Kramers-Systeme



Spin-Moment: Elektronenspin vs. Kernspin



Wechselwirkung Dipol-Feld



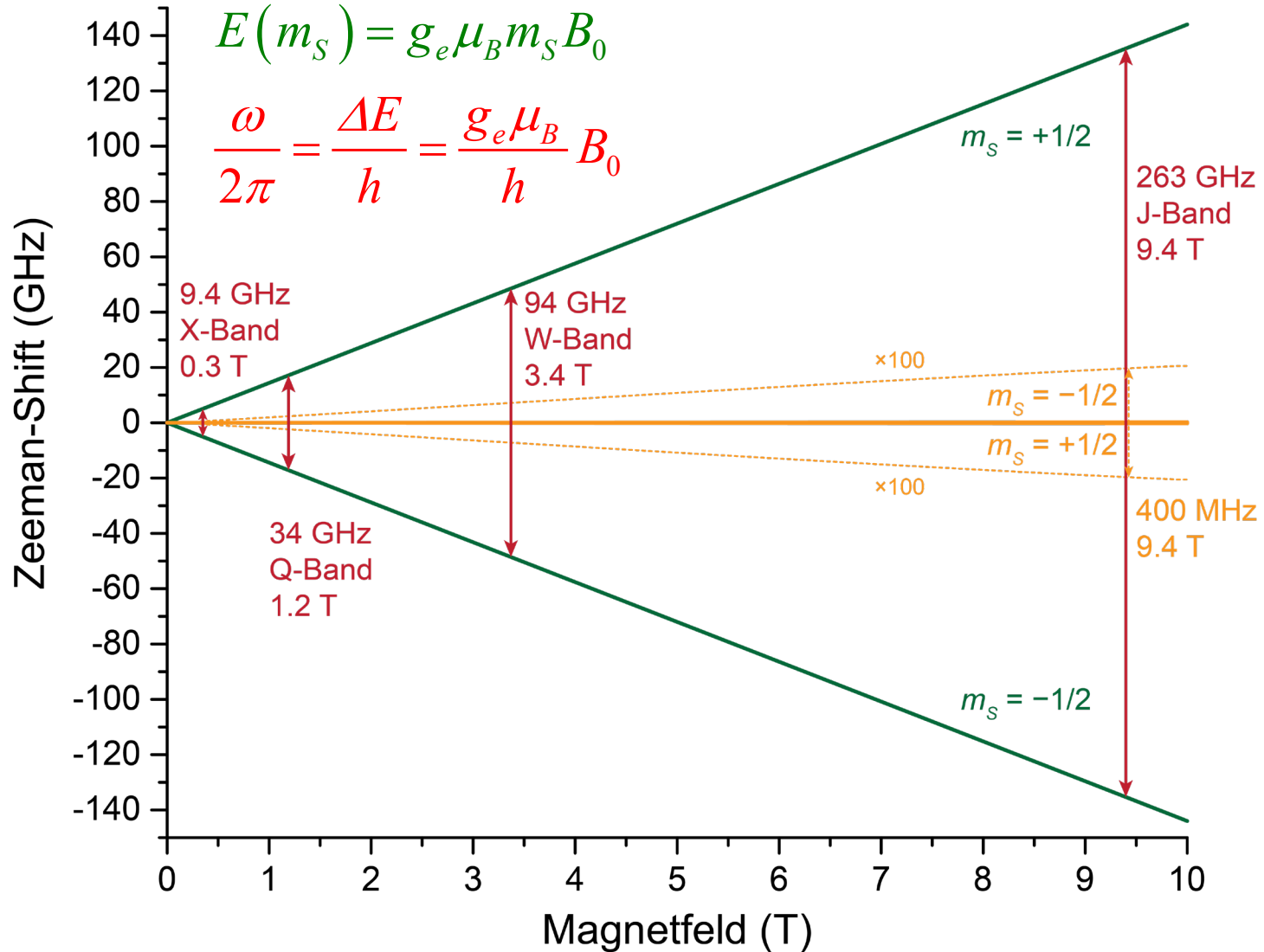
Drehmoment

$$\vec{M} = \vec{\mu}_m \times \vec{B}$$

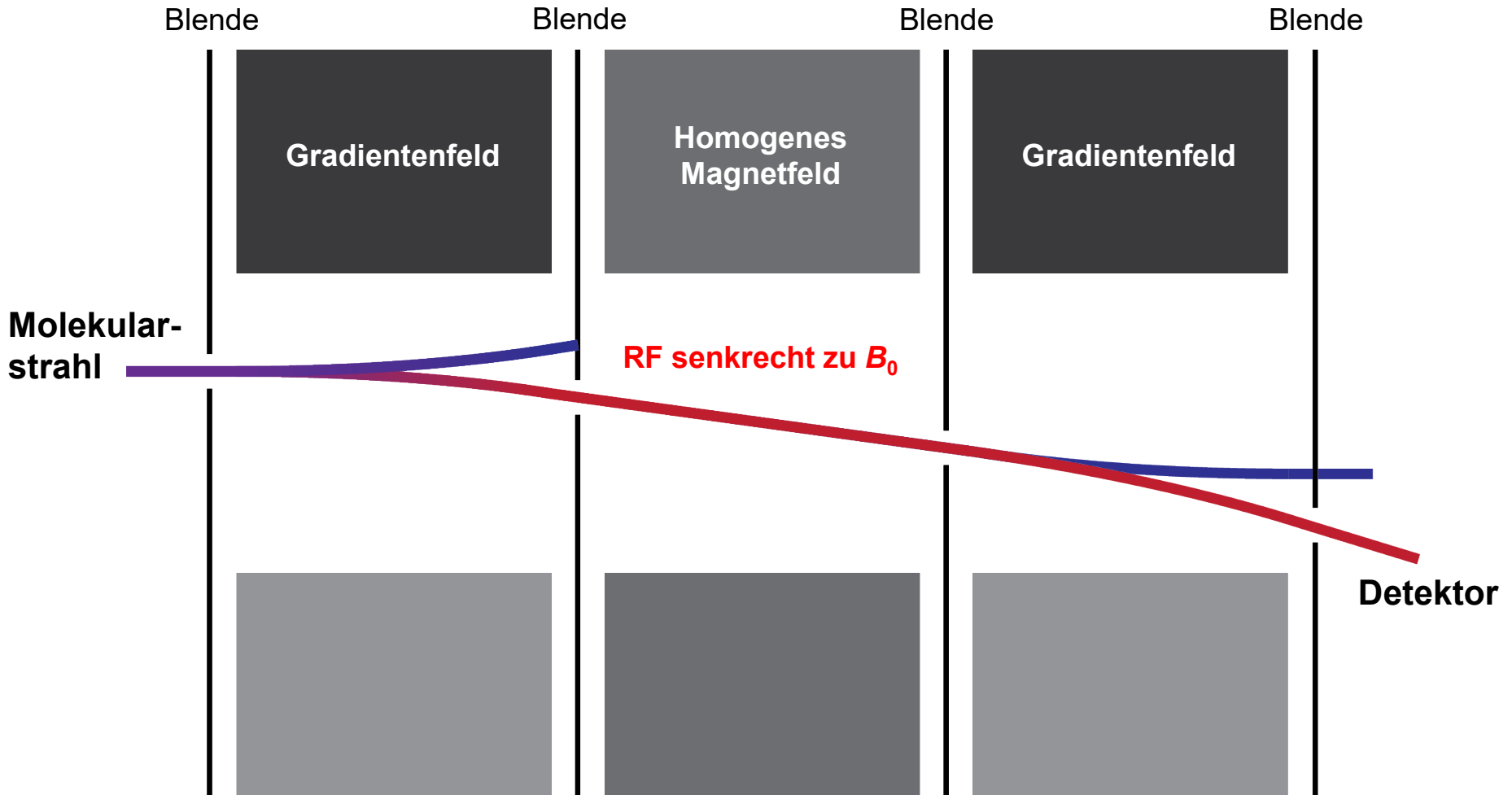
potentielle Energie

$$E_m = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B}$$

Zeeman-Aufspaltung



Rabi's 1. MR-Experiment: Aufbau



Spin-Übergänge in einem Spin-selektierten Molekularstrahl

1938: Rabi-Experiment

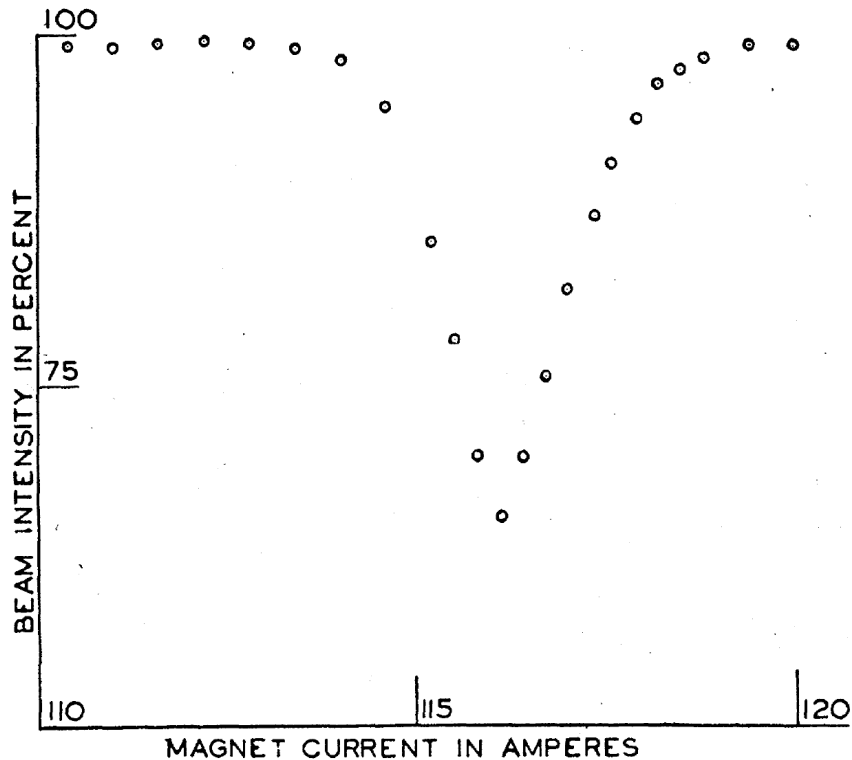


FIG. 1. Curve showing refocused beam intensity at various values of the homogeneous field. One ampere corresponds to about 18.4 gauss. The frequency of the oscillating field was held constant at 3.518×10^6 cycles per second.



Isidor Isaac Rabi

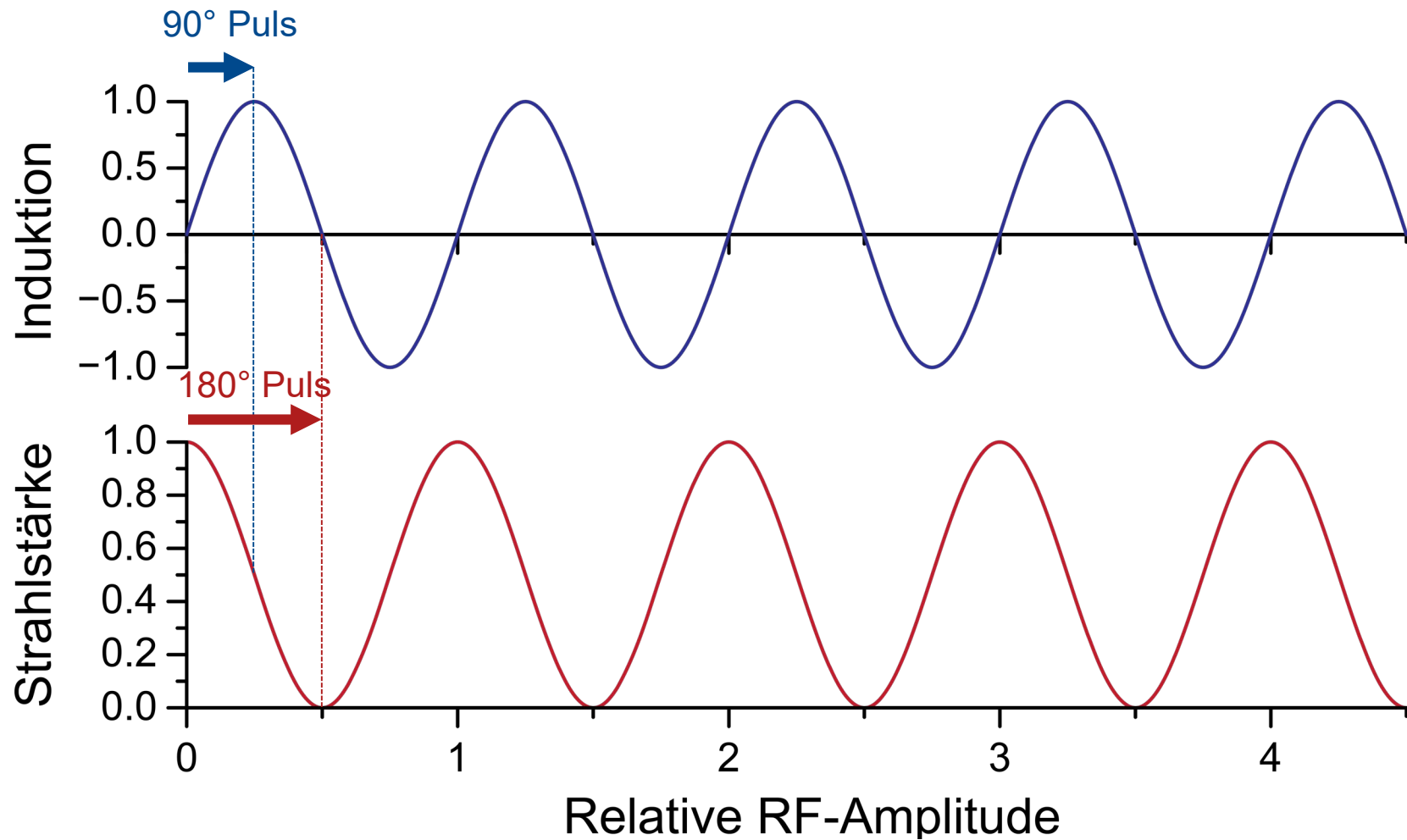
*1898 (Rymanów, Galizien)

†1988 (New York)

Professor an Columbia University
1944 Nobelpreis für Physik

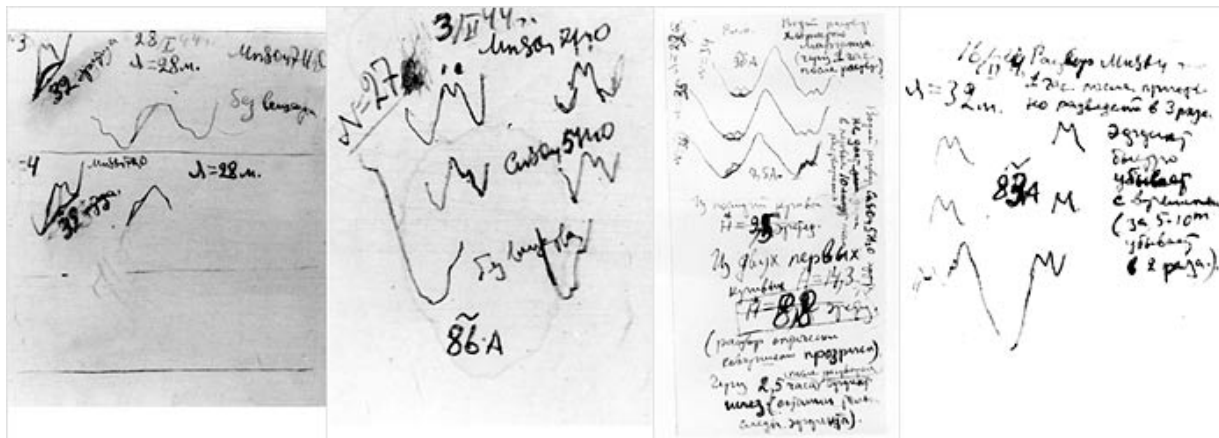
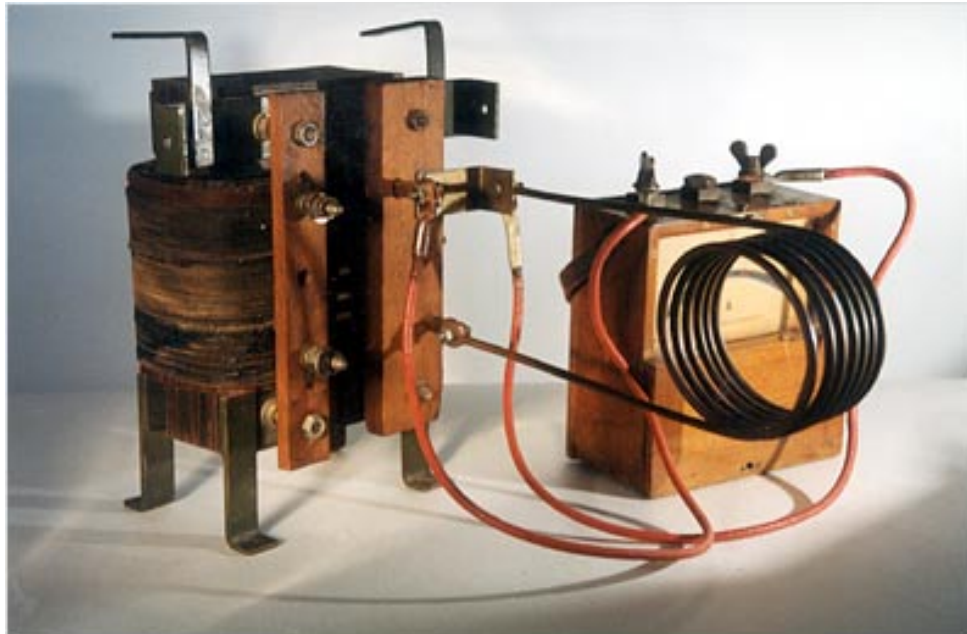
Erstes NMR-Experiment (^7Li , 0.2 T, 3.5 MHz)

Rabi-Oszillationen



Grundlage der (gepulsten) Magnetresonanz

1944: Zavoisky-Experiment

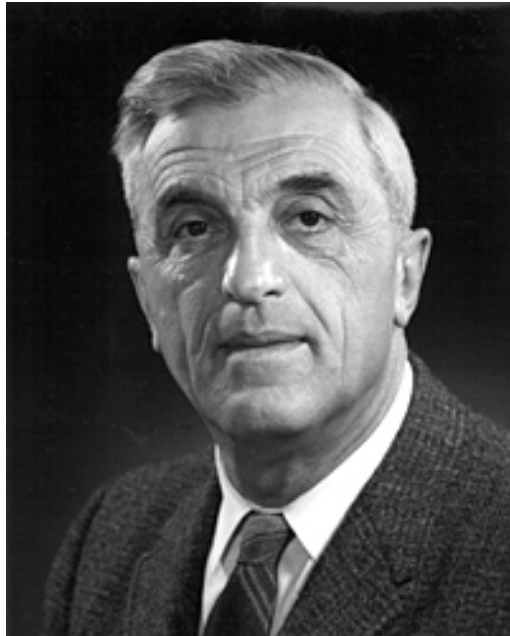


Yevgeny Zavoisky
*1907 (Mogilyov-Podolsk)
†1976 (Moskau)

Sovietischer Physiker
Wissenschaftler in Kazan

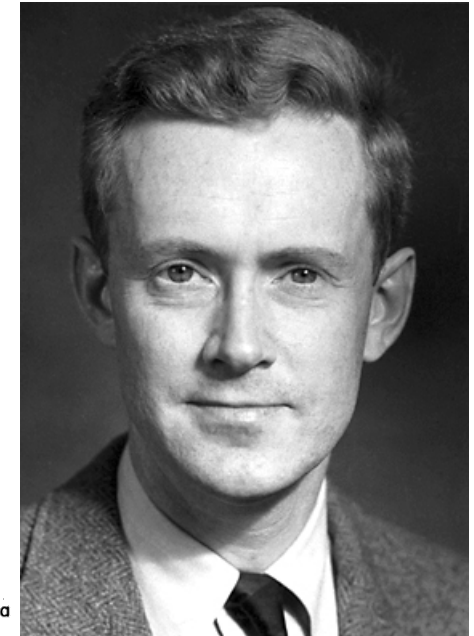
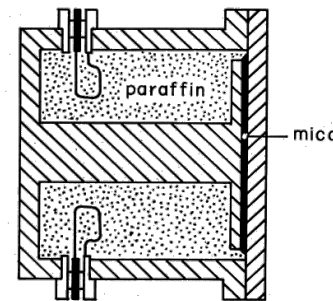
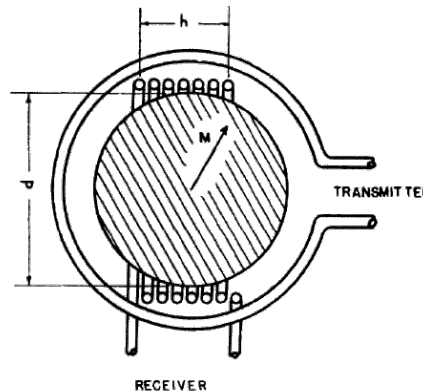
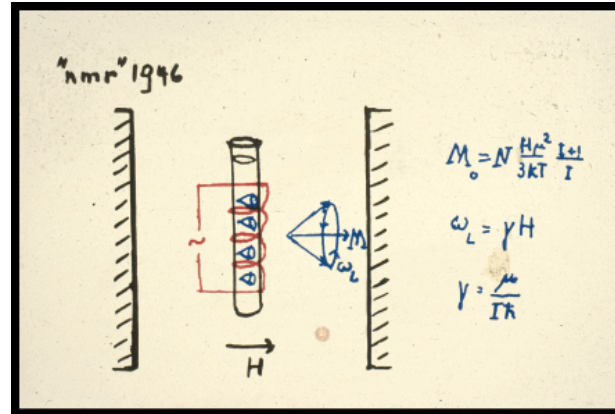
**Detektion der
EPR-Induktion**

1946: Detektion der Kerninduktion



Felix Bloch
*1905 (Zürich)
†1983 (Zürich)

Professor in Stanford und Berkeley
1952 Nobelpreis für Physik



Edward Mills Purcell
*1912 (Taylorville, Illinois)
†1997 (Cambridge, Massachusetts)

Professor an MIT und Harvard
1952 Nobelpreis für Physik

**Erste Detektion der NMR
in flüssiger und fester Phase**

Detektion der Kerninduktion — Geburt der heutigen NMR

Protein-Strukturparameter durch MR

Short/medium-distance

1.5 – 5 Å

One-bond couplings (through bond/space)

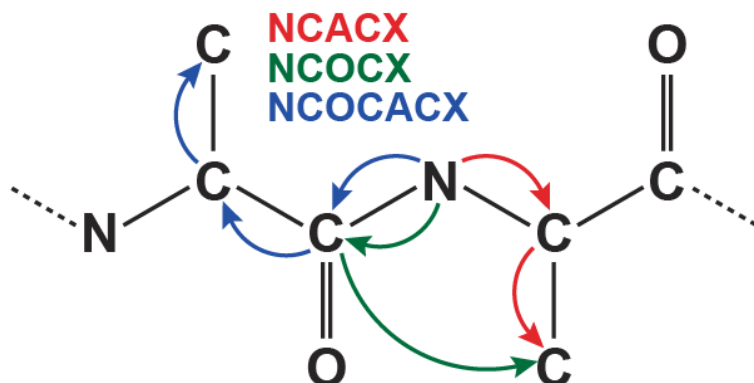
→ Connectivity/Assignments Solid-state
+ Solution

Chemical shift analysis **NMR**

→ Secondary structure elements

Multi-bond couplings (through space)

→ Secondary/tertiary structure, Solid-state
inter-sheet/turn arrangement, ... **NMR**



Long-distance

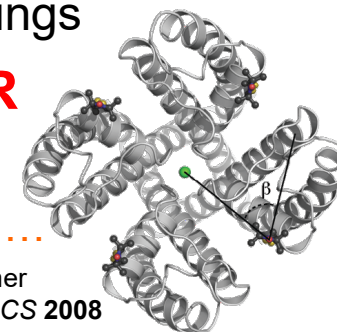
10 – 100 Å

Electron–electron couplings

between spin-tags **EPR**
(Jeschke, Prisner, ...)

→ Subunit arrangement,
folding, ligand binding, ...

Image: KcsA tetramer
Endeward et al., JACS 2008



Paramagnetic shift analysis Solution
+ relaxation enhancement + Solid-state
NMR

→ Local structure, folding, ligand binding, ...

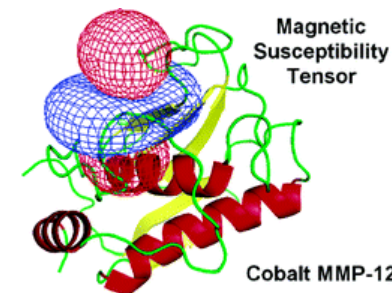
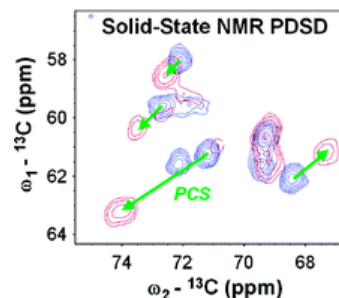


Image: Cobalt MMP-12, Balayssac et al., JACS 2007

Protein-Strukturparameter durch MR

**NMR leidet an
geringer
Empfindlichkeit
aufgrund kleiner
thermischer
Polarisation**

Short/medium-distance

Long-distance

1.3

One-bond coup

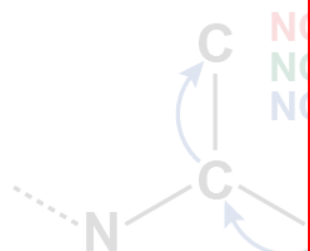
→ Connectivity/

Chemical shift a

→ Secondary st

Multi-bond coup

→ Secondary/ter
inter-sheet/tu



ings

R

er
CS 2008

ysis
ent

Solution
+ Solid-state
NMR

ligand binding, ...

Magnetic
Susceptibility
Tensor

Cobalt MMP-12



Image: Cobalt MMP-12, Balayssac et al., JACS 2007

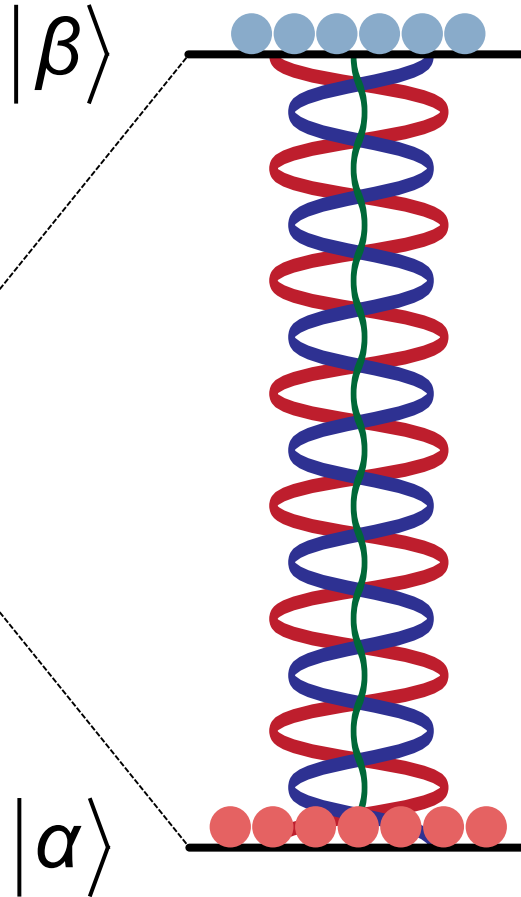
Das Empfindlichkeits-Problem

Spin-Polarisation

$$P = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \tanh\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right)$$

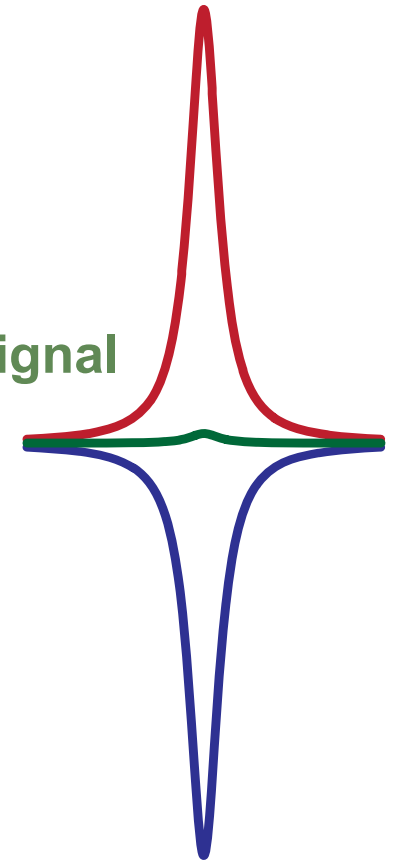
$P \approx 0.01\%$

$\text{SNR} \sim N^{0.5} \sim P$



Absorption

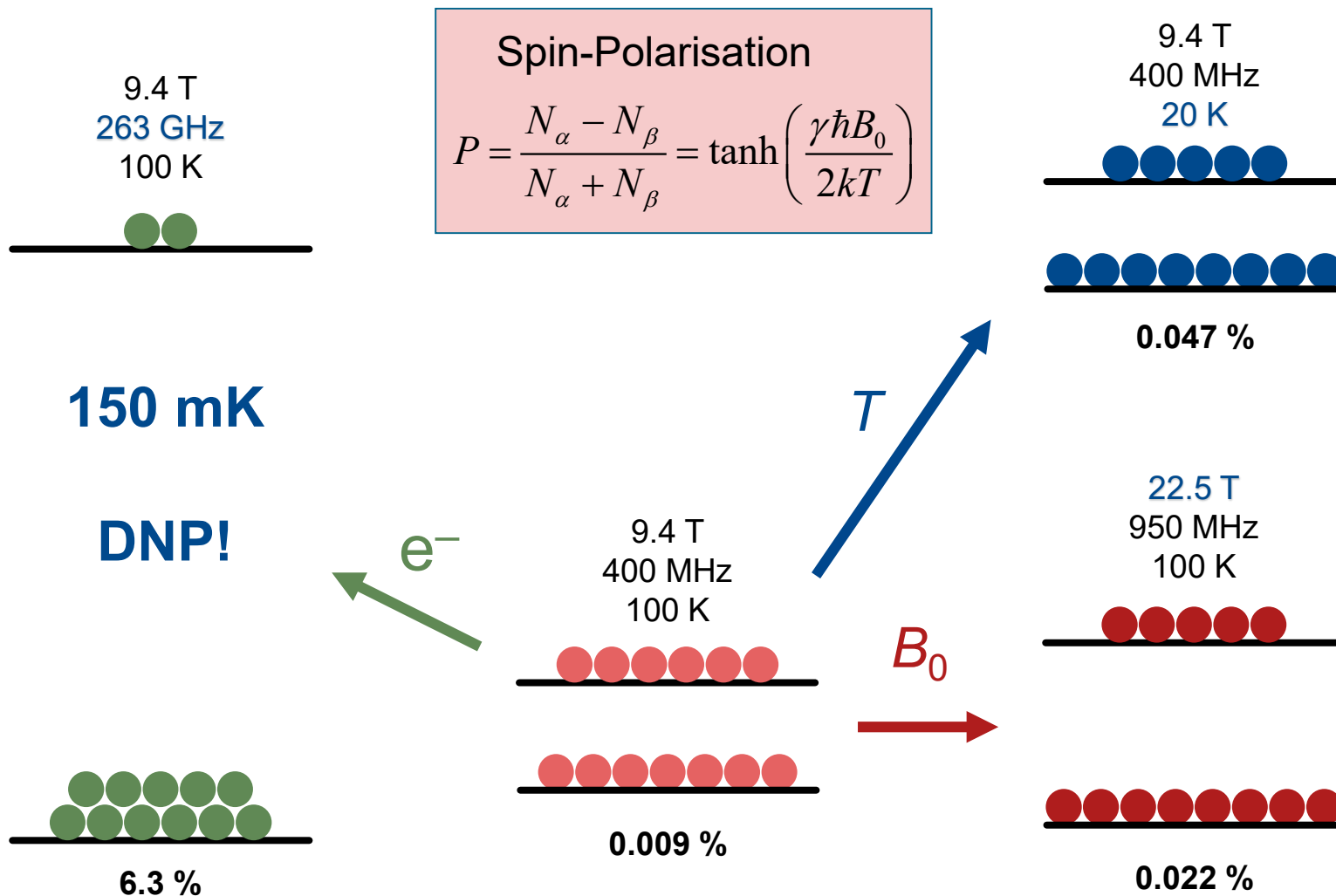
Netto-Signal



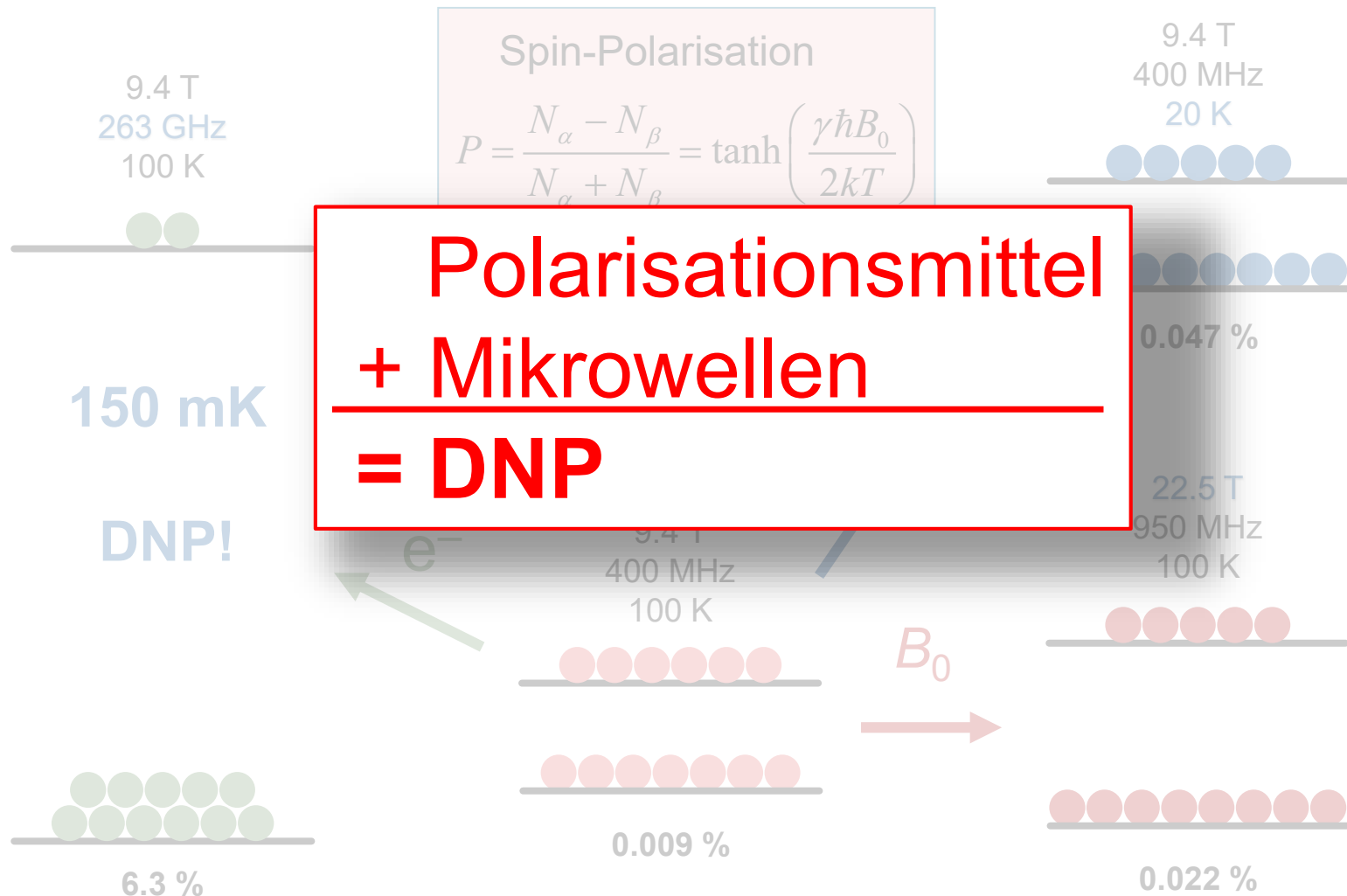
Stimulierte Emission

10⁸-fach längere Aufnahme i.V.z. vollst. Polarisation

Wege zur Steigerung der Empfindlichkeit



Wege zur Steigerung der Empfindlichkeit



Dynamische Kernpolarisation

- **1953 Postuliert durch Overhauser in leitfähigen Festkörpern**

Overhauser, Phys. Rev. 92, 411 (1953)

- **Overhauser Effekt im gleichen Jahr von Carver und Slichter nachgewiesen**

Carver and Slichter, Phys. Rev. 92, 212 (1953)

- **Erstmals DNP in nicht-leitenden FKs unabhängig von Jeffries, Uebersfeld und Abragam am Ende der 1950er**

Jeffries, Phys. Rev. 106, 164 (1957)

Abraham et al., Phys. Rev. 106, 165 (1957)

Erb, Motchane, and Uebersfeld, CR. Hebd. Acad. Sci. 246, 2121 (1958)

Abragam and Proctor, CR. Hebd. Acad. Sci. 246, 2253 (1958).

**Spielwiese für Physiker
während der
1960er und 70er Jahre**

Seit 10 Jahren Renaissance im Hochfeld!

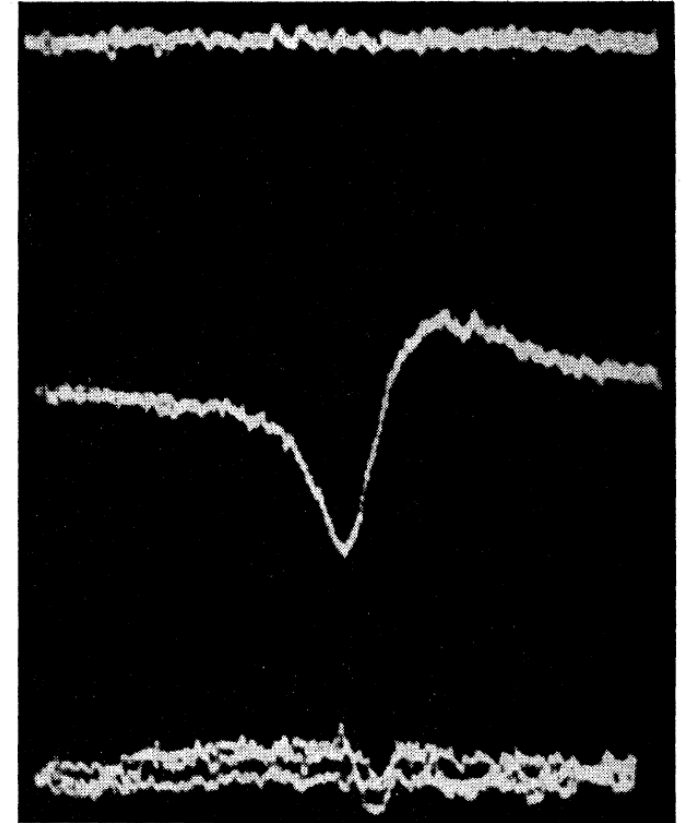


FIG. 1. Oscilloscope pictures of 50-kc/sec nuclear resonance absorption vs static magnetic field. Field excursion 0.2 gauss. Top line: Li^7 resonance (lost in noise). Middle line: Li^7 resonance enhanced by electron saturation. Bottom line: Proton resonance in glycerin sample.

Carver and Slichter, Phys. Rev. 92, 212 (1953)