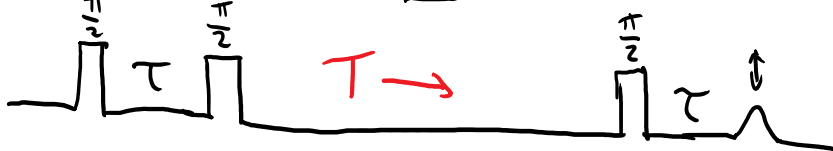


ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation)

2-Puls-ESEEM



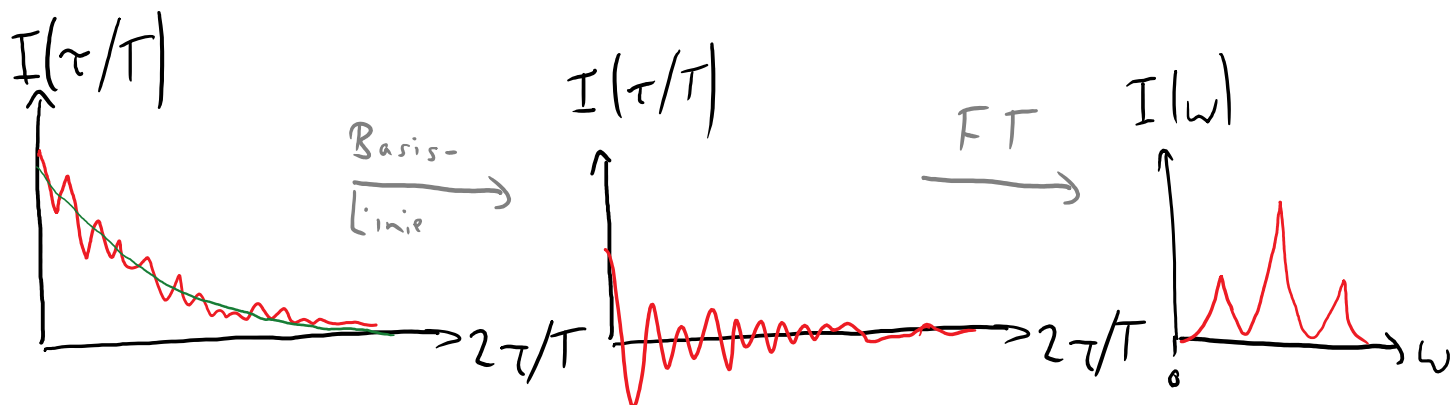
3-Puls-ESEEM



Vorteil: Echo-Zerfall mit T_1 statt T_2

Nachteile:

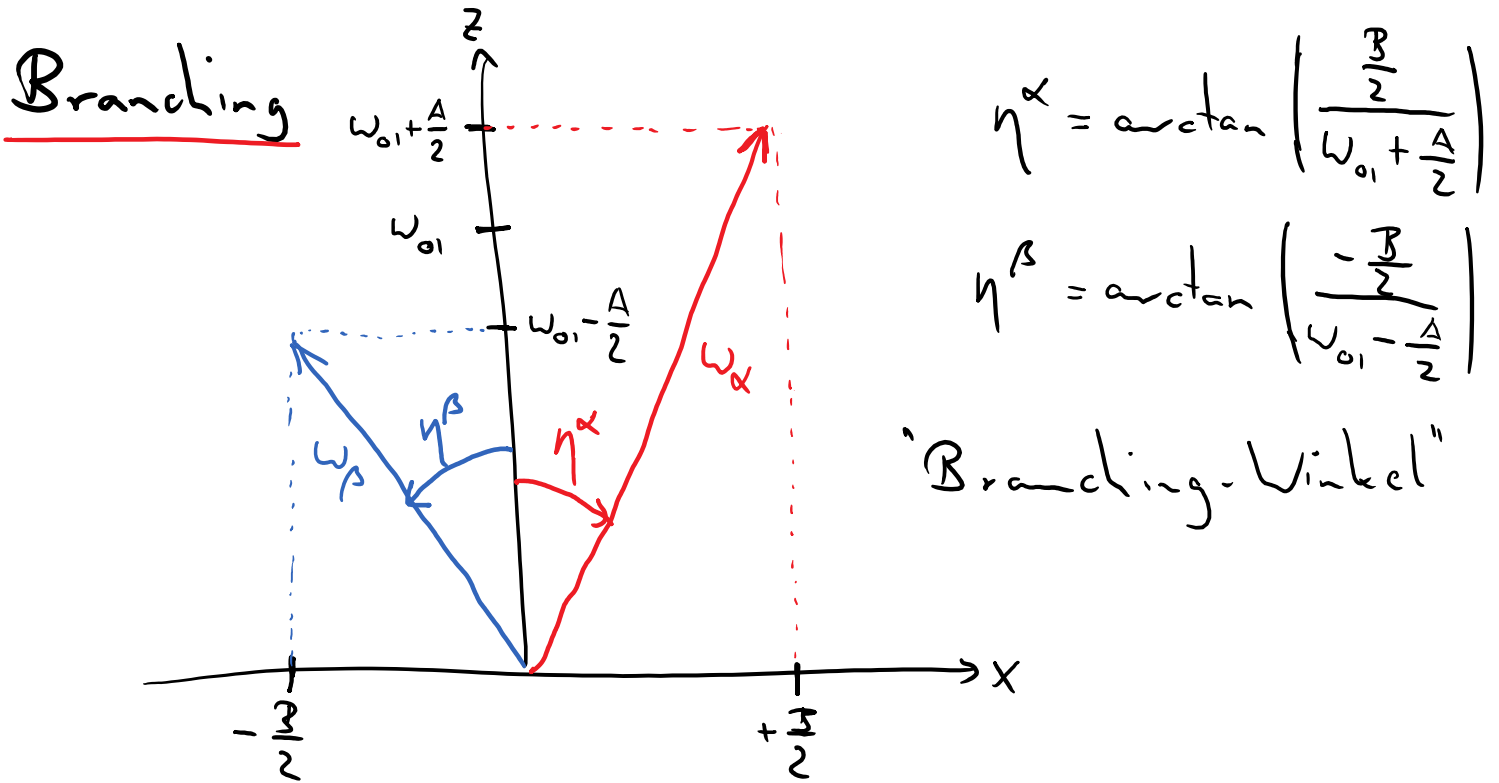
- Blind-Spots als Fkt. von τ
- Phasenzklus notwendig zur Unterdrückung ungewollter Echos



↳ indirekte Aufnahme von NMR-Spektrum
 direkt hyperfein-gekoppelte Kerne durch
 Elektronenspin-Echo-Modulation

- Keine RF-Instrumentierung nötig (siehe ENDOR)

"Kurz"-Erklärung: $\hat{\mathcal{H}}_0 = \omega_{0s} \hat{S}_z - \omega_{0l} \hat{I}_z + \boxed{\vec{S} \underline{A} \hat{I}}$
 in Hochfeld (HF) Näherung: $A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z$
 in "Pseudo"-HF Näherung: $A_{zx} \hat{S}_z \hat{I}_x + A_{zy} \hat{S}_z \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z$

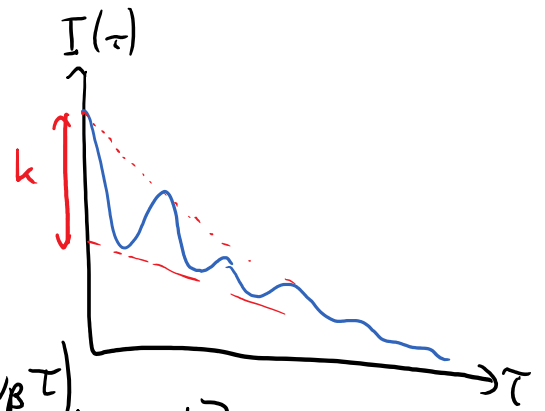


Kernspin ist nicht entlang \vec{B}_0 quantisiert,
 sondern entlang effektivem Feld $\vec{B}_0 + \vec{B}_{loc}$
 $\rightarrow \alpha$ und β sind keine Eigenzustände der Kernspins
 \Rightarrow Kernzustände sind gemischt!
 \rightarrow Kernspinübergänge kontinuierlich durch HFI!
 \rightarrow ESEEM

aber nur durch dipolare (pseudo-säkulare Terme) HFI!!!

2-Puls-ESEEM

Rowan, Hahn und Mims, Phys. Rev. A 137, 61 (1965)



$$V_{2p}(\tau) = 1 - \frac{k}{4} \left[2 - 2 \cos(\omega_\alpha \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos(\omega_- \tau) + \cos(\omega_+ \tau) \right]$$

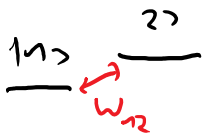
reine Modulation, ohne Relaxation

Modulationstiefe $k = \sin^2(2\eta) = \left(\frac{B \omega_{01}}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right)^2$

$$B = \sqrt{A_{2x}^2 + A_{2y}^2}$$

$$\omega_\alpha = |\omega_{12}| \quad \omega_\beta = |\omega_{34}|$$

$$\omega_+ = \omega_{12} + \omega_{34} \quad \omega_- = \omega_{12} - \omega_{34}$$



NMR-Frequenz, wenn e⁻ im α/β-Zustand ist

Summen + Differenz Frequenzen



$$\omega_{\alpha/\beta} = \sqrt{\left(\omega_{01} \pm \frac{A}{2}\right)^2 + \left(\frac{B}{2}\right)^2}$$

mit Relaxation: $V'_{2p}(\tau) = V_{2p}(\tau) \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_m^{(1)}}} \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_m^{(2)}}}$

dominiert vernachlässigbar, Linienbreite! da $T_m^{(n)} \gg \tau$

3-Puls-ESEEM

Mims, Phys. Rev. B 5, 2409 (1972)

$$V_{3p}(\tau, T) = 1 - \frac{k}{4} \left\{ \left[1 - \cos(\omega_\beta \tau) \right] \left[1 - \cos(\omega_\alpha (T + \tau)) \right] + \left[1 - \cos(\omega_\alpha \tau) \right] \left[1 - \cos(\omega_\beta (T + \tau)) \right] \right\}$$

↑ konstanter Faktor ↑ Modulation

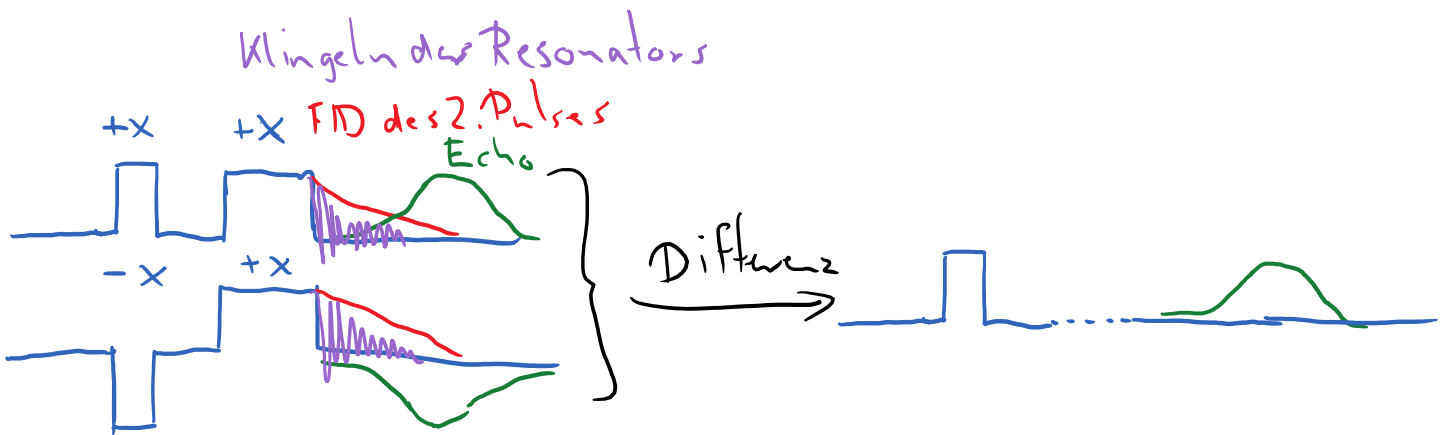
↳ Blindspots bei $\cos(\omega_{\alpha/\beta} \tau) = 1$
!!!
 $\Leftrightarrow \omega_{\alpha/\beta} = \frac{2\pi n}{\tau}$

mit Relaxation: $V'_{3p}(\tau, T) = V_{3p}(\tau, T) \cdot e^{-\frac{T}{T_1^{(1)}}} \cdot e^{-\frac{T}{T_m^{(n)}}}$

schmalere Linien als 2-Puls-ESEEM \Leftarrow Modulation zerfällt mit $T_m^{(n)}$ oder $T_1^{(e)}$, je nachdem, was dominiert

Phase Cycling

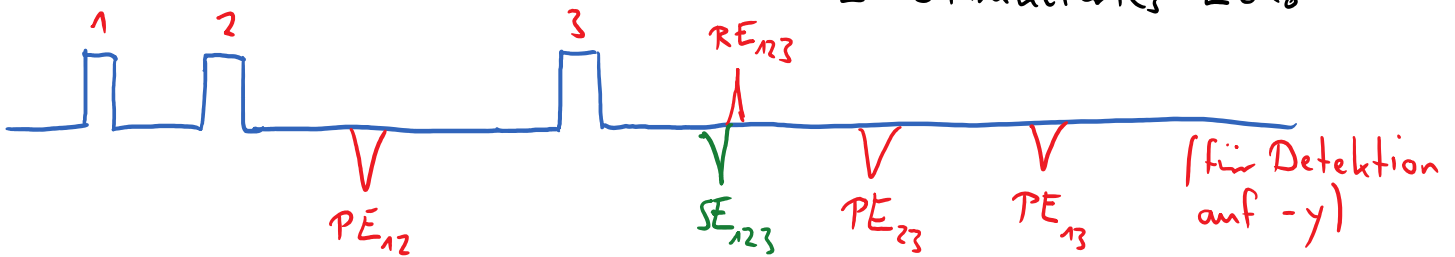
Tuesday, January 29, 2019 10:13 AM



Ungewünschte Kohärente Effekte (Puls klingeln, FIDs, Echos) können durch Phasenzyklus unterdrückt/entfernt werden

Bsp.: 3-Puls-ESEEM

PE: Primäres (Hahn-) Echo
 RE: Refokussiertes (Hahn-) Echo
 SE: Stimuliertes Echo



Phasenzyklus: (für positives SE)

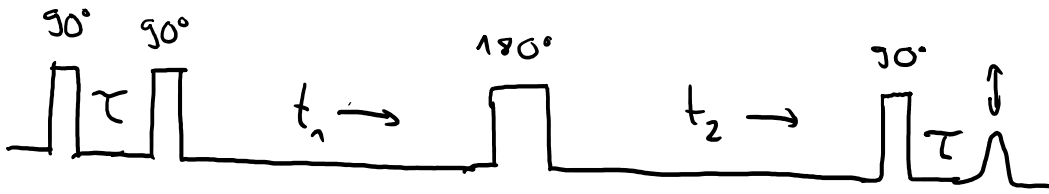
1	2	3	Detektion
+x	+x	+x	+y
-x	+x	+x	-y
+x	-x	+x	-y
-x	-x	+x	+y

Minimaler 4-Phasen-Zyklus zur Unterdrückung der ungewünschten Echos

Alt-Phasen-Zyklus benötigt (Puls 3 -x), falls FID + Ringing von 3. Puls entfernt werden soll!

HYSCORE: 2D-ESEEM

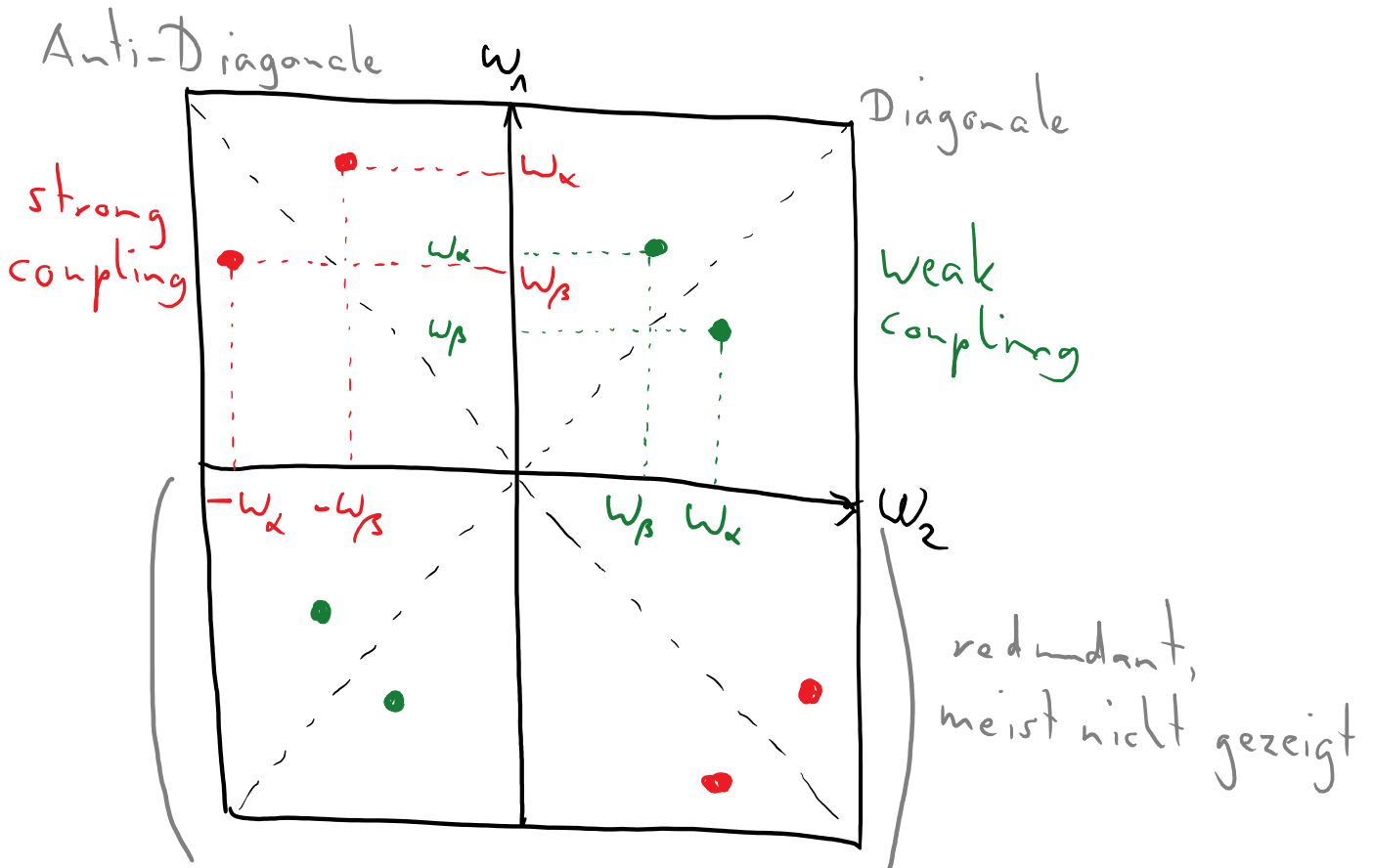
Hyperfine Sublevel
Correlation Spectroscopy



Präparationspulse Mischpuls Detektionspuls

Kernspins, die während t_1 mit ω_K evolvieren, tun dies nach Inversion des Elektronenspins in t_2 mit ω_B , und umgekehrt

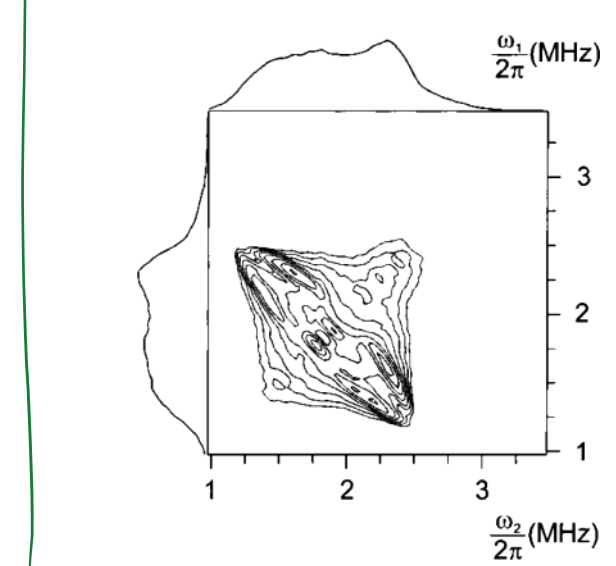
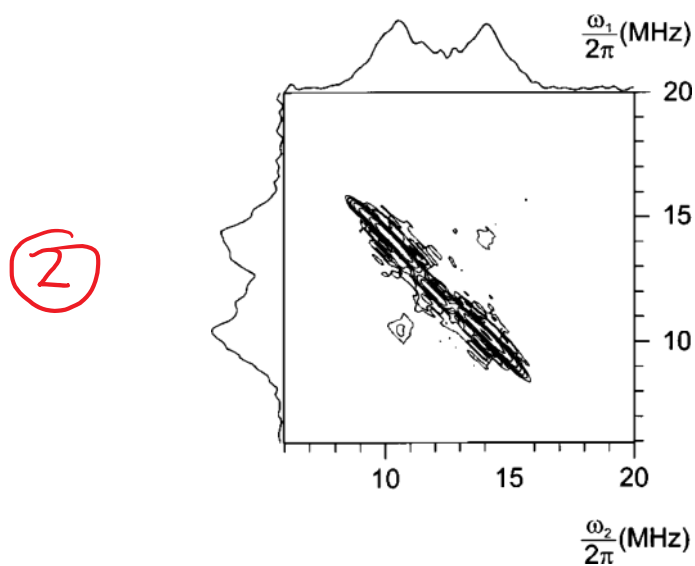
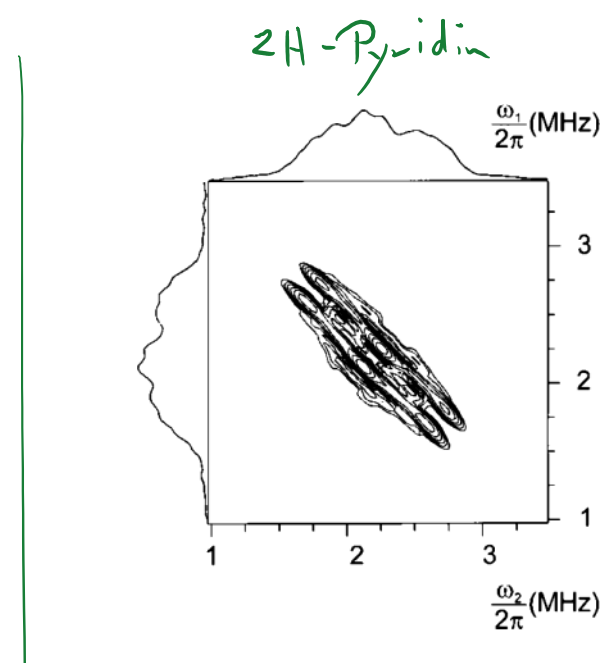
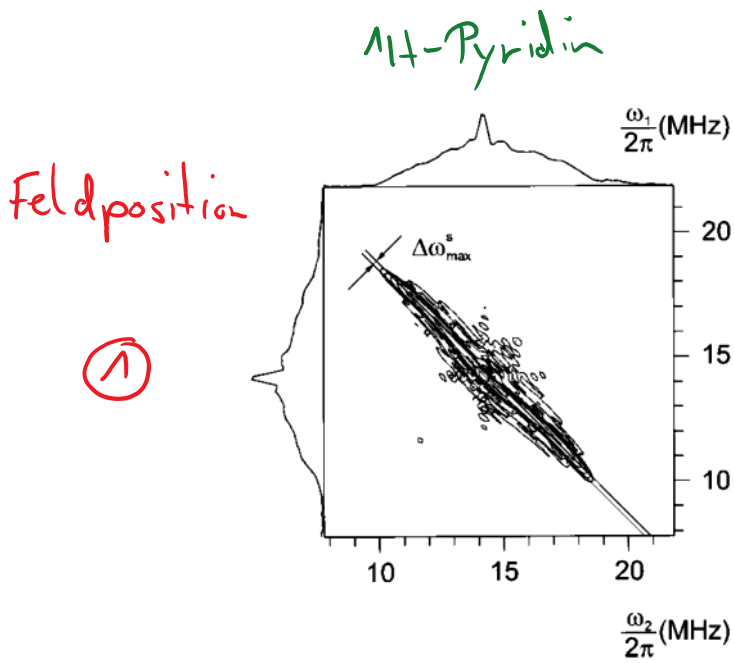
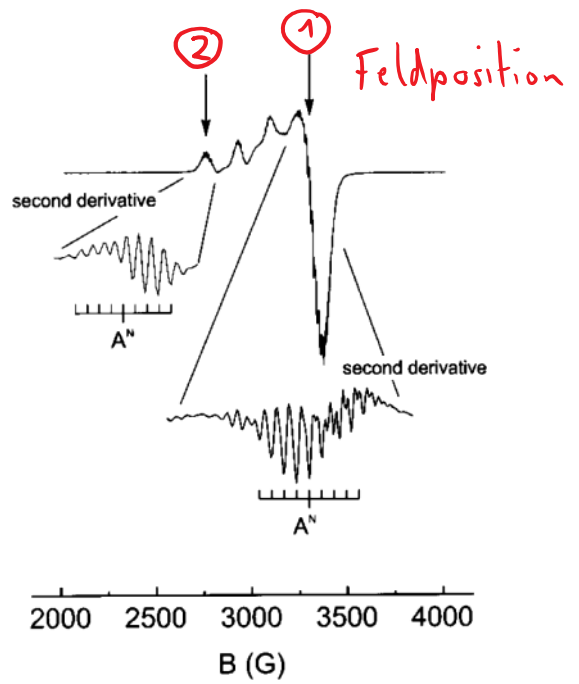
→ Korrelation der e^- -Spin-Subräume



Bsp.: HSCORE an Cu-tetrapyridin

Tuesday, January 16, 2018 10:53 AM

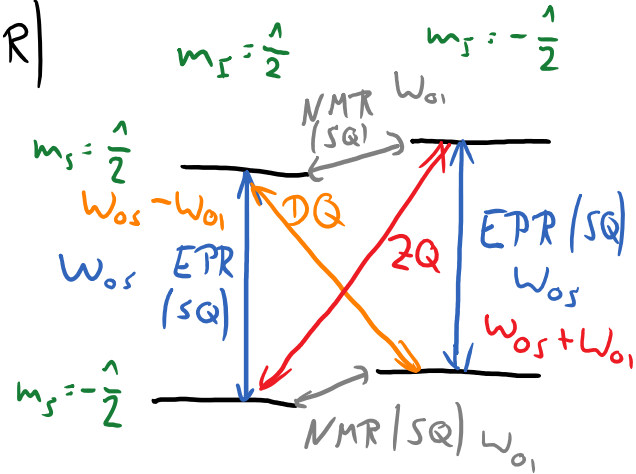
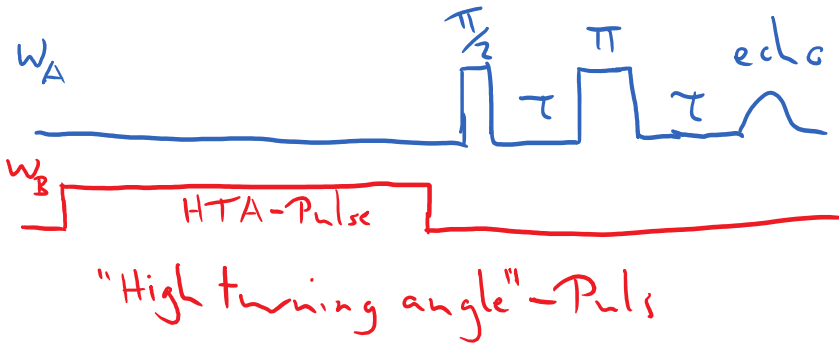
Pöpl et al., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3599.



Direkte Anregung verbotener Übergänge

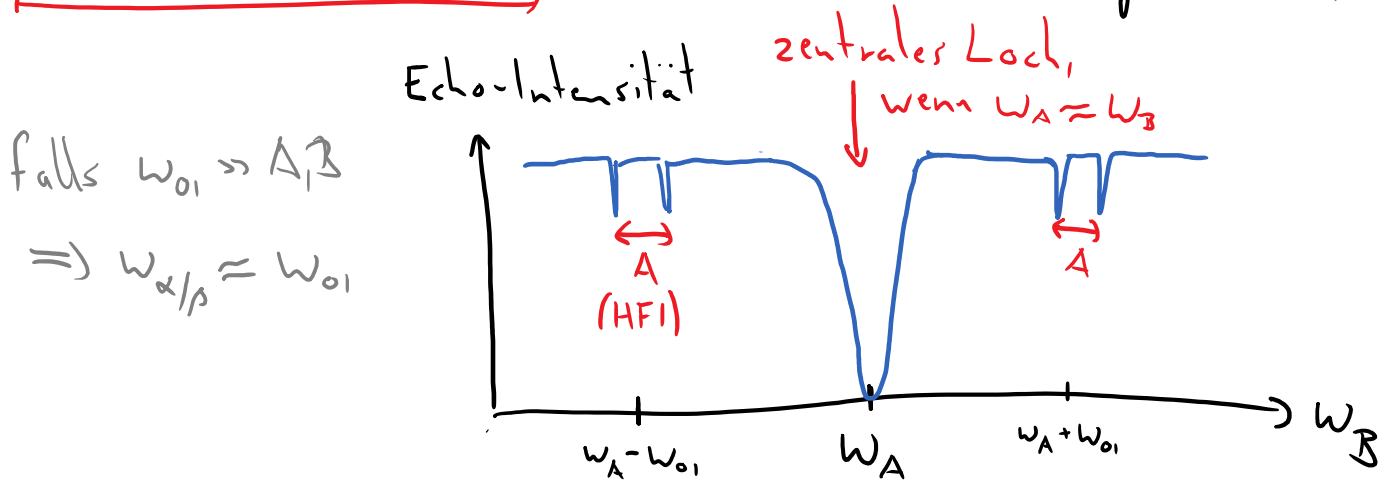
Friday, January 25, 2019 6:46 PM

Electron-detected NMR (EDNMR)



Direkte Anregung von "verbotenen" E-N ZQ oder DQ Übergängen führt zur teilweisen Sättigung des EPR-Übergangs \rightarrow Echo-Intensität reduziert, wenn

$$|\omega_A - \omega_B| = \omega_{\alpha/\beta} \Rightarrow \text{ED-NMR Spektrum}$$

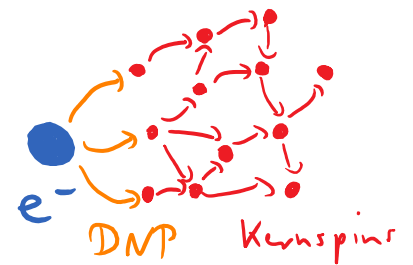
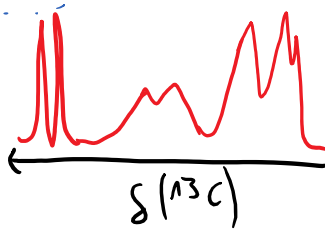
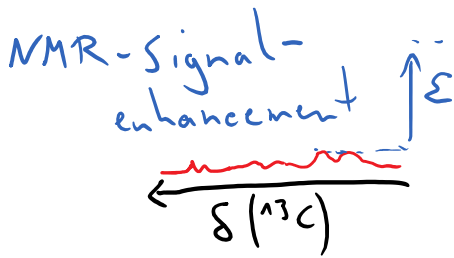
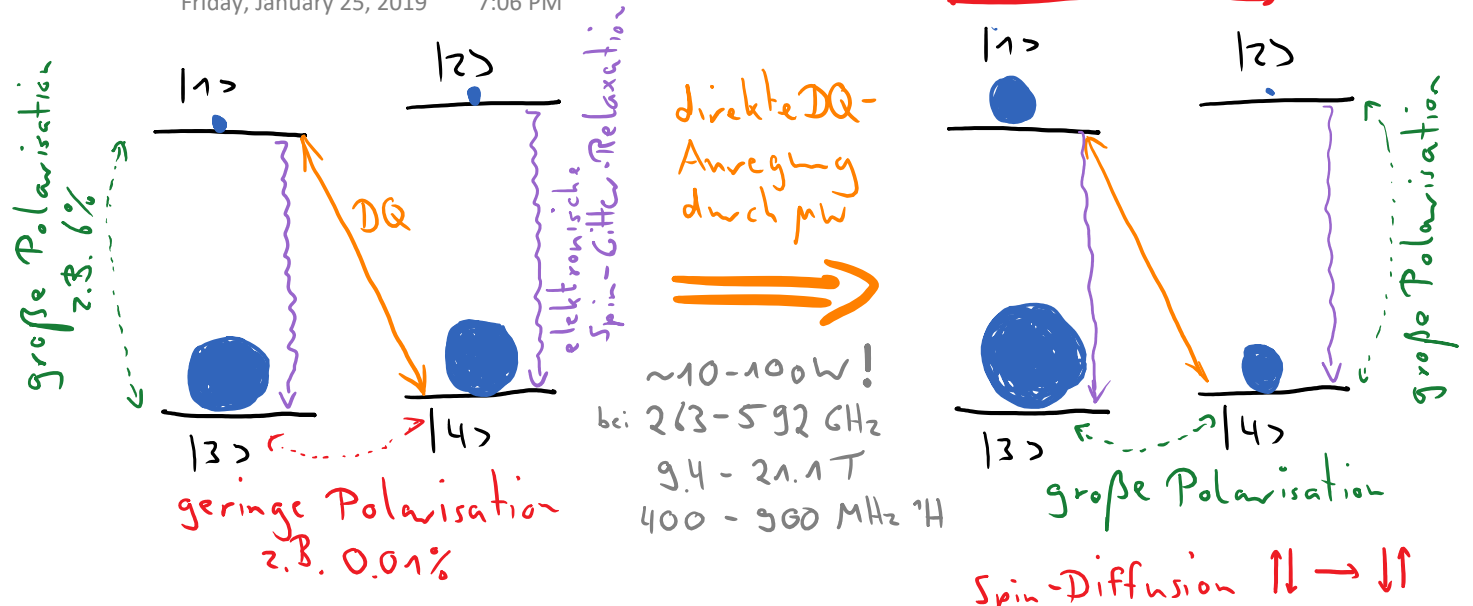


Breite von zentralem Loch entspricht Anregungsbandbreite von $\omega_A \rightarrow$ Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und "Blindheit" für Kerne mit kleiner ω_0

Dynamische Kernpolarisation

Friday, January 25, 2019 7:06 PM

Solid Effect



Polarisation wird durch Spin-Diffusion über ~ tausende Protonen verteilt \Rightarrow keine direkte HFI, NMR möglich

DNP-"Spektrum"

(Frequenz-/Feld-Profil)

Vor-/Nachteile:

- $\sim 10^1 - 10^3$ -fache NMR-Verstärkung
- Detektion von Spezies/Kernen in kleinster Konzentration/auf Oberflächen
- funktioniert nur bei red. Temperatur ($\sim 100 \text{ K}$) \leftrightarrow MAS
- Mikrowellenquelle benötigt (Gyrottron) **teuer!**

