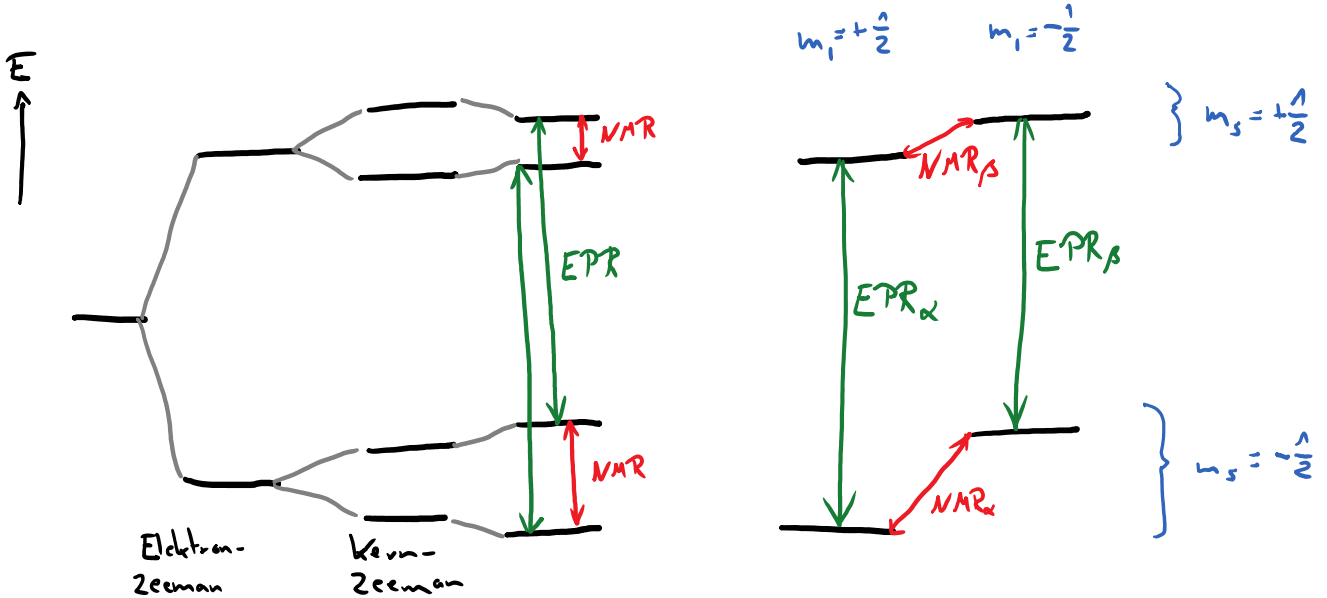


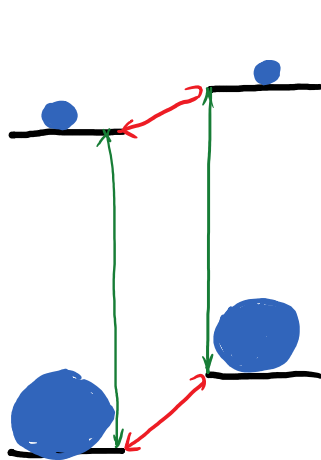
Electron Nuclear Double Resonance

Bsp.: 1-Elektron, 1-Kernspin-System ($S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$) (z.B. $e^-, ^1H$)

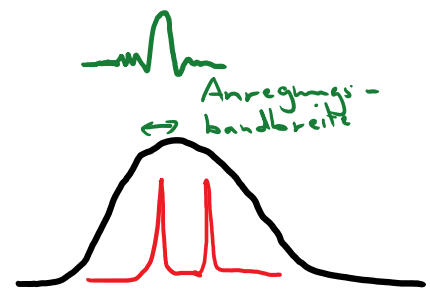


Polarisation der Übergänge $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E_{N2}}{k_B T}}$

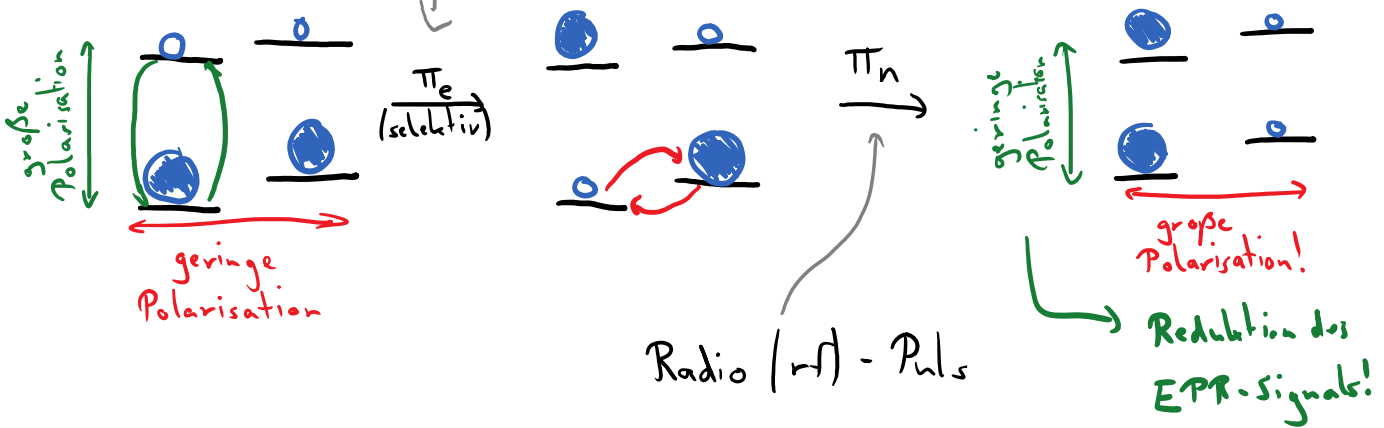
↳ Polarisation (rel.) groß für EPR-, klein für NMR-Übergänge



Durchmesser der Kugeln symbolisiert Population, Unterschied des Durchmessers Polarisation (d.h. Übergangsintensität)

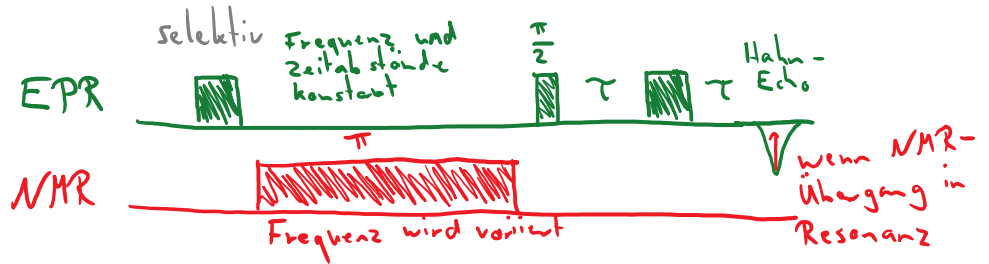


selektiver Inversionspuls
 $(\Delta\Omega_{0s} < A)$

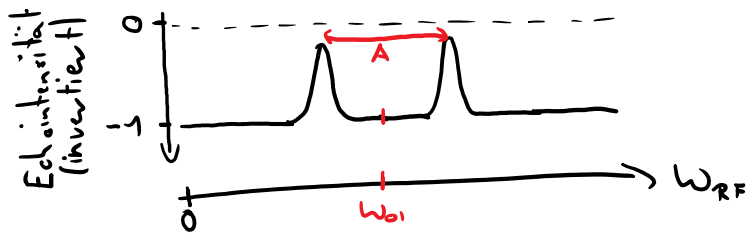


Davies ENDOR

Pulssequenz:



Davies ENDOR-Spektrum

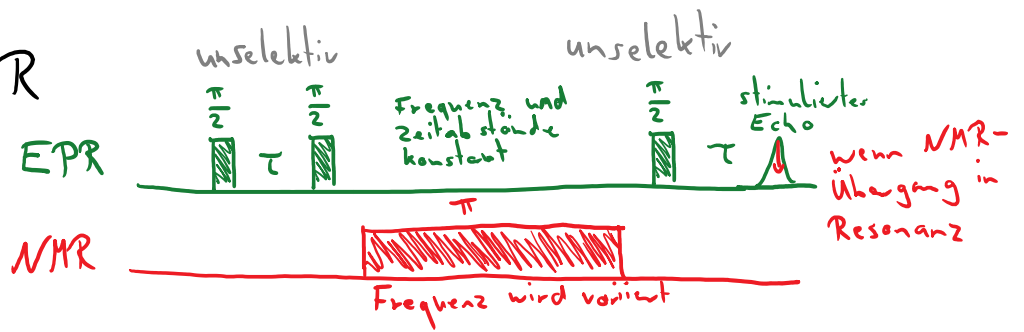


- Vorteil:
- NMR-Spektrum kann trotz Hyperfeinkopplung gemessen werden
 - gute Orientierungselektion, wenn möglich (z.B. g-Anisotropie)

- Nachteil:
- benötigt spezielle Instrumente (RF-Hardware, → ESEEM Probenkopf mit RF-Spule)
 - muss häufig bei sehr geringen Temperaturen durchgeführt werden
 - unempfindlich bei kleinen Hyperfeinkopplungen, da EPR-Pulse sehr selektiv sein müssen
 - oft breite Linien, da ENDOR-Signal während Hahn-Echo mit T_2 zerfällt. (→ Mims-ENDOR)

Mims - ENDOR

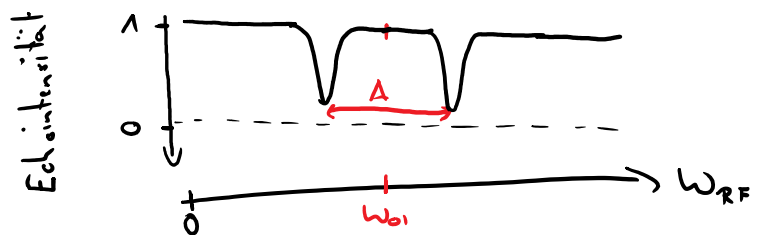
Pulssequenz:



$$F_{\text{ENDOR}} = \frac{1}{4} [1 - \cos(A\tau)] \quad \text{Mims-ENDOR-Effizienz}$$

- $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ - Präparationssequenz erzeugt Polarisationsgrating, welches auch von HFI und dadurch Kern-Spin-Zustand abhängt.
- π_{rf} - Mispuls ändert Präzessionsfrequenz des Spin-Pakets wenn Kernspin invertiert wird
- Spin-Paket trägt nun nicht mehr im gleichen Maße zum st. Echo bei, wie wenn rf-Puls nicht resonant wäre.

Mims - ENDOR - Spektrum



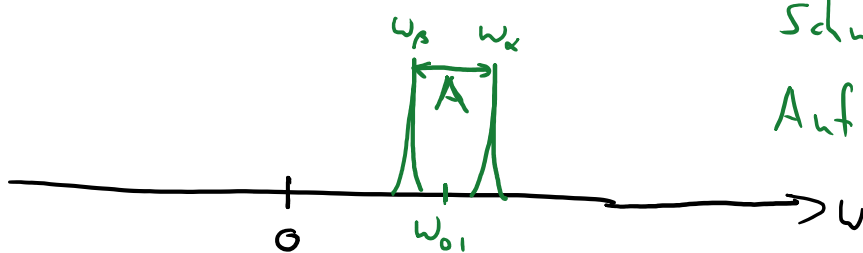
- Vorteil:
- höhere Empfindlichkeit als Davies (harte Pulse)
 - kleine HFI kann gemessen werden
 - schmalere Kernresonanzen möglich i.V.z. Davies

- Nachteil:
- Blind spots bei $[1 - \cos(A\tau)] = 0 \Leftrightarrow A = \frac{2n\pi}{\tau}$
 $n = 0, 1, 2, \dots$

Starke/schwache Kopplung

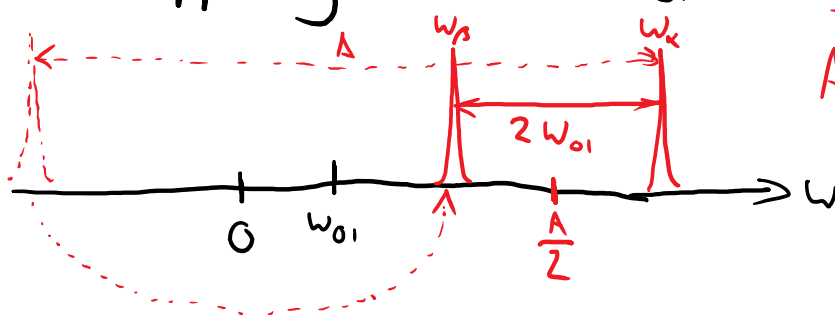
Monday, January 8, 2018 6:26 PM

Schwache Kopplung $A \ll \omega_{01}$



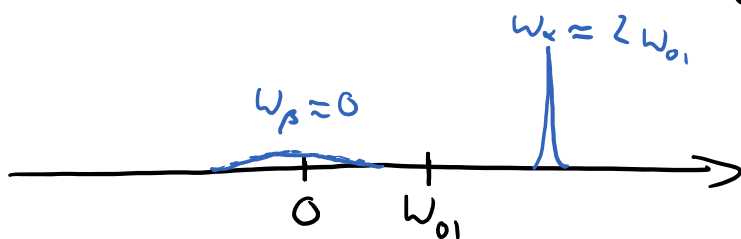
Schwerpunkt: ω_{01}
Aufspaltung: A

starke Kopplung $A \gg \omega_{01}$



Schwerpunkt: $\frac{A}{2}$
Aufspaltung: $2\omega_{01}$

exact cancellation: $A \approx \omega_{01}$



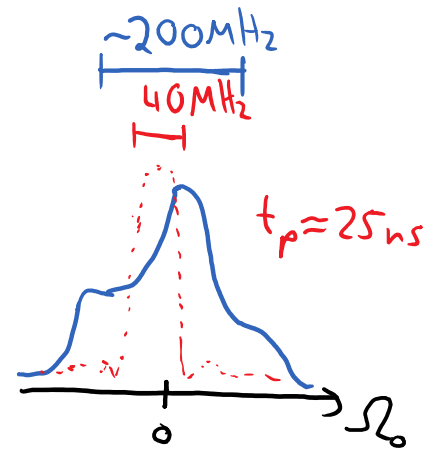
oft nur ein Übergang
bei $2\omega_{01}$ detektierbar

für anderen e^- -Spin-Zustand
heben sich NZ und HFI
genau auf \rightarrow Kern ist
effektiv im Nullfeld!

Orientierungsselektion

Monday, January 15, 2018 2:36 PM

Wdh.: Anregungsbandbreite $\Delta\Omega_0 = \frac{2\pi}{t_p}$

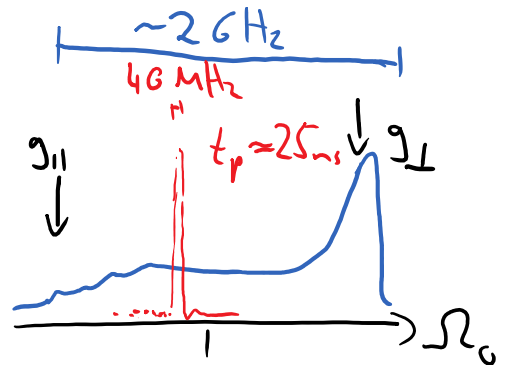
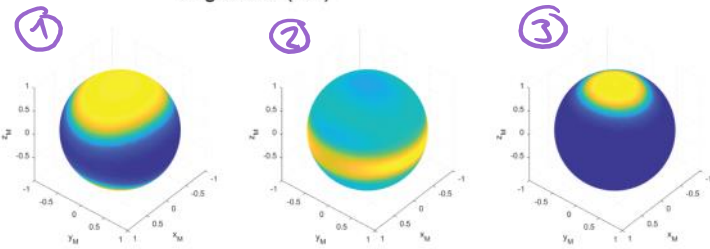
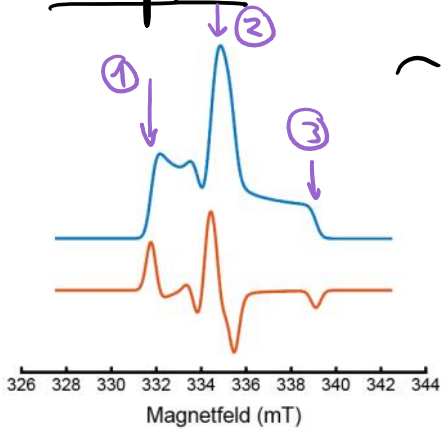


Bsp. 1: Nitroxid X-Band (9 GHz)

→ großer Teil des Spektrums gleichzeitig angeregt

⇒ geringe Orientierungsselektion

Pulver-Spektrum wird erhalten (d.h. gesamte Anisotropie) aus einem Spektrum



Bsp. 2: Cu(II)-Komplex 9 GHz

→ nur ein kleiner Teil des Spektrums gleichzeitig angeregt

⇒ Orientierungsselektion auch in ENDOR/ESEEM/HYSCORE/PELDOR möglich

Spektrum muss bei mehreren Feldpositionen für vollständige Anisotropie-Parameter gemessen werden

