

# Elektronenparamagnetischer Rezonanzspektroskopie (EPR-Spektroskopie)

---

# Inhalt

---

## Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

### Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

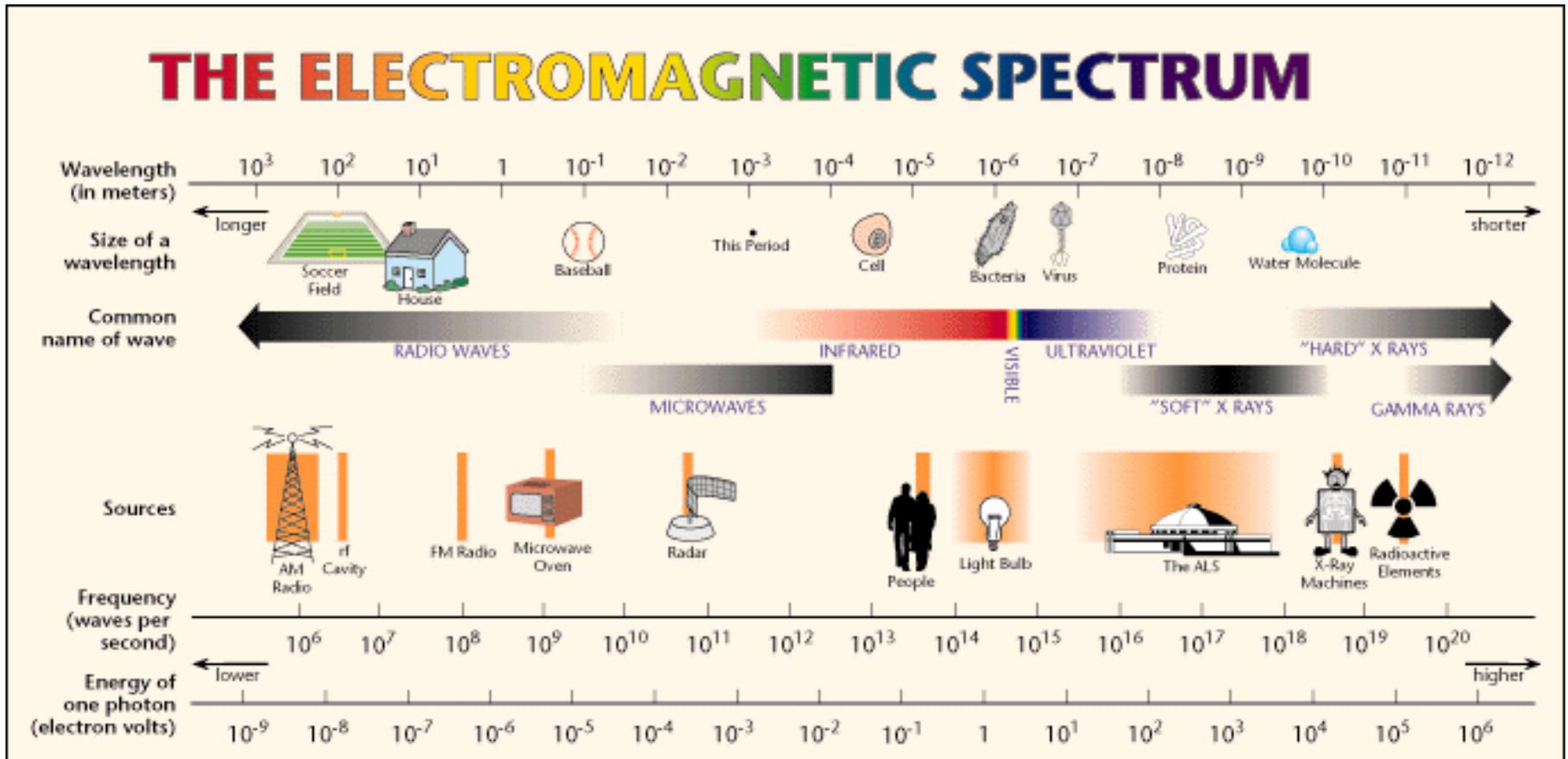
- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

### Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

### Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

# Das Elektromagnetische Spektrum



Spektroskopie – Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Abhängigkeit von der Energie

# EPR Spektroskopie

---

**EPR (elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie)**

**ESR (Elektronenspinresonanzspektroskopie) ...**

ist die Messung der Resonanzfrequenz ungepaarter Elektronen in einem äußeren Magnetfeld.

Methoden, die auf der Basis einer Resonanzanregung (mit MW Strahlung) von Elektronenspins, Frequenzen von Kernübergängen oder Kopplungen zwischen Elektronenspins messen.

Information über:

- die Struktur der Probe
- die Moleküldynamik

# EPR Spektroskopie

---

## **die Struktur der Probe**

### 1. g-Wert des Elektrons vs g-Wert des freien Elektrons

Die Verteilung eines Molekülorbitals über mehrere Atome führt zur Hyperfeinkopplungen des Elektronenspins mit den Kernspins – Aufspaltung der Resonanzlinie

2. Wenn 2 (oder mehr) gekoppelte Elektronenspins in der Näherung (1 zu 10 nm) sind, kann man die Kopplung messen und den Abstand genau bestimmen – Biomakromolekülen, nanostrukturierte Materialien

# EPR Spektroskopie

---

## **die Moleküldynamik**

Im äußeren Magnetfeld sind die Wechselwirkungen von Spins mit ihrer Umgebung richtungsabhängig, bzw. werden die Spektren durch Molekülbewegungen beeinflusst.

- Linienanalyse
- Einfluss auf die Relaxation

# EPR Spektroskopie

---

Trotz des höheren Informationsgehalts der Spektren und guten Empfindlichkeit ist die EPR-Spektroskopie wenig verbreitet.

Der Grund – die Seltenheit ungepaarter Elektronen

Kann auch ein Vorteil sein (komplexer Systeme) – ortsspezifische Spinmarkierung von Proteinen

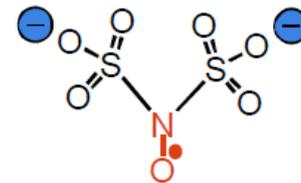
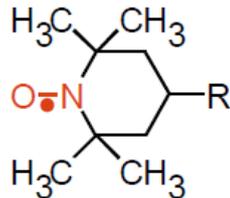
# EPR Spektroskopie

---

## Spin labeling/spin probing

## Radikale als Sonden!

Stabile freie Radikale (meist Nitroxid-Radikale) werden am Ort des Interesses eingeführt



**labeling:** kovalentes Anbringen via R

**probing:** nicht-kovalentes Einführen, Nutzung schwacher WW

- stronger coupling to site of interest
- reliable attachment
- synthetically more challenging

- mix and measure
- mimics component in supramolecular material
- site attachment needs to be verified

**Attractive approach for complex materials,  
where bulk data are difficult to interpret**

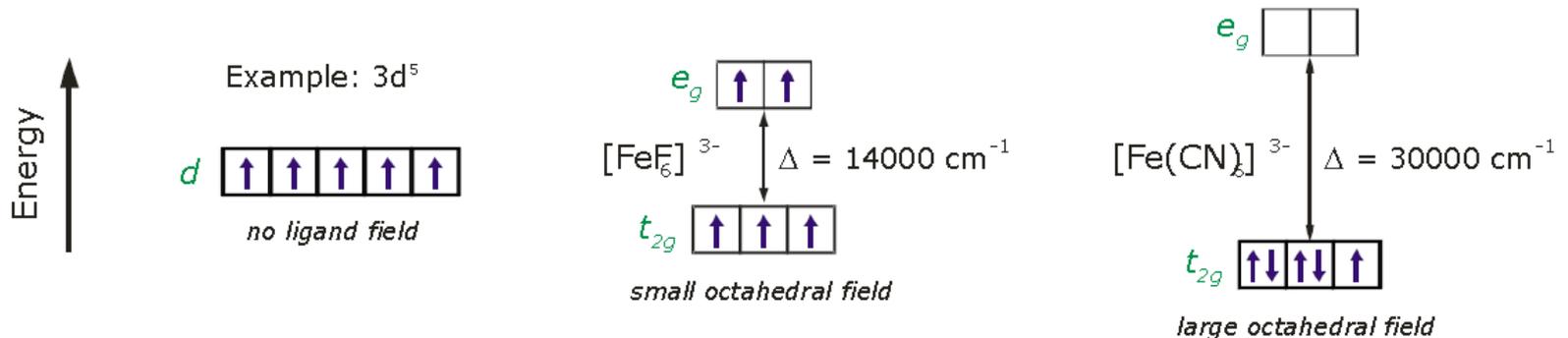
# EPR Spektroskopie

## Übergangsmetallkomplexe

Typische EPR-aktive Übergangsmetallionen der ersten ÜM-Reihe

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ion		Ti <sup>3+</sup>	VO <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>1/3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
Konfiguration		3d <sup>1</sup>	3d <sup>1</sup>	3d <sup>3</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>9/7</sup>	3d <sup>9</sup>	

High-spin und low-spin Komplexe



# Anwendungsgebiete der EPR Spektroskopie

---

Allgemein:

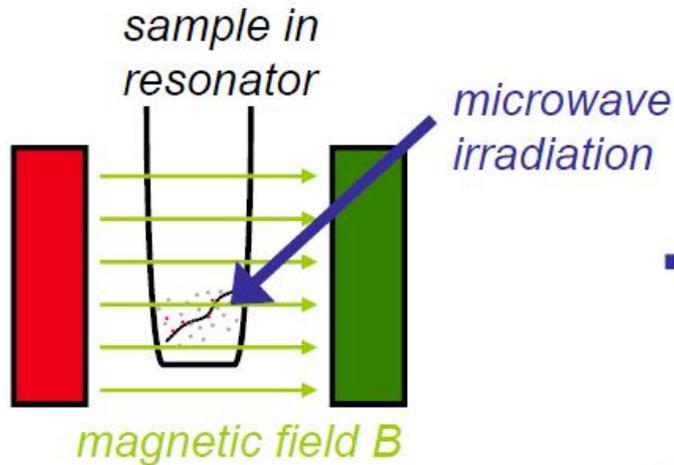
Lösungen, sowie ordnete und ungeordnete Feststoff Systeme (Kristalle, Pulver, Gläser, synthetische Katalysatoren)

Beispiele:

- "Freie Radikale"
- Übergangsmetallkomplexe
- Übergangsmetallzentren in Proteinen: z.B. Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(I / III)
- Triplett-Moleküle, Biradikale
- Radikalische Intermediate erzeugt durch Photolyse, Thermolyse, RedOx-Prozesse
- durch Strahlenschäden erzeugte Radikale in DNA
- stabile Radikale z.B. in der Aeroben Ribonukleotidreduktase
- kurzlebige Radikale in enzymatischen Reaktionen
- Paramagnetische Kristalldefekte
- Datierung in der Geologie
- Spinlabelling (Sondenmethode)

# Anwendungsgebiete der EPR Spektroskopie

## “EPR in a nutshell”



continuous wave (CW) irradiation  
*Magnetic (B-) field sweep = CW EPR*  
Temperature: **typ. 293K**



pulsed irradiation (like in NMR)  
*measurements in the time domain*  
*e.g. DEER, HYSCORE, ENDOR*  
Temperature: **typ. 20K/50K**

# Inhalt

---

Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

## Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

---

Das Elektron hat Eigendrehimpuls = sog. Spin mit

*Spinquantenzahl*  $s = 1/2$  und  
*magnetischer Spinquantenzahl*  $m_s = +1/2$  oder  $-1/2$

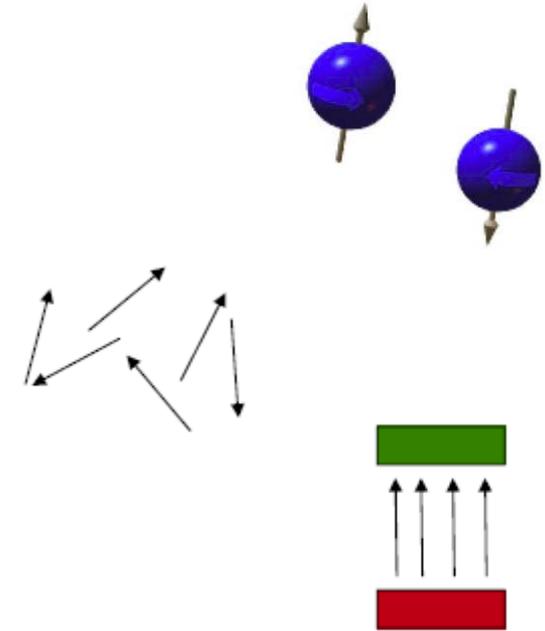
Ohne Magnetfeld: Die Zustände sind entartet,  
d.h. sie besitzen die gleiche Energie

In äußerem Magnetfeld: Zeeman Aufspaltung

Die Richtung des äußeren Magnetfeldes sei die z-Achse in einem  
Koordinatensystem.

Der Betrag des magnetischen Moments eines Elektrons bezüglich die z-Achse ist  
*gequantelt*. Es gilt:

$$\Delta E = E(m_s = +1/2) - E(m_s = -1/2)$$



# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

---

## Die Resonanzbedingung

Strahlungsenergie entspricht die Aufspaltung durch Magnetfeld

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz der Mikrowellenstrahlung

$B_0$ : Magnetfeldstärke

$\mu_B$ : Bohrsches Magneton

$g$ : Proportionalitätskonstante

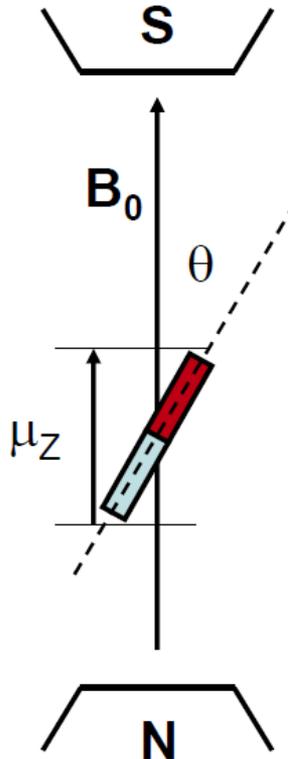
Für ein freies Elektron gilt:  $g_e = 2.002319$

(nur Spin trägt zum magnetischen Moment bei)

- Landé-Faktor  $g$  ist Moleküleigenschaft – Fingerdruck des Systems
- Abweichung von  $g_e$  wird durch chemische Umgebung des Elektrons verursacht.

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

Klassisch



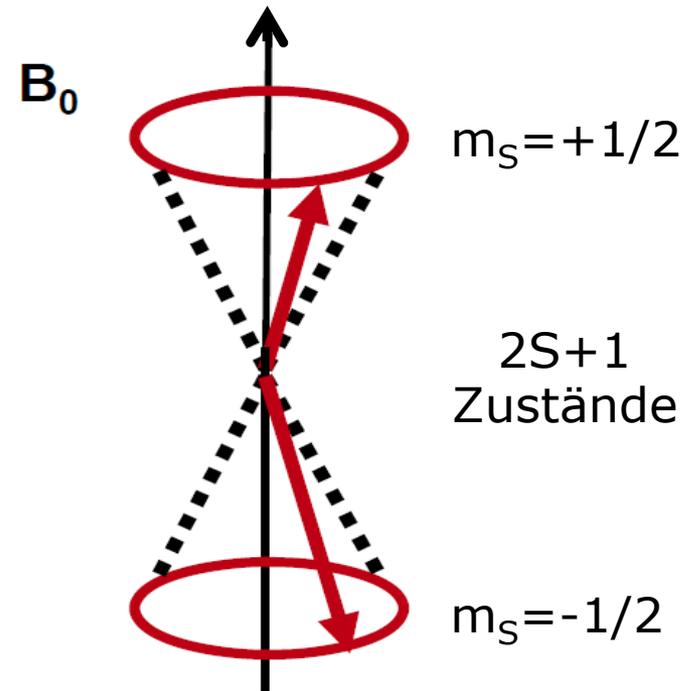
$$E = \mu \cdot B = \mu \cdot \cos(\theta) B_0 = \mu_z \cdot B_0$$

Quantenmechanik

$$\mu = -g_e \mu_B S$$

Energien durch Hamilton Operator

$$H = -g_e \mu_B S B_0$$



$$E = g_e \mu_B (\pm 1/2) B_0$$

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

---

In der EPR-Spektroskopie ist immer einen Kollektivmittelwert der magnetischen Momente der Elektronen Spins detektiert und die sog. makroskopische Magnetisierung gemessen

$$M_0 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i$$

Magnetische Wechselwirkungen des Elektronen Spins mit seiner Umgebung (andere Elektronen oder Kern-Spins) ändern die Resonanzbedingung

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

---

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

System mit vielen Freiheitsgraden hat sehr komplexen Hamilton-Operator, dessen Energiewerte die Lage aller möglicher Energieniveaus bestimmt.

zB Atom mit Kern im Grundzustand

- kinetische Energie der Elektronen
- Orbitalenergien
- Energie durch die Spin-Bahn (L·S-) Wechselwirkung
- Kern-Zeeman Energie
- NMR Wechselwirkung

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(r) + V_1(r) + \lambda \cdot \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + g_L \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{\mathbf{L}} + g_S \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

Kinetische Energie der Elektronen      Potenzielle Energie des freien Atoms      Krystallfeld      Spin-Bahn WW      Spinbahn-Zeeman WW      Spin-Zeeman WW

Kinetic energy:	1eV – 10 eV	8000 cm <sup>-1</sup> – 80000 cm <sup>-1</sup>
Potential energy V <sub>0</sub> (r):	1 eV – 10 eV	8000 cm <sup>-1</sup> – 80000 cm <sup>-1</sup>
Crystal field V <sub>1</sub> (r):	12.5 meV – 1.25 eV	100 cm <sup>-1</sup> – 10000 cm <sup>-1</sup>
Spin orbit interaction:	1.25 meV – 250 meV	10 cm <sup>-1</sup> - 2000 cm <sup>-1</sup>
Zeeman interaction:	< 1.25 meV	< 10 cm <sup>-1</sup>

Wave numbers

$$E = 1\text{eV} = h \cdot 241 \text{ THz} = hc \cdot 8000 \text{ cm}^{-1} \quad E = h \cdot f = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

Statt den vollen Hamilton-Operator nur noch den Spin-Hamilton-Operator berücksichtigen (viel kleinere Energiewerte als zB elektronische Übergänge)

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

Der Spin-Hamilton Operator ist:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left[ \hat{H}_{EZI}(i) + \hat{H}_{ZFI}(i) \right] + \sum_k \left[ \hat{H}_{NZI}(i) + \hat{H}_{NQI}(i) \right] + \sum_{i>j} \hat{H}_{EEI}(i, j) + \sum_{i,k} \hat{H}_{HFI}(i, k)$$

$$\hat{H}_{EZI} = \mu_B \mathbf{Bg}\hat{\mathbf{S}} = \mu_B \begin{pmatrix} B_x & B_y & B_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} = \mu_B \sum_{k,q=xyz} g_{kq} B_k \hat{S}_q$$

Elektron-Zeeman WW

$$\hat{H}_{ZFI} / h = \hat{\mathbf{SD}}\hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} A_{ij} I_i I_j$$

Null-Feld WW (Aufspaltung)

$$\hat{H}_{NZI} = -\mu_n g_n \mathbf{BI} = -\mu_n g_n \sum_{k=xyz} B_k I_k$$

Kern-Zeeman WW

$$\hat{H}_{NQI} / h = \hat{\mathbf{IQ}}\hat{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} Q_{ij} I_i I_j$$

Kern-Quadrupole WW

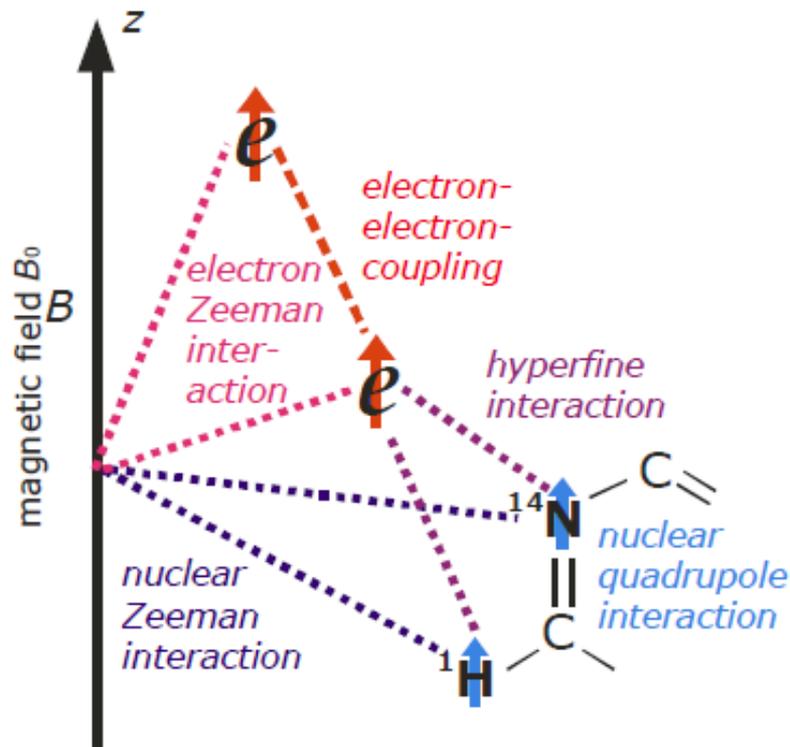
$$\hat{H}_{HFI} / h = \hat{\mathbf{SA}}\hat{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} A_{ij} I_i I_j$$

Hyperfein WW

$$\hat{H}_{EEI} / h = \hat{\mathbf{S}}_1 \mathbf{J} \hat{\mathbf{S}}_2 = \begin{pmatrix} S_{1x} & S_{1y} & S_{1z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{2x} \\ S_{2y} \\ S_{2z} \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} J_{ij} S_{1i} S_{2j}$$

Elektron-Elektron WW

# Physikalische Grundlagen der EPR-Spektroskopie



## EPR spectra

### *electron Zeeman interaction*

- $g$  value (tensor):  
chemical nature of the paramagnetic center

### *electron-electron interaction*

- distribution of electrons in sample
- information on structure

### *hyperfine interaction*

- information on singly occupied molecular orbital
- distance of nearby ( $< 1$  nm) nuclei

## **NMR-type spectra (ENDOR, ESEEM)**

### *hyperfine interaction* (better resolved)

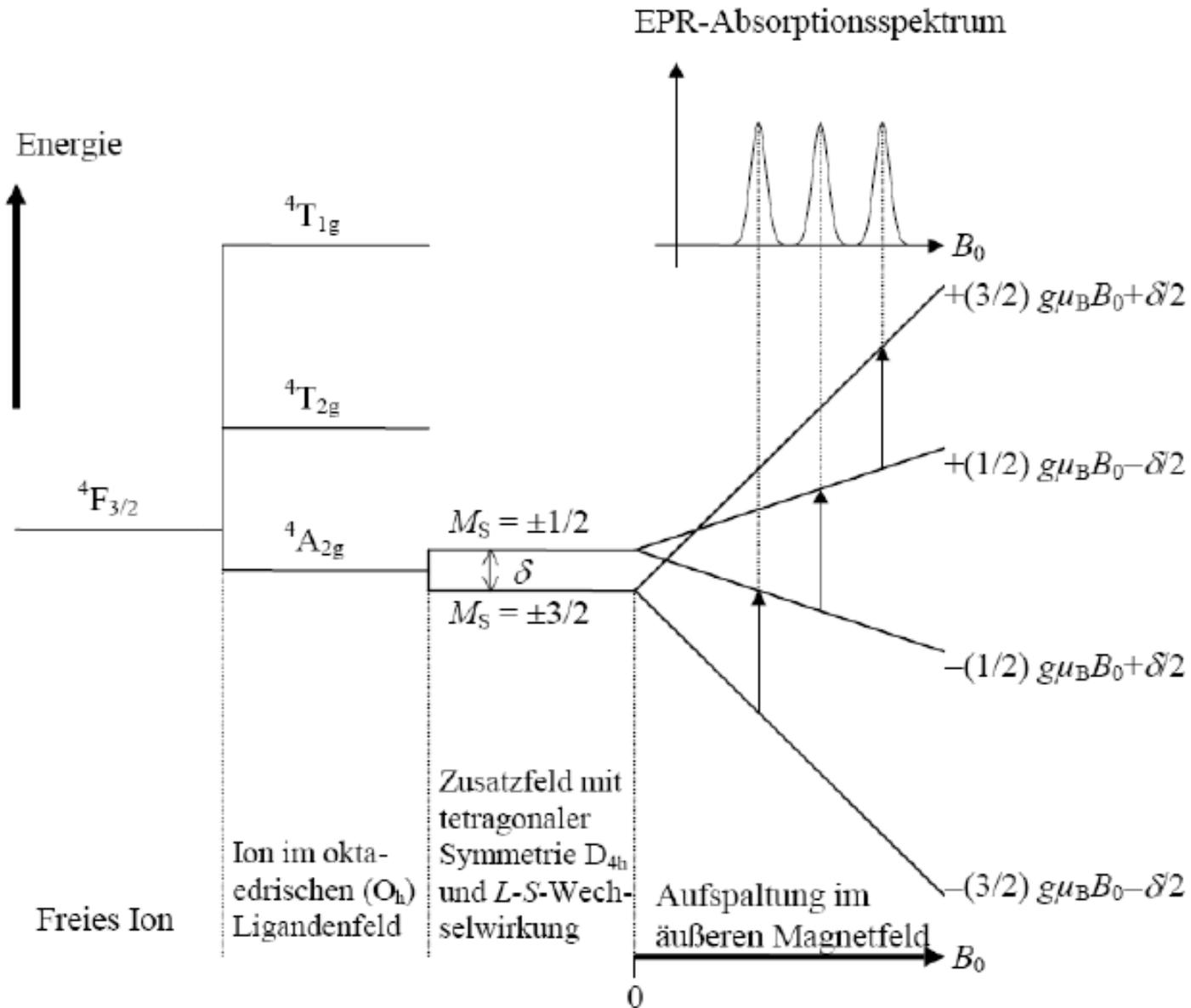
### *nuclear Zeeman interaction*

- type of coupled nucleus (element, isotope)

### *nuclear quadrupole interaction*

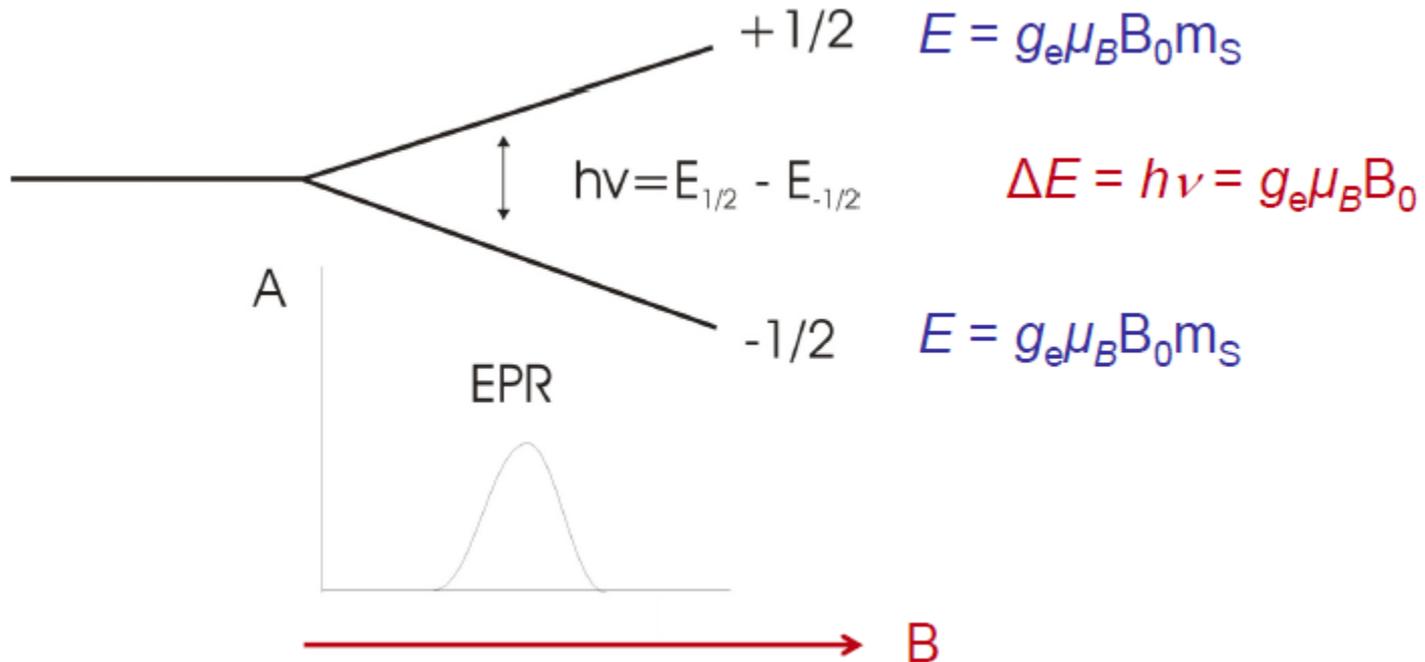
- chemical nature and orientation of coupled nucleus

# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie



# Physikalische Grundlagen der EPR Spektroskopie

## *Zeeman Aufspaltung*



$$h\nu = g_e \mu_B B_0$$

Variablen

In der Praxis wird das Feld variiert  
bei konstanter Frequenz (CW EPR) !

# Inhalt

---

Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

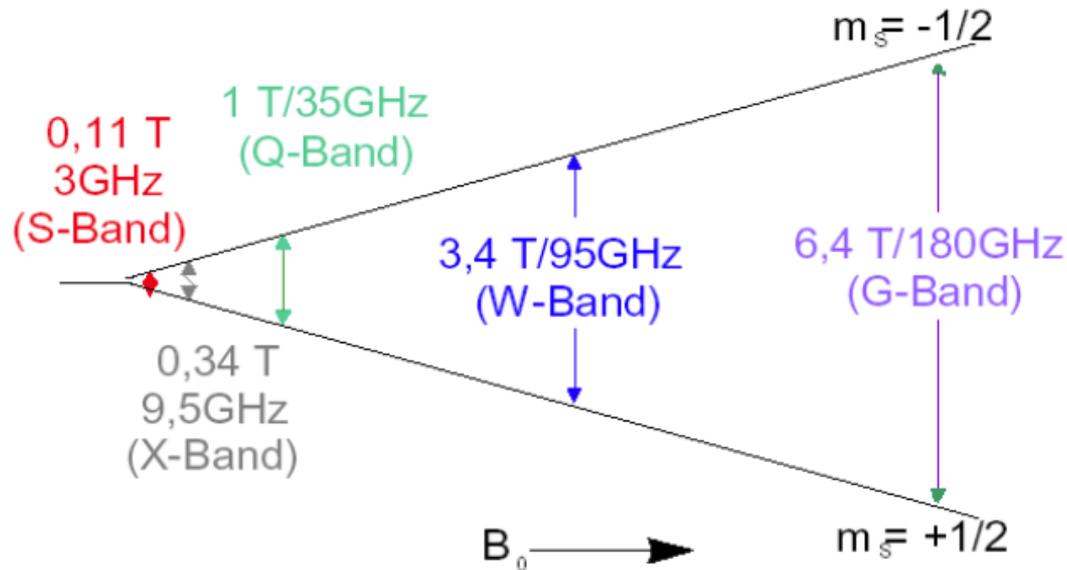
Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

# Auflösung in der EPR Spektroskopie

## Mikrowellen Frequenz-Bänder



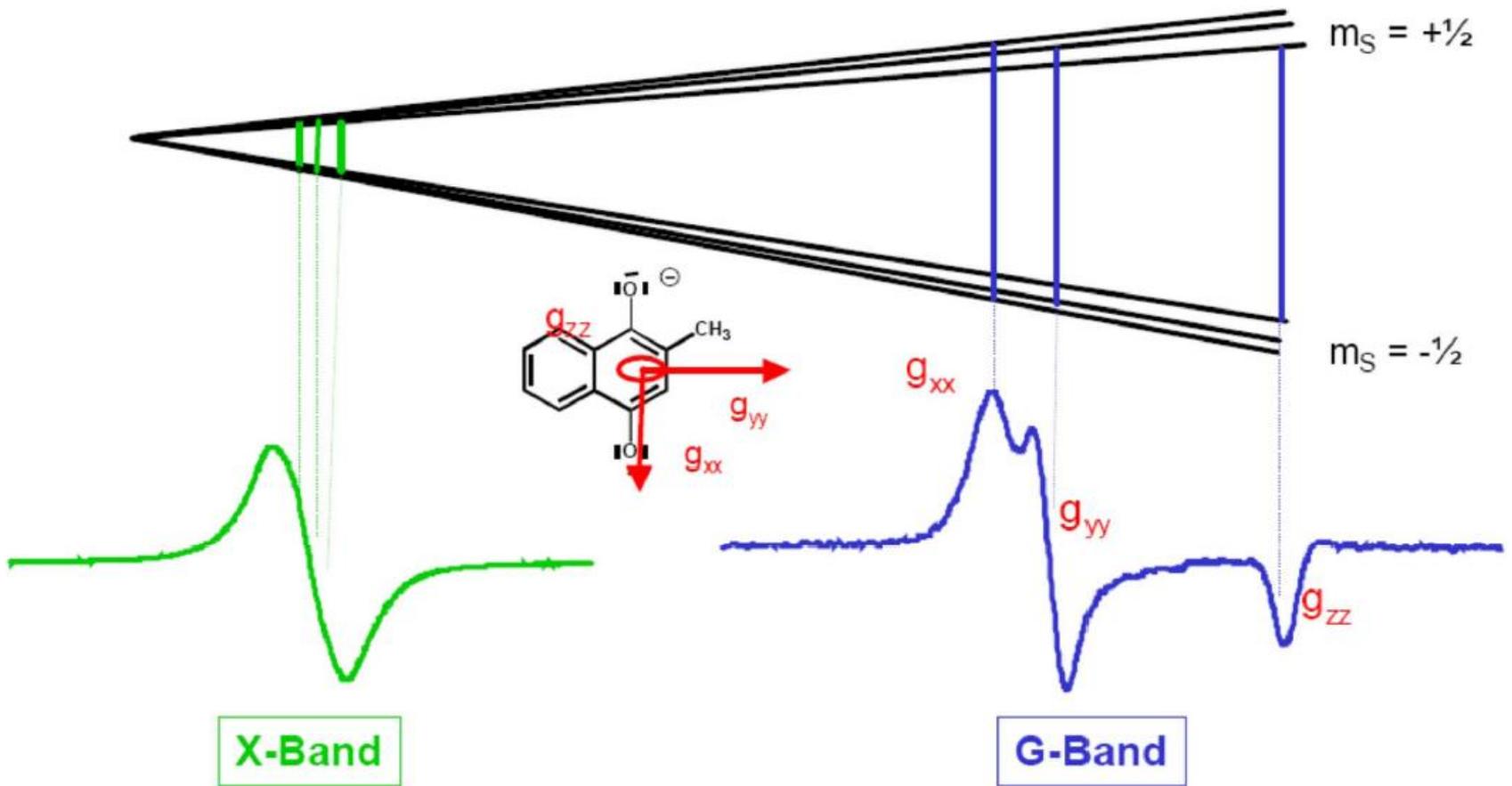
### Letter Designation Frequency Range

L Band	1-2 GHz
S Band	2-4 GHz
C Band	4-8 GHz
X Band	8-12 GHz
Ku Band	12-18 GHz
K Band	18-26.5 GHz
Ka Band	26.5-40 GHz
Q Band	30-50 GHz
U Band	40-60 GHz
V Band	50-75 GHz
E Band	60-90 GHz
W Band	75-110 GHz
F Band	90-140 GHz
D Band	110-170 GHz

# Auflösung in der EPR Spektroskopie

g-Auflösung besser, je höher das Feld:

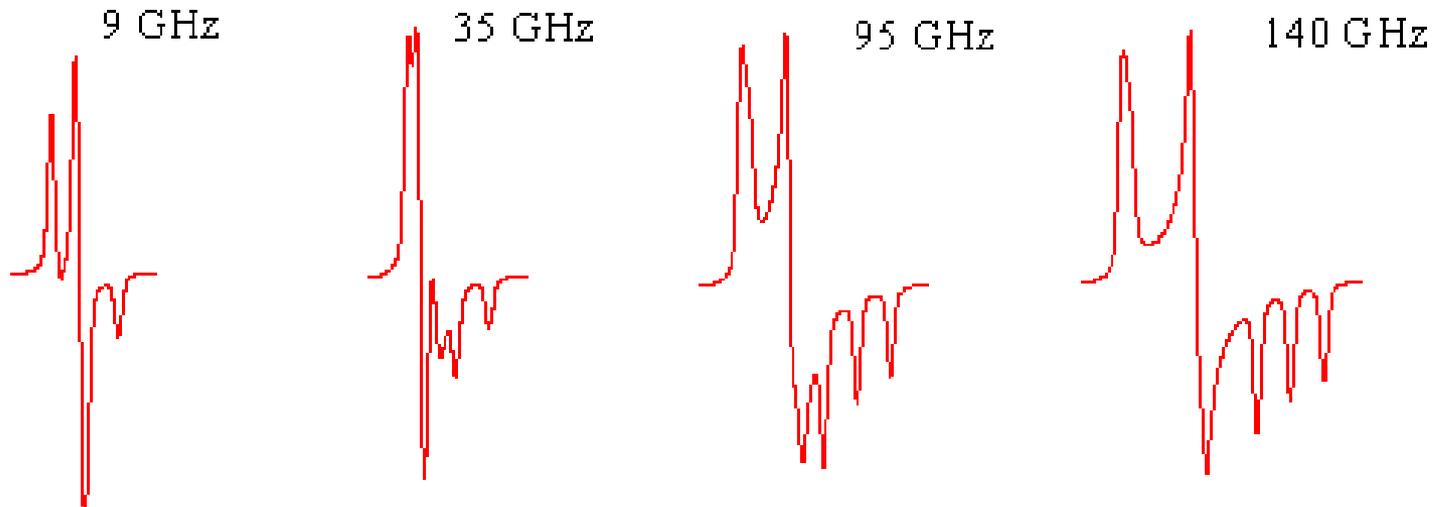
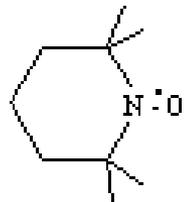
Magnetfeldstärke



$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0$$

# Auflösung in der EPR Spektroskopie

---



# CW-EPR vs Puls-EPR Experimenten

---

## **CW-EPR**

Kontinuierliche Variation des Magnetfeldes bei konstanter MW-Strahlung

Misst die Basislinie die meiste Zeit

Besser Empfindlichkeit – nur eine kleine Anteil der Magnetisierung ist XY Ebene

Messungen beim Raum Temperatur

Einfacher Aufnahme und Interpretation

## **Puls-EPR**

„Hard pulse“ – Anregung vom ganzen Spektrum (oft unmöglich) beim konstanten Feld

Misst das Spektrum die ganze Zeit

Breitband Spektrometer

Schlechter Empfindlichkeit – alle Spins sind in xy-Ebene

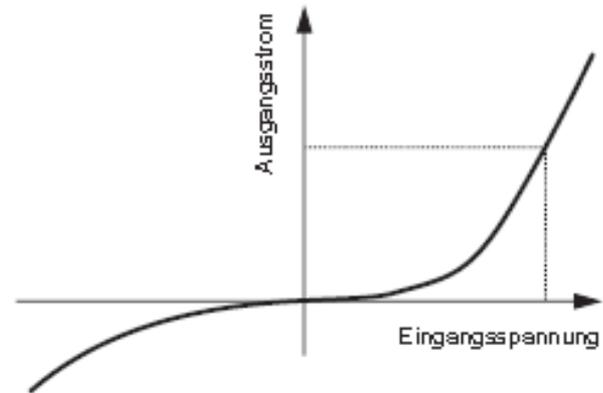
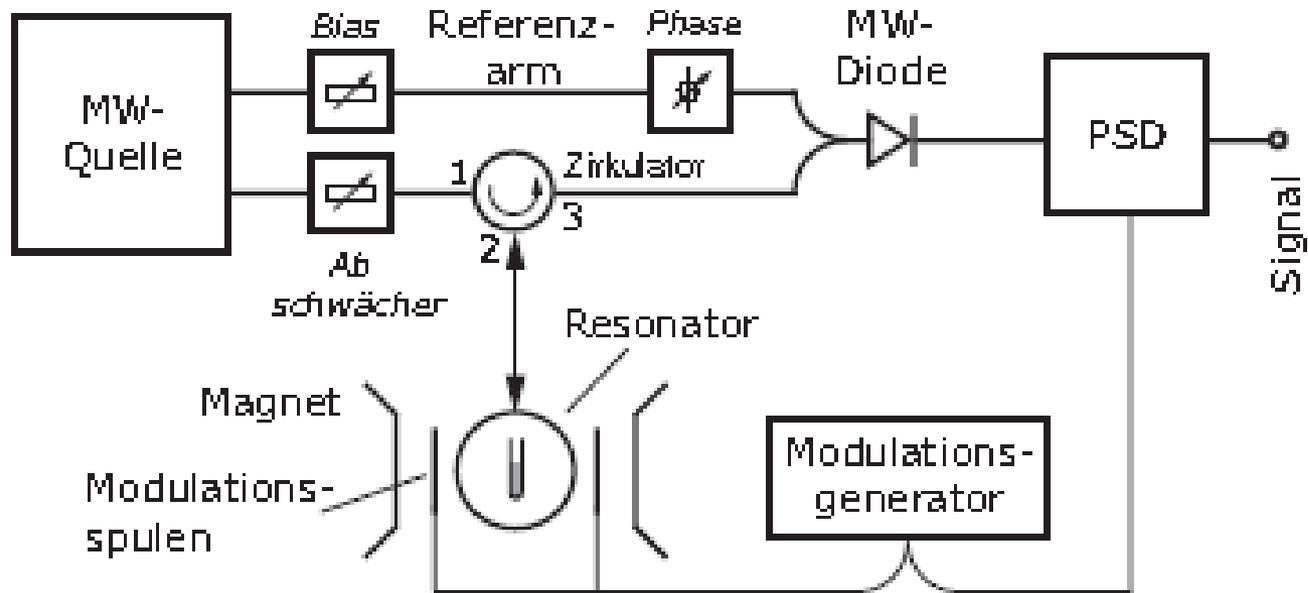
„deadtime“ Problem – Der Detektor muss wehrend und kurz nach dem Puls geschützt sein

Niedrige Temperatur wegen der sehr kurzen Relaxation

Komplizierter hardware und software

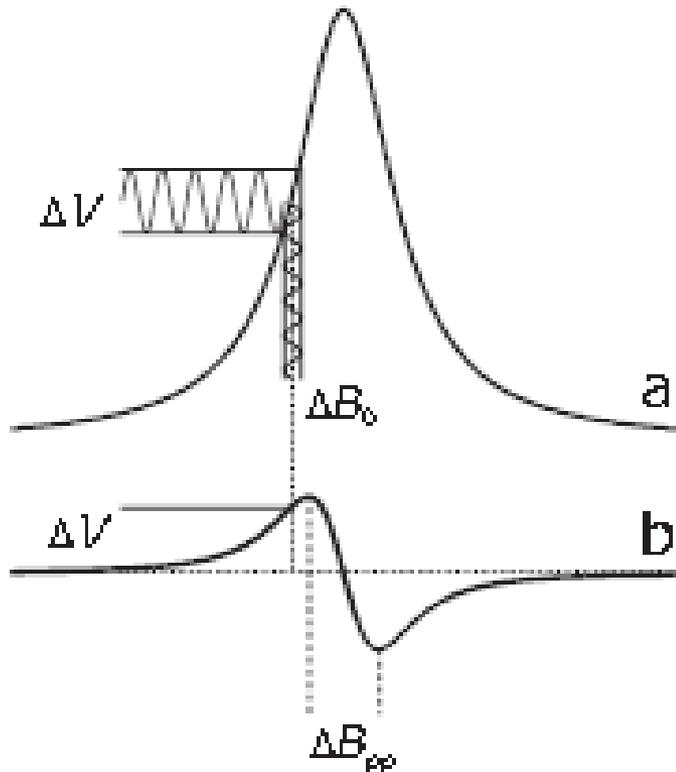
2D Experimente

# CW-EPR Spektrometer Aufbau



# CW-EPR Spektroskopie

## Absorption



## 1. Ableitung

bequeme Bestimmung des  
Absorptionsmaximums und  
der Halbwertsbreite

Die Modulation des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  führt zur Modulation der absorbierten Leistung, bzw zur Modulation der Eingangsspannung  $V$  der MW-Diode

Der phasenempfindliche Gleichrichter misst die Amplitude dieser Spannungsmodulation

Für hochgenaue Messungen von Linienbreiten muss  $\Delta B_0 < \Delta B_{pp}/5$  erfüllt sein

# Puls-EPR Spektroskopie

X band (9.2-9.8 GHz)



$\geq 10$  mg Pulver  
 $\geq 50$   $\mu\text{l}$  Lösung ( $0.2\text{-}2$  mmol  $\text{L}^{-1}$ )

W band (94-95 GHz)



wenige  $\mu\text{g}$  Pulver  
 $1$   $\mu\text{l}$  Lösung ( $0.2\text{-}2$  mmol  $\text{L}^{-1}$ )

GHz	Band
1	L
2-4	S
9-10	X
18-24	K
35	Q
>35	HF

# Puls-EPR Spektroskopie

## 1. Free Induction Decay (FID):

*much of NMR and occasionally in ESR.* In the 90-FID pulse sequence, net magnetization is rotated down into the X'Y' plane with a 90° pulse.

$\pi/2$  RF pulse



**By using the Bloch equations:**

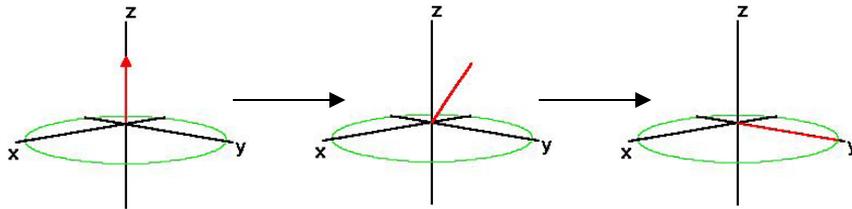
$$M_x(t) = M_0 \sin \beta \sin(\omega_0 - \omega) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$M_y(t) = -M_0 \sin \beta \cos(\omega_0 - \omega) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

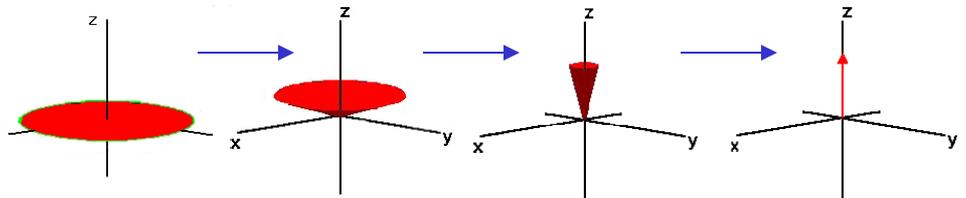
The complex signal which is proportional to  $M_y - iM_x$  as called an FID and is described as:

$$V(t) \propto \exp[i(\omega_0 - \omega)t] \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

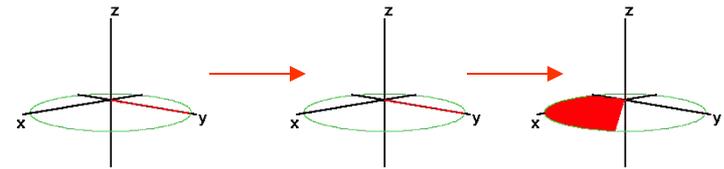
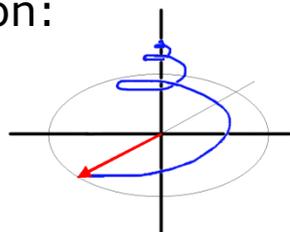
Pulse:



$T_1$  process



$T_2$  process



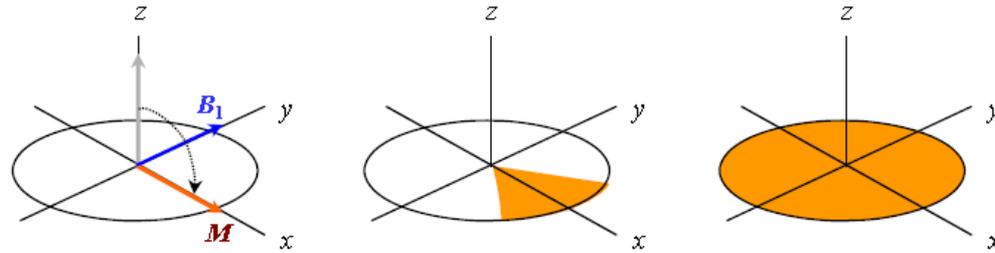
# Puls-EPR Spektroskopie

## Basics – Pulse EPR

ideal  $\pi/2$  pulse

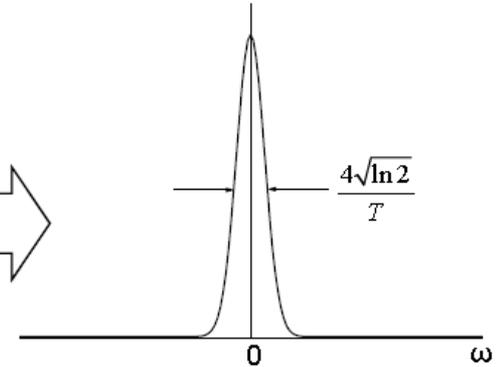
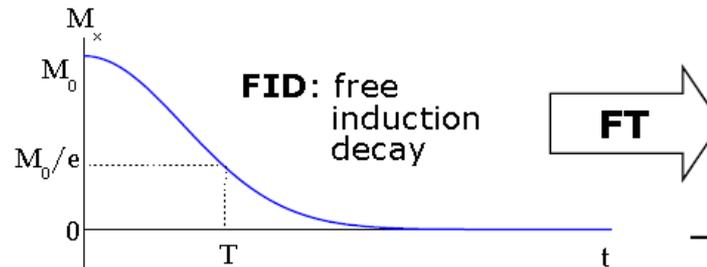
$$\theta_p = \omega_1 t_p = \frac{\pi}{2}$$

$$\frac{\omega_1}{2\pi} = 31.25 \text{ MHz} \Rightarrow t_p = 8 \text{ ns}$$



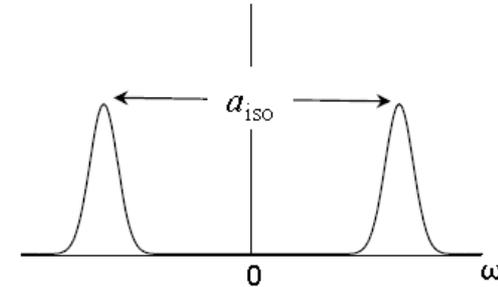
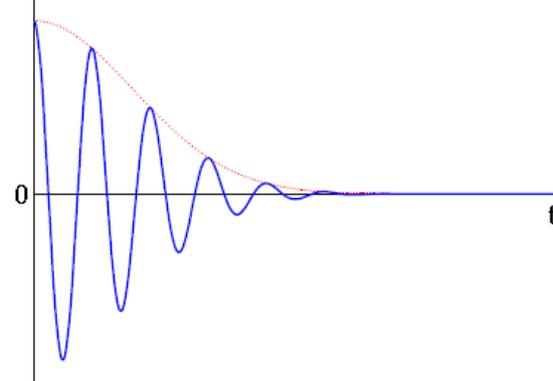
1.  $S=1/2, a_{\text{iso}}=0$

$$H'_0 = \Omega_s S_z$$



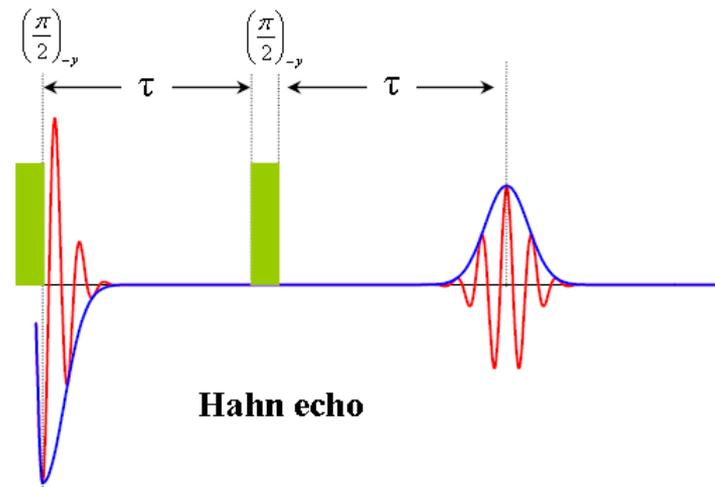
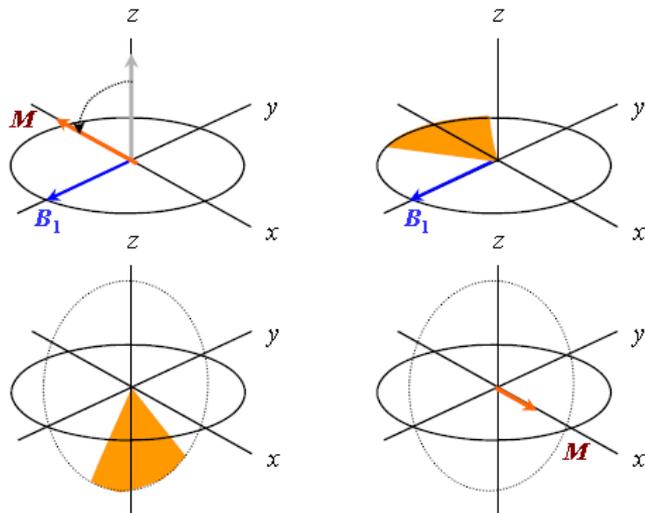
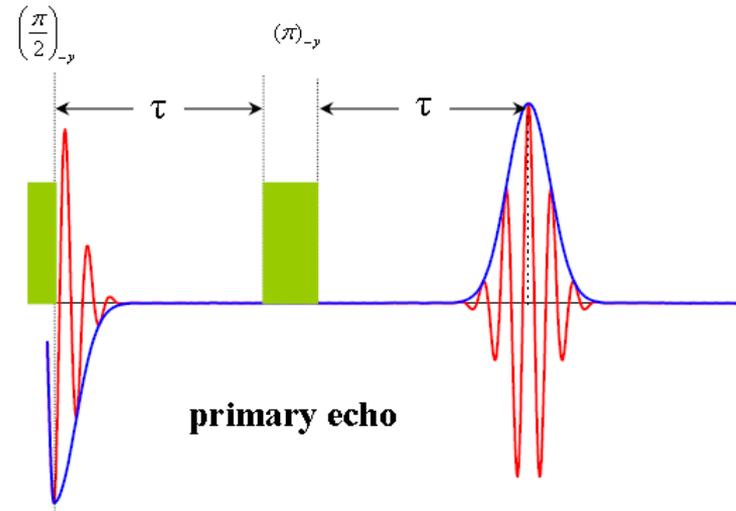
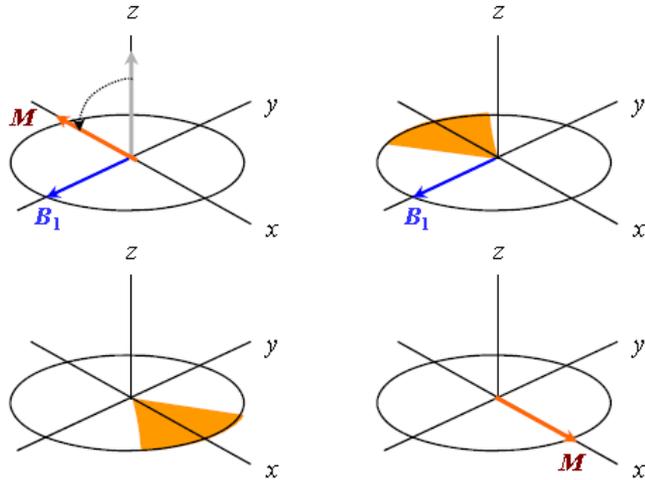
2.  $S=1/2, I=1/2, a_{\text{iso}} \neq 0$

$$H'_0 = \Omega_s S_z + \omega_I I_z + a_{\text{iso}} S_z I_z$$



# Puls-EPR Spektroskopie

## Basics – Echoes



# Inhalt

---

Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

# Die Resonanzbedingung

---

Strahlungsenergie entspricht die Aufspaltung durch Magnetfeld

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz der Mikrowellenstrahlung

$B_0$ : Magnetfeldstärke

$\mu_B$ : Bohrsches Magneton

$g$ : Proportionalitätskonstante

Für ein freies Elektron gilt:  $g_e = 2.002319$

(nur Spin trägt zum magnetischen Moment bei)

- Landé-Faktor  $g$  ist Moleküleigenschaft – Fingerdruck des Systems
- Abweichung von  $g_e$  wird durch chemische Umgebung des Elektrons verursacht.

# Beiträge zum Magnetismus

---

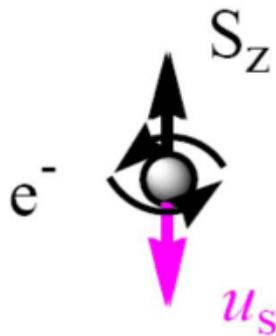
Drehimpuls erzeugt magnetisches Moment:

- Spinmagnetismus (Ursache für  $g_e$ )

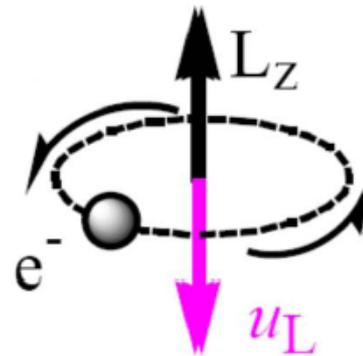
Für ein freies Elektron gilt:  $g_e = 2.002319$  (exp. bestimmbar. oder ableitbar aus Elementarteilchen-Theorie)

- Orbitalmagnetismus (Folge:  $g \neq g_e$ )

Ausmaß des Orbitalbeitrages wird durch Spin-Bahn-Kopplung bestimmt.



Spin  
Eigendrehmoment



Orbital  
Bahndrehmoment

# Beiträge zum Magnetismus

## Orbitalmagnetismus (Folge: $g \neq g_e$ )

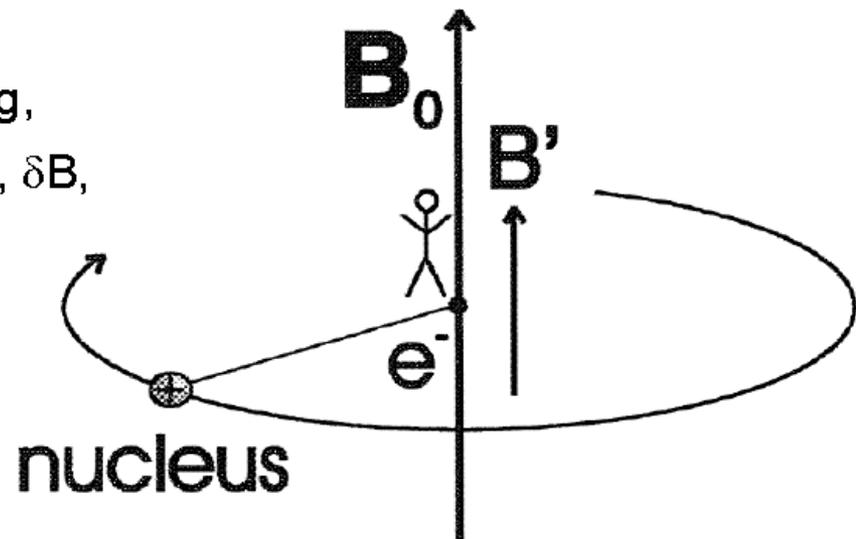
Virtueller Beobachter  
spürt Kern mit positiver Ladung,  
der zusätzliches magnet. Feld,  $\delta B$ ,  
erzeugt.

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 + \delta B$$

Wir kennen nur  $B$ , nicht  $\delta B$ !

⇒

$$h\nu = (g_e + \delta g) \mu_B B_0$$



→ analog der chemischen  
Verschiebung in der NMR!

# Beiträge zum Magnetismus

---

## Landé-Faktor

Für ein freies Elektron gilt:  $g_e = 2.002319$

Wirkt ein Bahndrehmoment,  $L$ , auf das Elektron gilt für den g-Wert (Landé-Faktor):

$$g = 1 + \frac{S(S + 1) - L(L + 1) + J(J + 1)}{2J(J + 1)}$$

Das magnetische Moment,  $\mu_{\text{eff}}$ , kann durch das Gesamtdrehmoment,  $J$ , und den g-Wert ausgedrückt werden:

$$\mu_{\text{eff}} = g \mu_B [J(J + 1)]^{1/2}$$

Für die meisten organischen Radikale haben die ungepaarten Elektronen Werte für  $L$  nahe Null und damit entspricht ihr Wert für  $J$  recht gut der Spin-Quantenzahl  $S$ . D.h. ihr g-Wert ist nahe 2.

# Vergleich der Magnetischerezonanz-Verfahren

---

## ESR

- Elektronenresonanz
- $g$ -Wert
- Hyperfein-  
kopplungen  $A$
- Integration  $\Rightarrow$   
Elektronenzahl
- 1. Ableitung der  
Absorption

## NMR

- Kernresonanz
- chem. Verschiebung  $\delta$
- Kern-Kern  
Kopplungen  $JAB$
- Integration  $\Rightarrow$   
Kernzahl
- Linienform beschreibt  
Absorption

# Magnetische Wechselwirkungen

Beiträge zur Energie im Magnetfeld:

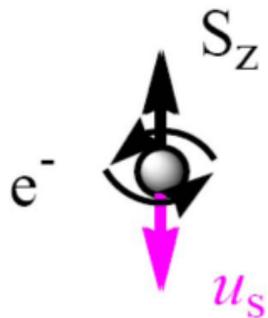
$H_{eZ} = \mu_B$	<b>S</b>	<b>g</b>	<b>B</b>	Elektron/Magnetfeld	Elektron.-Zeeman
$H_{NZ} = \mu_N$	<b>I<sub>N</sub></b>	<b>g<sub>N</sub></b>	<b>B</b>	Kerne/Magnetfeld	Kern-Zeeman
$H_{hfs} =$	<b>S</b>	<b>A<sub>N</sub></b>	<b>I<sub>N</sub></b>	Elektronen/Kerne	Hyperfeinkopplung
$H_{zfs} =$	<b>S</b>	<b>D</b>	<b>S</b>	Elektron/Elektron	Nullfeldaufspaltung
$HQ =$	<b>I<sub>N</sub></b>	<b>Q<sub>N</sub></b>	<b>I<sub>N</sub></b>	Kerne/Magnetfeld	Kern-Quadrupol-WW
	↑	↑			
	<b>Vektoren</b>	<b>Tensoren</b>			

d.h. die vermittelnden Größen sind anisotrop  
(= richtungsabhängig).

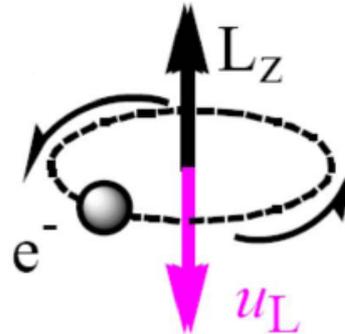
# Beiträge zum Magnetismus

Drehimpuls erzeugt magnetisches Moment:

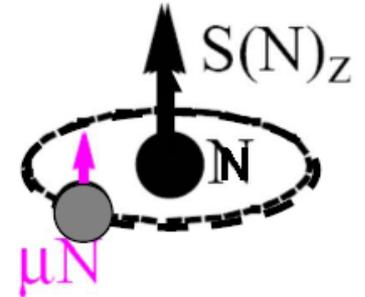
- Spinmagnetismus (Ursache für  $g_e$ ) ✓
- Orbitalmagnetismus (Folge:  $g \neq g_e$ ) ✓
- Kernbeitrag (Hyperfeinkopplungen).



Spin  
Eigendrehmoment



Orbital  
Bahndrehmoment



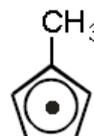
Kern

# Beiträge zum Magnetismus

## *g* Values of Organic Radicals

### Strictly carbon-centered

- $g_{\text{iso}} \approx 2.0026$



*methyl cyclopentadienyl*

$$g = 2.0026$$

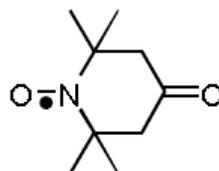


*tert-butyl*

$$g = 2.0026$$

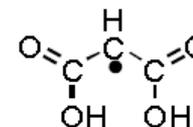
### Some spin density on oxygen

- $g_{\text{iso}} = 2.0030 \dots 2.0080$



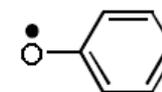
*TEMPO*

$$g = 2.0059$$



*malonic acid radical*

$$g = 2.00331$$

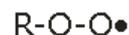


*phenoxy radical*

$$g = 2.0044$$

### Substantial spin density on oxygen

- $g_{\text{iso}} > 2.0100$
- alkoxy and alkylthiyl radicals  
(R-O•, •R-S) may not be observable  
in solution



*alkyl peroxy radicals*

$$g = 2.011 \dots 2.016$$



*hydroxyl in LiOAc·H<sub>2</sub>O*

$$g = 2.0285$$

# Beiträge zum Magnetismus

Wechselwirkung mit externem Feld spaltet auch die Kernspin-Niveaus durch Zeeman-WW auf:

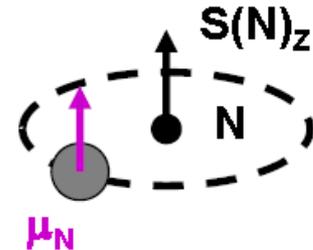
$$E_{m_I} = g_N \mu_N \mathbf{B}_0 m_I$$

mit  $m_I$  = Projektion von  $2I + 1$  Einstellungen des Kernspins

Elektron-Kern-WW abhängig von der Projektion von Elektron und Kernspin:

$$E_{\text{Elektron-Kern}} = A m_I m_s$$

$A$  = Hyperfeinkopplungskonstante (hfs)



Abhängig vom Abstand Kern-Spin Elektron-Spin und deren relativen Orientierung zueinander bzw. Orientierung zum externen Feld (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) (s. u.).

# Hyperfinekopplungen

Als Hyperfein-Aufspaltungen (oder –kopplungen, HFS) werden magnetische Kopplungen zwischen ungepaarten Elektronen ( $S$ ) und Kernen ( $I$ ) bezeichnet.

Ursachen: Fermi- Kontakt- (isotrop) und dipolare (anisotrop) Wechselwirkungen.

$$h \nu = g_e \mu_B (B_Z + A m_I)$$

äußeres Magnetfeld

Beitrag durch magnetischen Kern

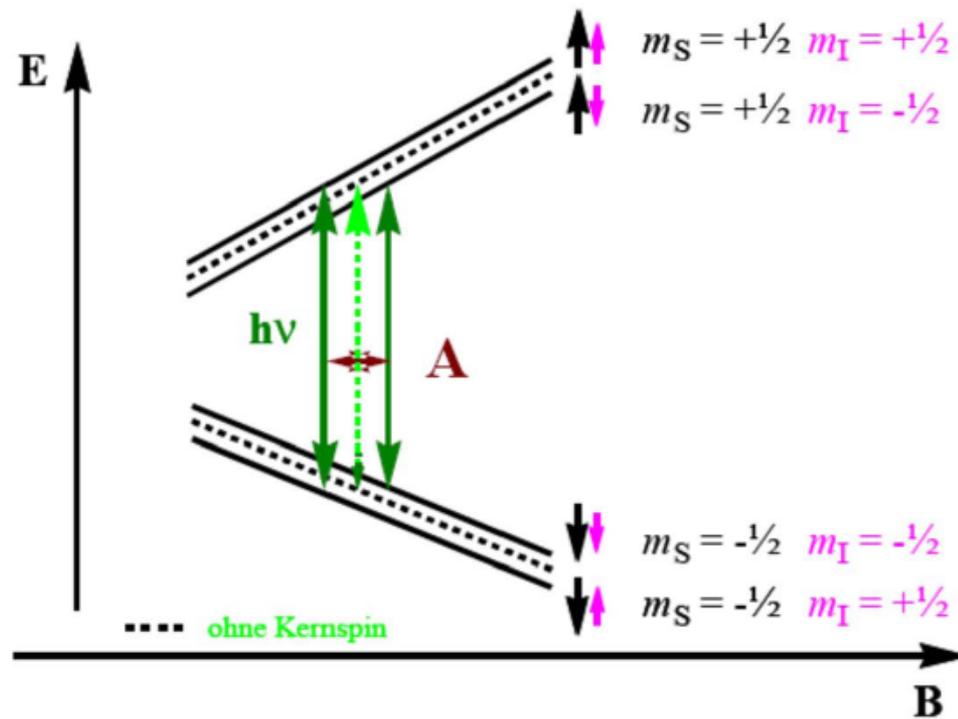
$$A(\text{MHz}) = 2.8 (g/g_e) A(\text{G})$$
$$A(\text{cm}^{-1}) = 0.935 \cdot 10^{-4} (g/g_e) A(\text{G})$$

Die Hyperfeinkopplungskonstante  $A$  ergibt sich als Abstand zusammengehöriger Signale

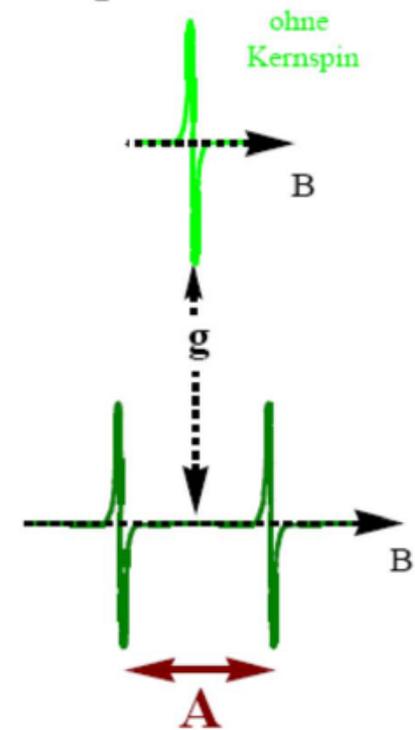
# Energieniveauschema

**Gesamt:**

$$E = g_e \mu_B \mu_S (\mathbf{B}_0 + \sum a_i \mu_{Ii}) - g_N \mu_N \mathbf{B}_0 \mu_I$$



**Spektrum:**



Auswahlregeln erlauben nur Elektronenspin-Flip ohne Änderung des Kern-Spins:

$$\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$$

# Beispiele

---

1 Elektronenspin – gekoppelt mit:

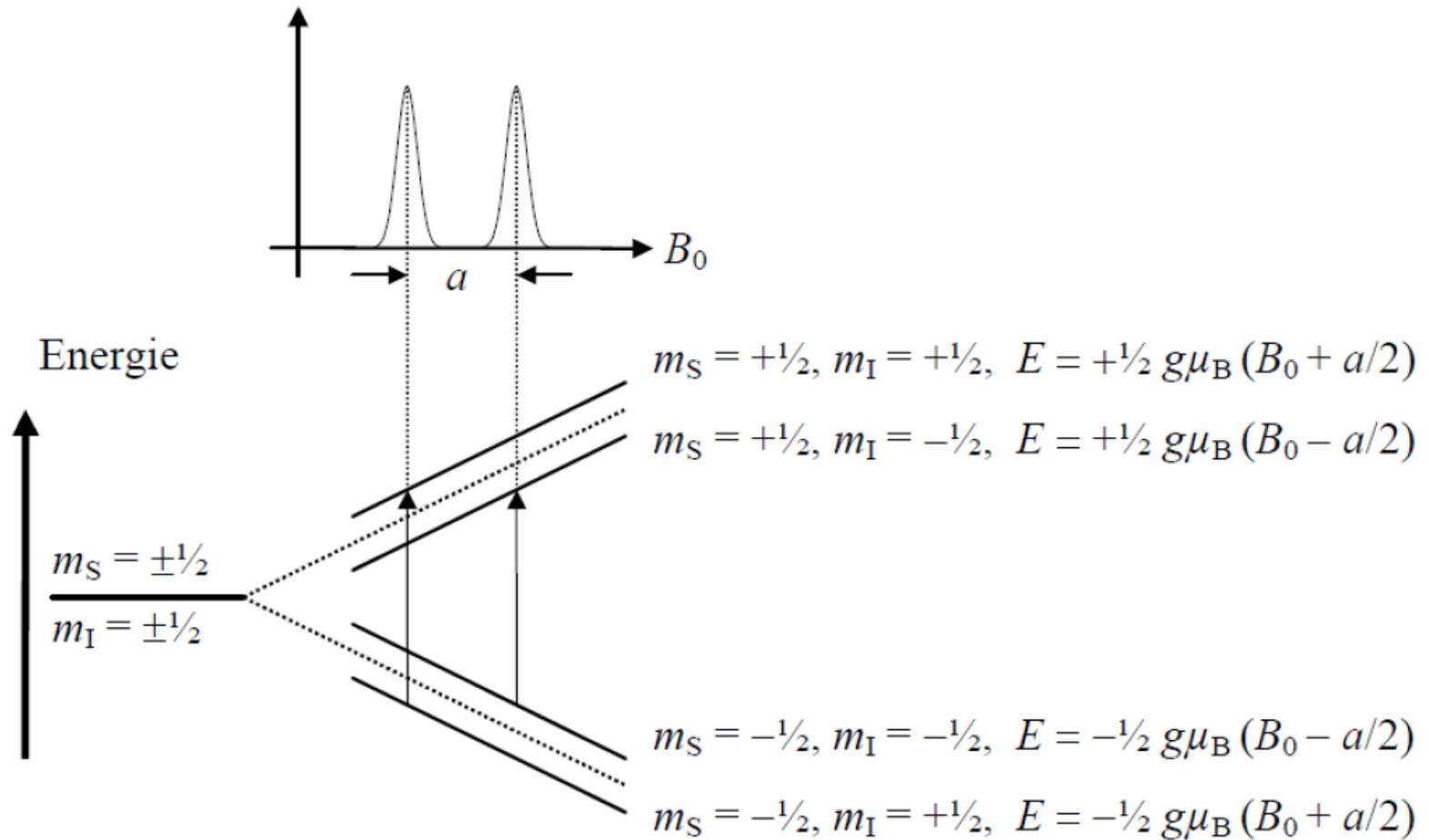
- 1 Kernspin mit  $s = 1/2$
- 2 äquivalente Kernspins mit  $I = 1/2$
- 4 äquivalente Kernspins mit  $I = 1/2$
- 2 unäquivalente Kernspins mit  $I = 1/2$
- 1 Kernspin mit spin  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$ )
- $\cdot\text{NH}_2$  ( $^{14}\text{N}$ )
- 2 Kernspins mit  $I = 1$  (Mesomerie stabilisiert)

Übungen:

- 4 unequivalente Kernspins mit  $I = 1/2$
- Methoxymethyl Radikal ( $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )
- Methyl Radikal
- 1 Kernspin mit  $I = 7/2$

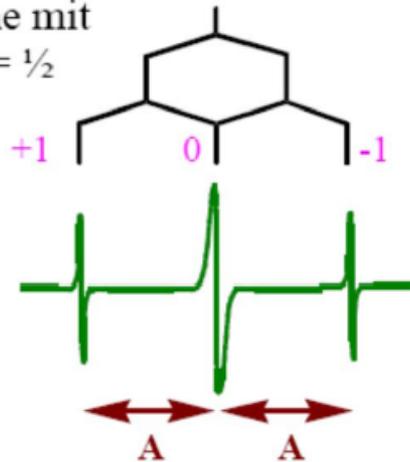
# Beiträge zum Magnetismus

EPR-Absorptionsspektrum

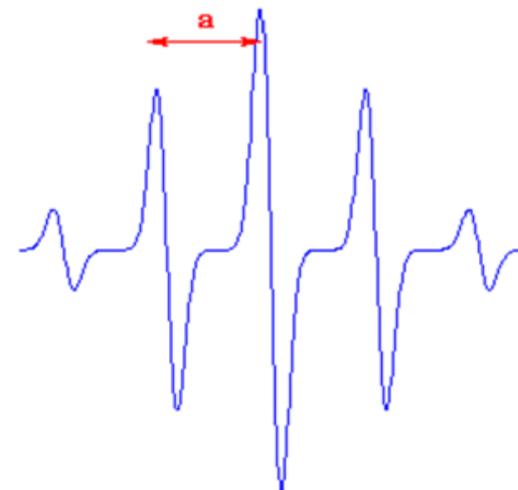
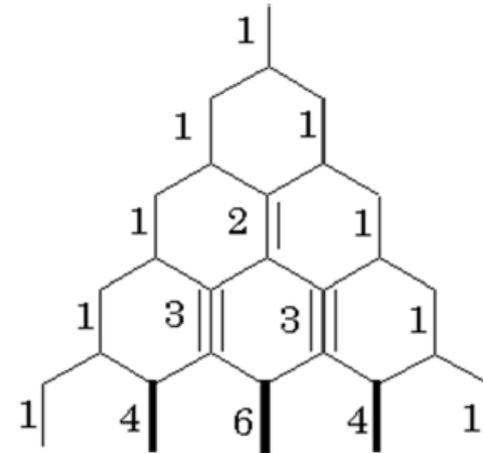


# Mehrere Kerne

2 Kerne mit  
je  $I = \frac{1}{2}$



Äquivalente Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$   
erzeugen Multipletts mit  
binomialverteilten  
Intensitäten (siehe Pascal'sches  
Dreieck).



Bsp.: Radikal mit 4 äq. Protonen

# Mehrere Kerne

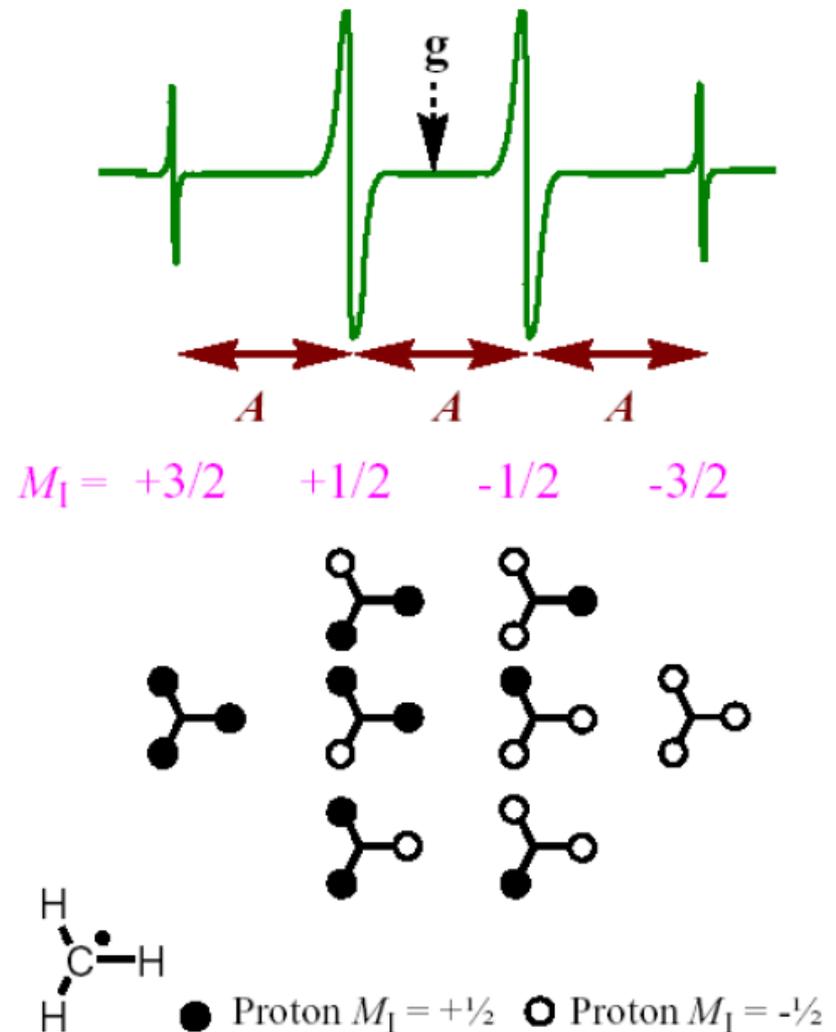
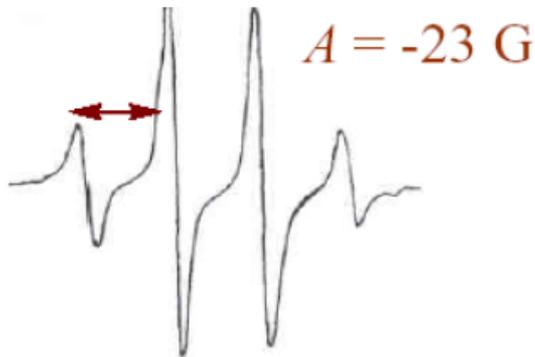
## Methyl-Radikal:

3 identische Protonen

$$I_{\text{ges}} = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

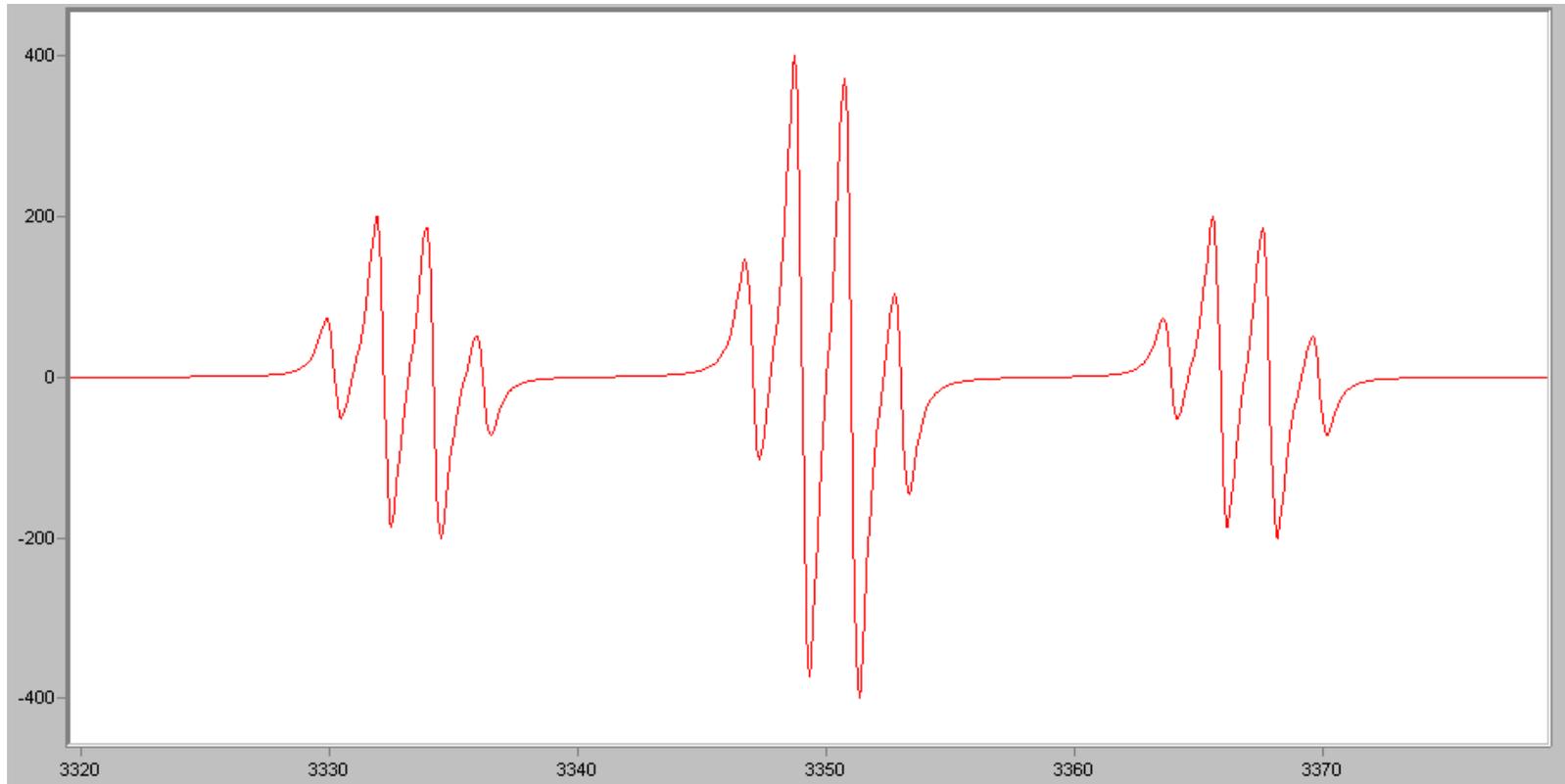
⇒ 4 Linien im

Verhältnis 1:3:3:1

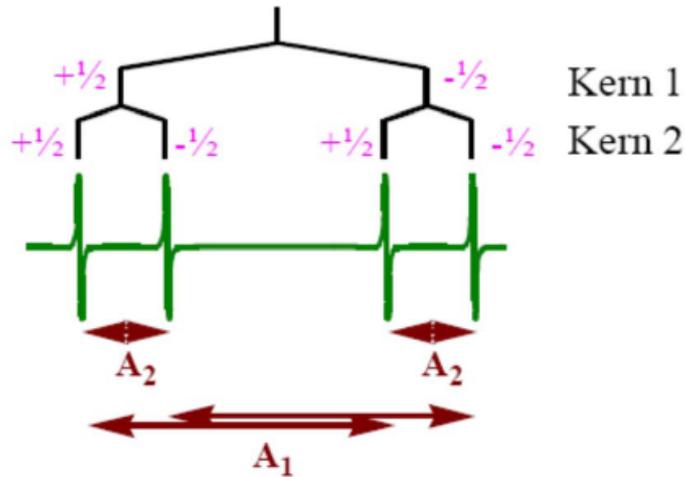


# Mehrere unterschiedliche Kerne

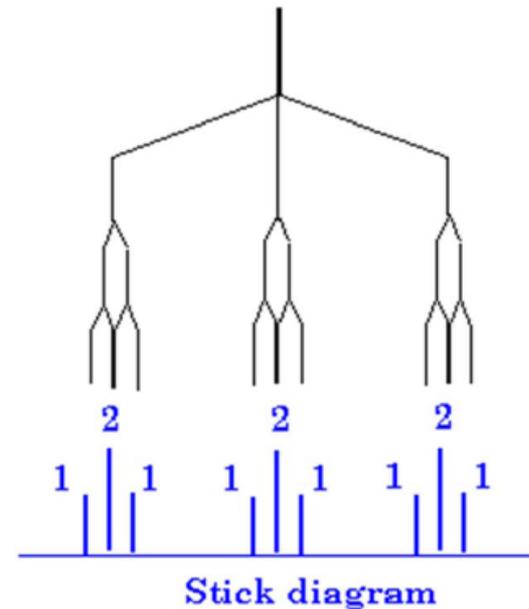
▪CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> Radikal



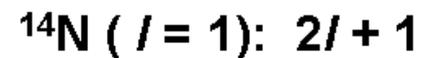
# Mehrere unterschiedliche Kerne



Mehrfachaufspaltung durch  
Kopplungen mit mehreren  
unterschiedlichen Kernen



Bsp.:  
Radikal mit 1 Stickstoff und  
2 äq. Protonen:

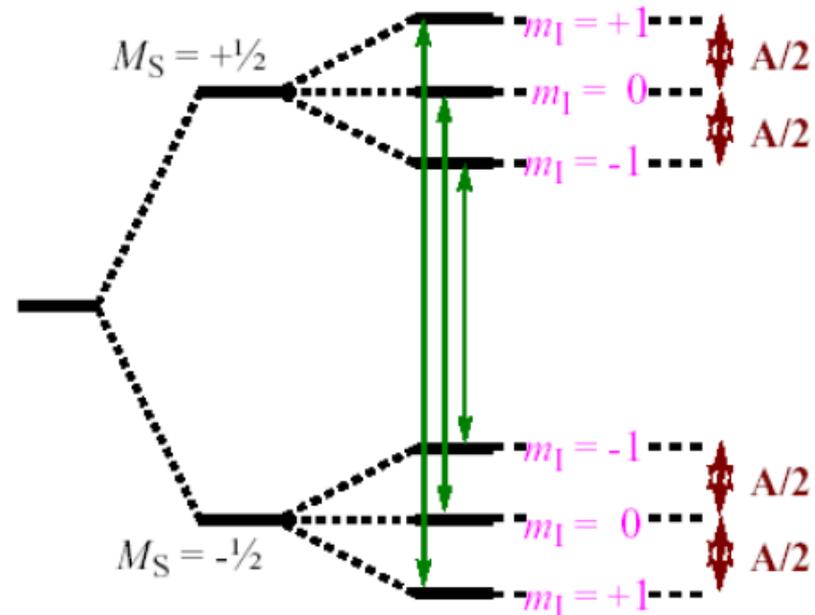
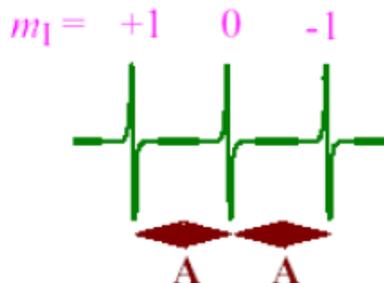


# 1 Kern mit $I > 1/2$

Es gilt allgemein:  $2I + 1$  Energieniveaus mit  $m_I = -I, \dots, +I$

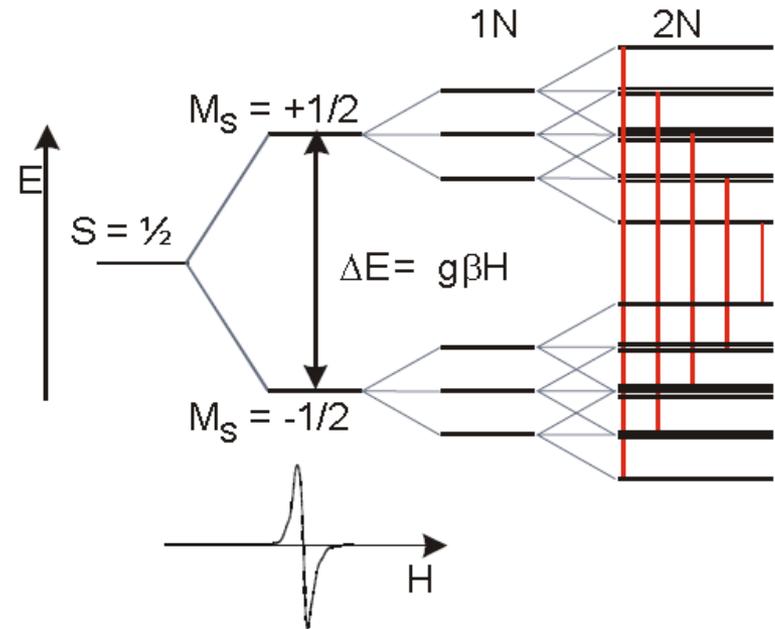
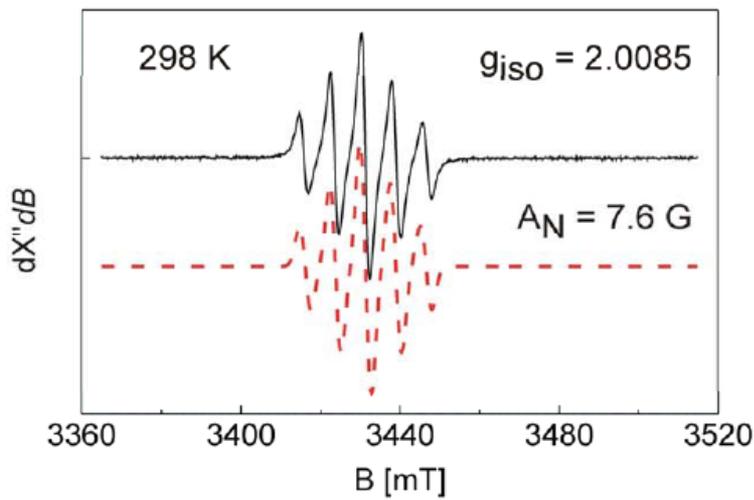
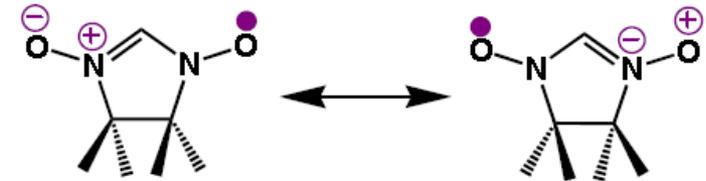
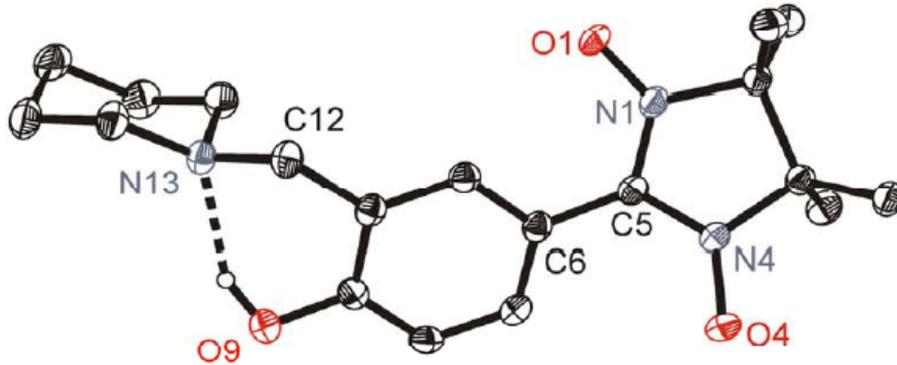
$$\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$$

1 Elektron "sieht"  
1  $^{14}\text{N}$ -Kern mit  $I = 1$

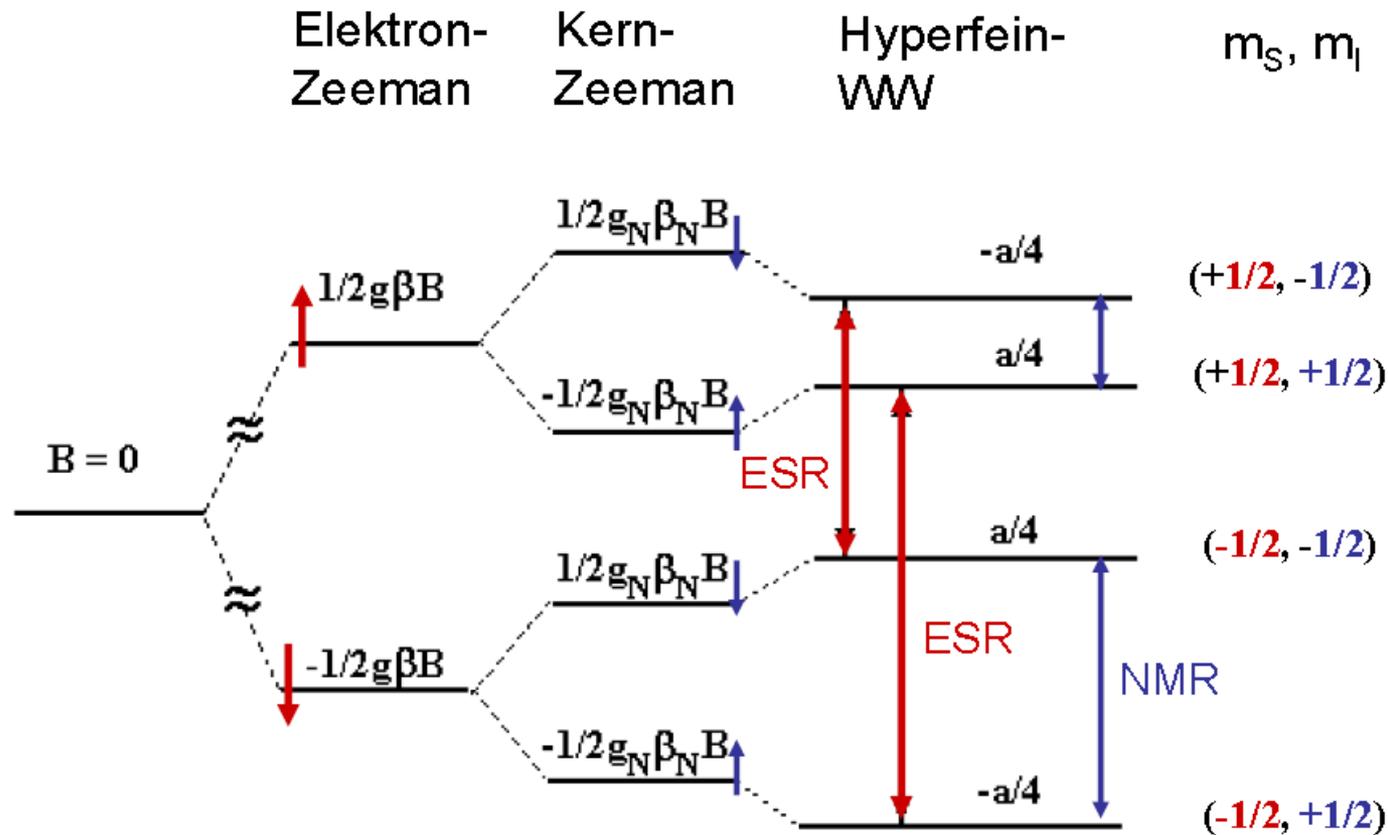


# Mesomerie stabilisiert NO-Radikal

2-(4-Hydroxy-3-(piperidin-1-ylmethyl)phenyl)-Nitronyl-nitroxid



# Mesomerie stabilisiert NO-Radikal



Energieniveaus eines Elektrons

das mit einem Kernspin  $I = 1/2$  isotrope Hyperfeinwechselwirkung  
der Kopplungskonstante  $a$  zeigt

$g_N > 0$  und  $g_N\beta_N B > 1/2a$ .

ESR:  $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$

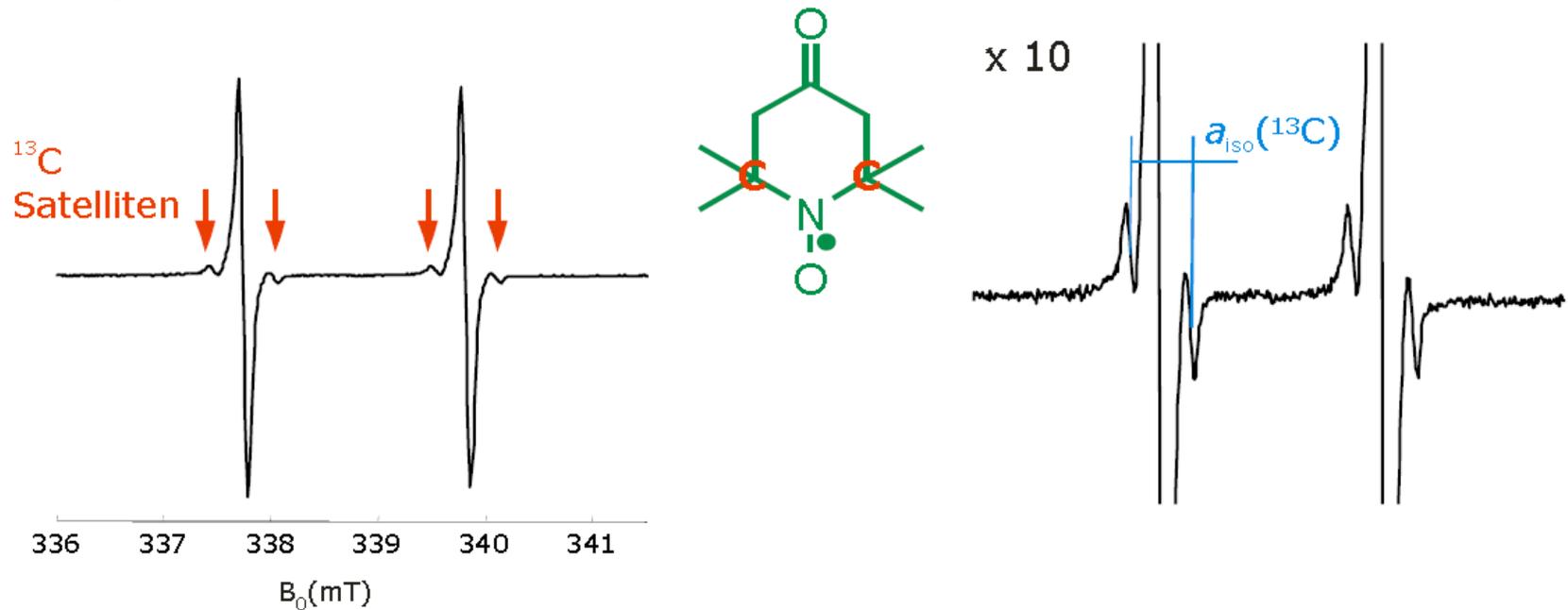
# Information aus Hyperfein-Aufspaltung

---

- Spindichteverteilung im Molekül
- Art der chemischen Bindung zwischen Atomen  
(Kovalenz in ÜM-Komplexen).
- Abstand zw. Kernen und ungepaarten Elektronen.
- Qualitative Strukturinformation ( $\sigma$ - vs.  $\pi$ -Radikale).
- HFS liegen im MHz-Bereich.
- Zur Auflösung oft spezielle Techniken (ENDOR, ESEEM) nötig

# $^{13}\text{C}$ Satelliten-Kopplungen

36  $\mu\text{mol L}^{-1}$   $^{15}\text{N}$  TEMPON



- Natürliche Häufigkeit: 1.07%:  
Nur erkennbar bei gutem Signal/Rausch-Verhältnis und schmalen Linien

# Inhalt

---

Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

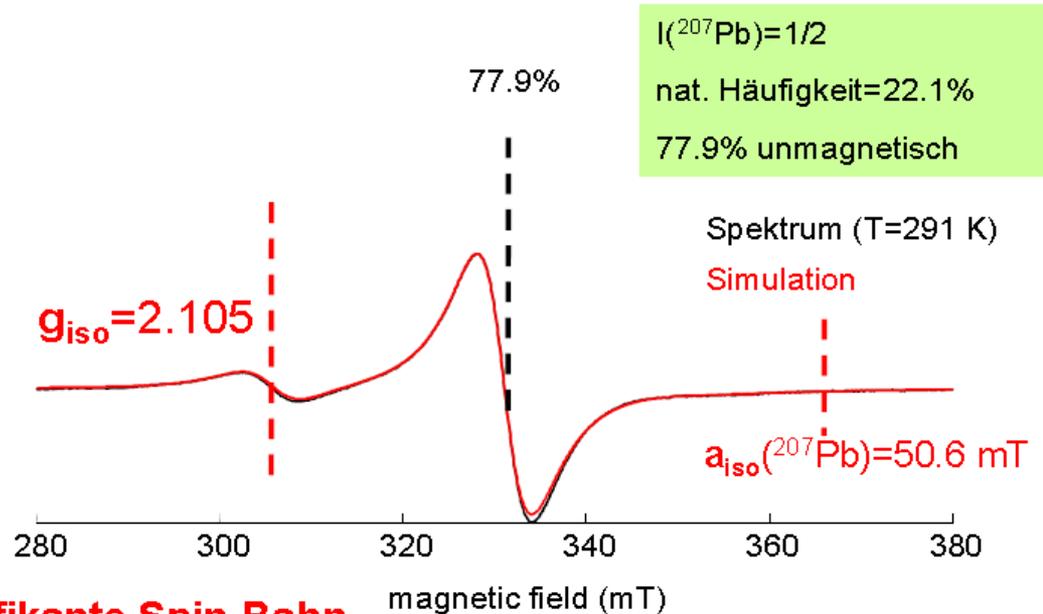
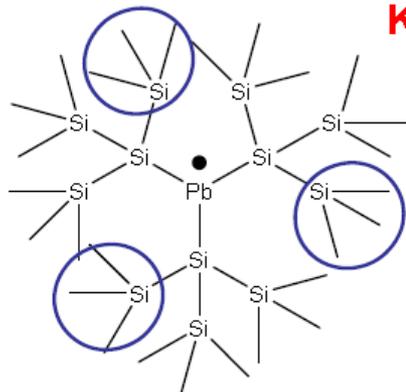
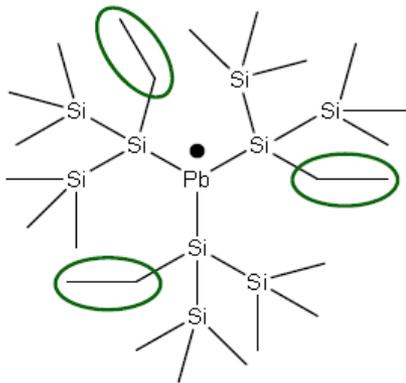
Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

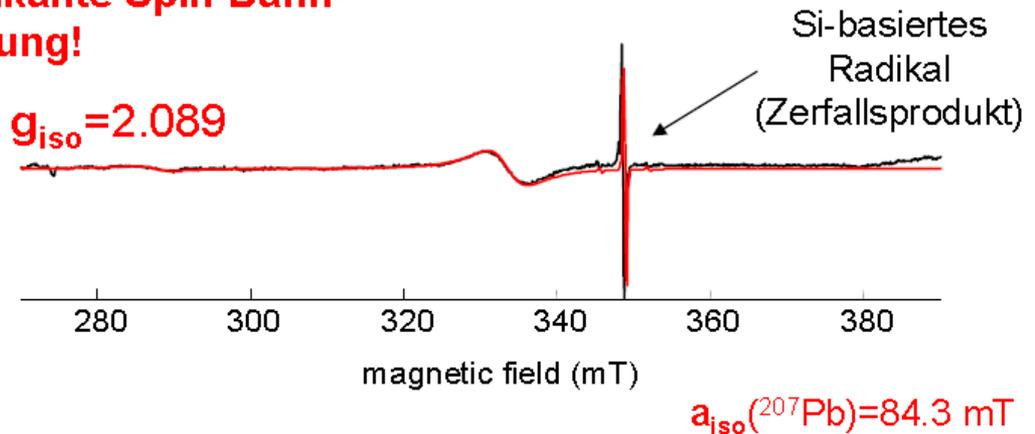
# Hauptgruppen Radikale

## Pb-zentrierte Radikale

Sehr schwere Zentralkerne



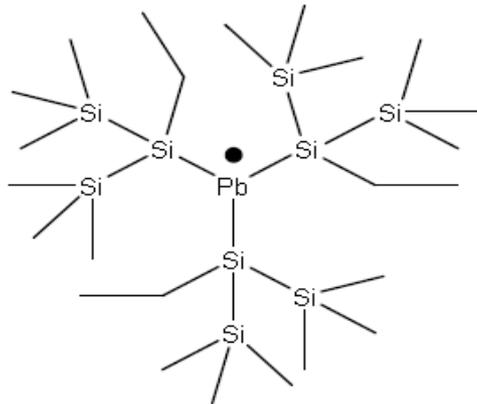
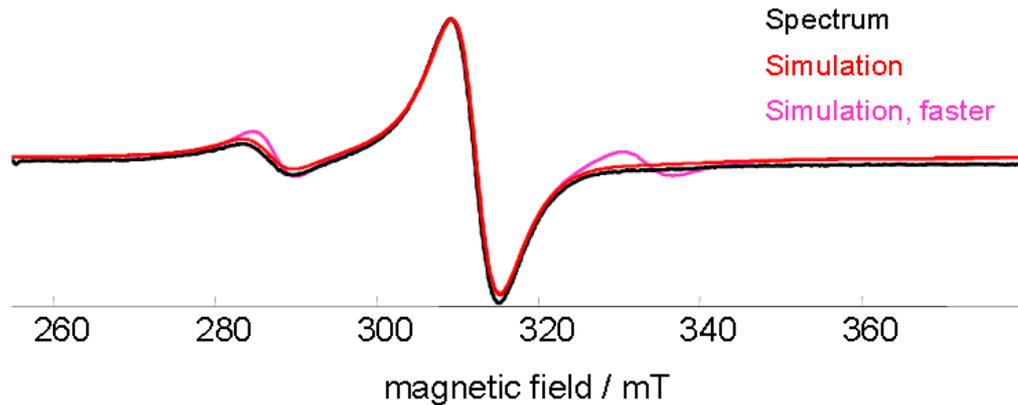
Signifikante Spin-Bahn-Kopplung!



# Hauptgruppen Radikale

## *Pb-zentrierte Radikale*

Langsamere Rotations-Diffusion verbreitert die HF-peaks im CW EPR Spektrum (291K) der Pb-basierten Radikale



Model:

Rotations-Diffusion) von  $3.7 \cdot 10^{-11}$  s (Rotations-Korrelations-Zeit  $t_c$ )

Schnellere Rotation ( $t_c \sim 8 \cdot 10^{-12}$  s)

# Inhalt

---

Einführung – Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

- Der Elektronenspin
- Die Magnetisierung der Probe
- Wechselwirkungen im äußeren Magnetfeld

Technische Realisierung der CW-EPR und Puls-EPR Experimenten

Radikale – von isotropen zu anisotropen Wechselwirkungen

- org. Radikale und Nitroxide
- Hauptgruppen Radikale
- Übergangsmetallionen

# Anisotropie des g-Faktors

Richtungsabhängige Proportionalitätskonstante:

WW  
zw.  $B_x$   
und  $\mu_y^-$

$$\begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{Diagonalisieren}]{\text{durch}} \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Im Hauptachsensystem

Der **Landé-** bzw. **g-Faktor** besitzt drei Hauptwerte.

- Kubische Symmetrie:  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$
- Axiale Symmetrie:  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$  und  $g_{zz} = g_{\parallel}$
- Rhombische Symmetrie:  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$

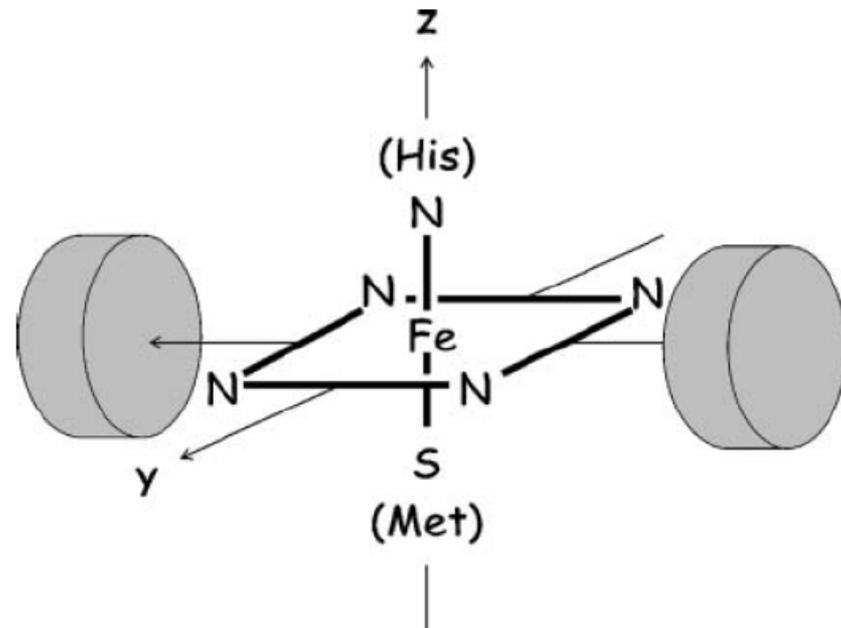
In Lösung: Mittelung zu  $g_{\text{iso}} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) / 3$   
durch schnelle Rotation.

**g ist ein Tensor**

# Übergangsmetallionen

Für Übergangsmetallionen ist die Situation viel komplizierter:  
Nicht nur, dass sie große  $L$  und  $S$  haben, die Werte sind auch noch von der chemischen Umgebung, d.h. dem elektrischen Feld durch die Liganden abhängig.

Bsp.: Porphyringruppe des  
Cytochrom c

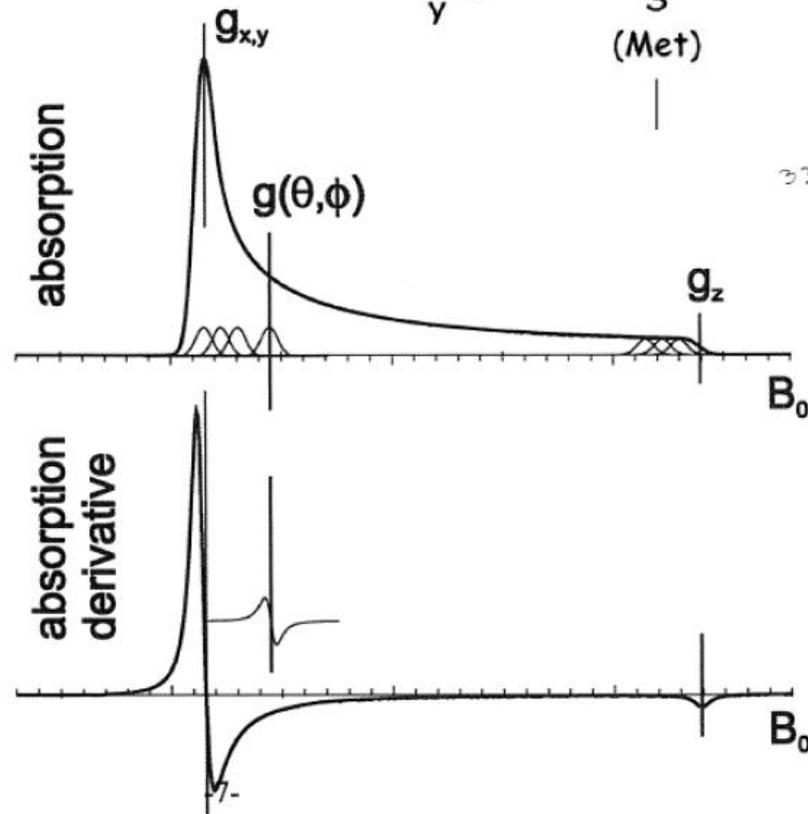
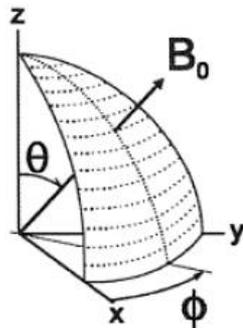
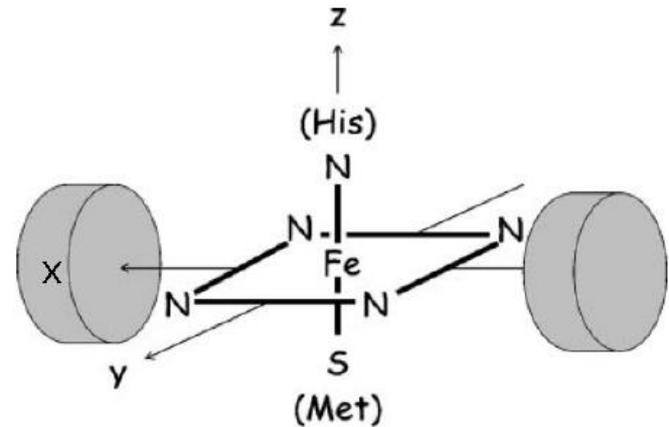


# Übergangsmetallionen

$$h\nu = g_e \mu_B \mathbf{B}$$

Für unterschiedliche Orientierungen  
Relativ zum externen Magnetfeld  $\mathbf{B}$  verschieden!

$B_x = B_y$  determiniert durch Porphyrin-N's  
 $B_z$  determiniert durch His-N und Met-S

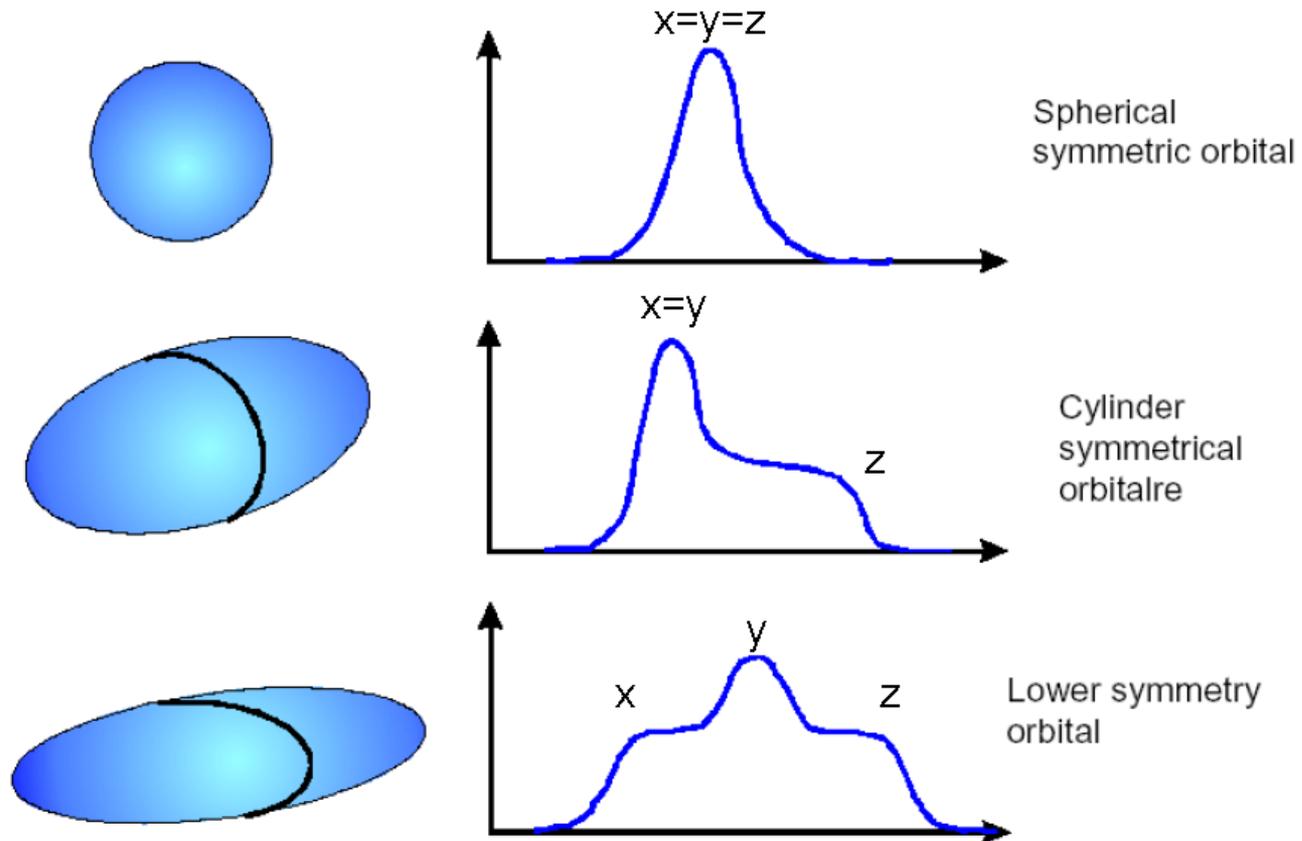


339

# EPR Parameters: g-Tensor

## EPR Parameters : g-Tensor

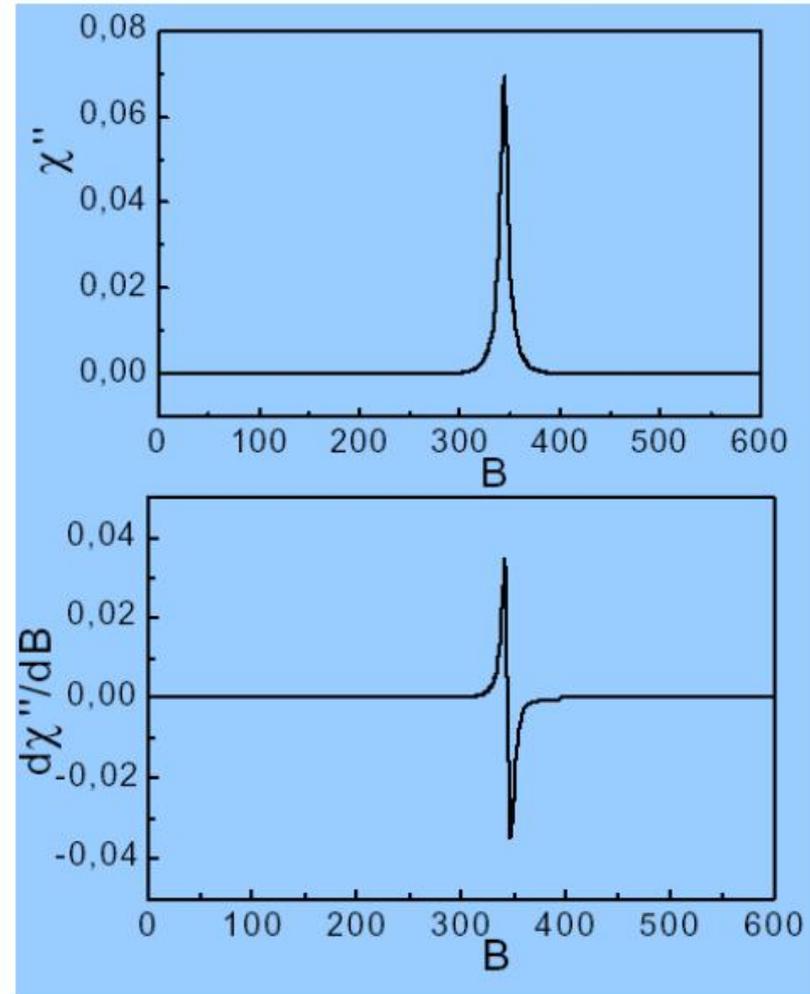
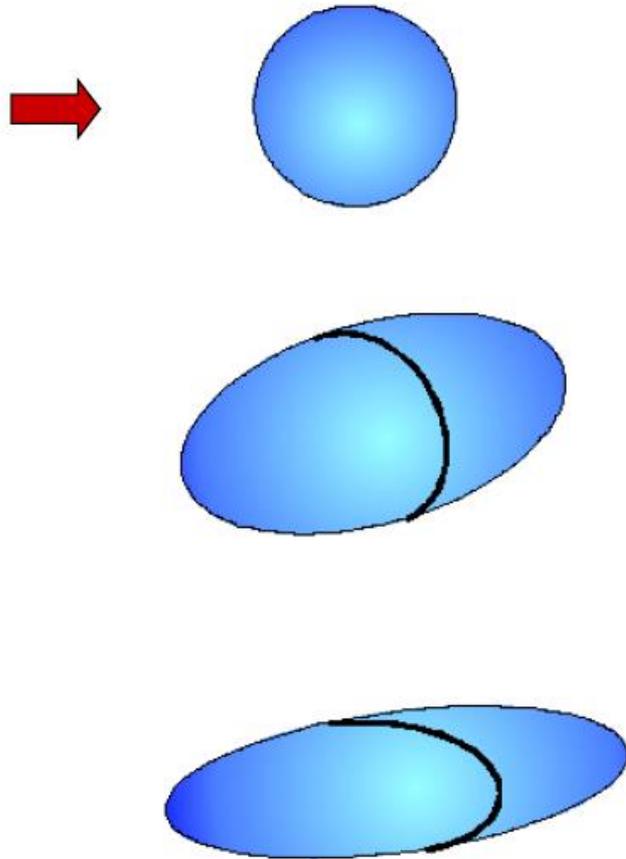
Reflects symmetry of the electronic orbital of unpaired electron



$$g(\theta, \varphi) = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta}$$

# EPR Parameters: g-Tensor

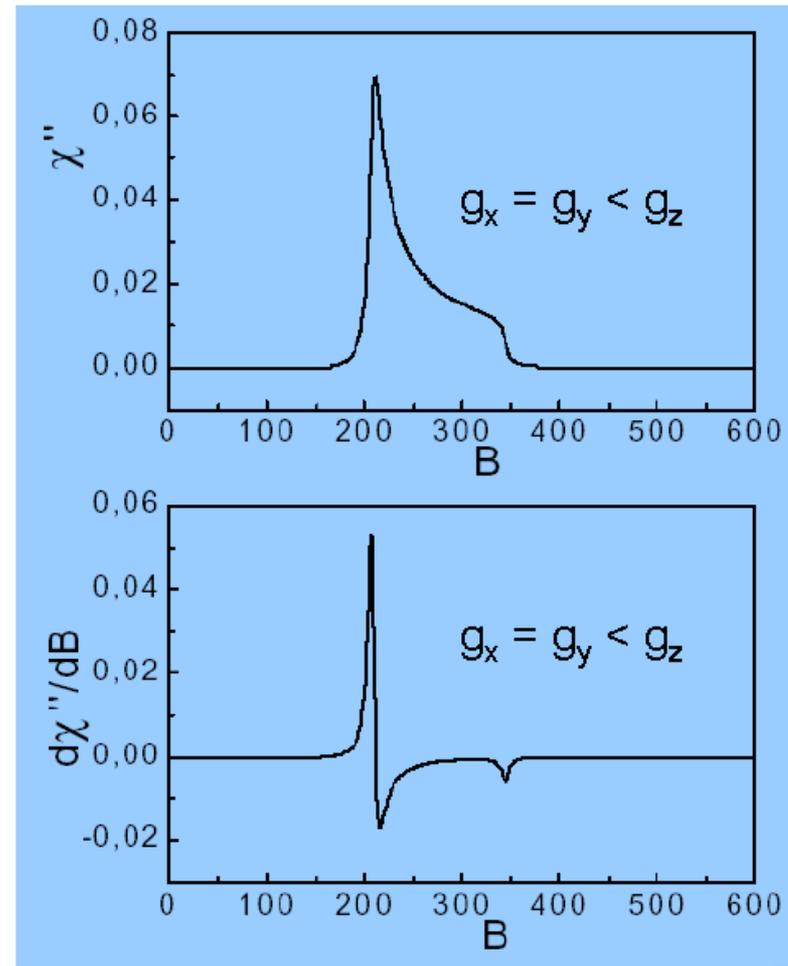
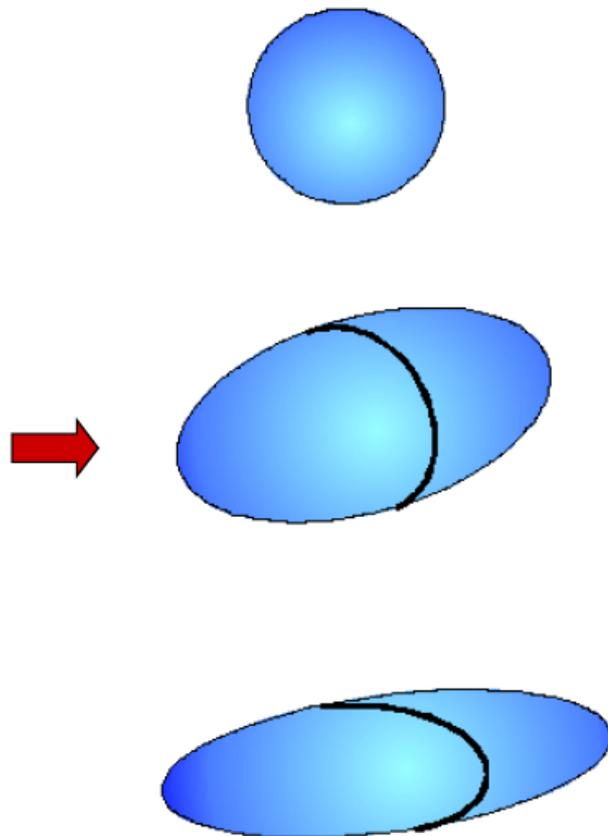
Reflects symmetry of the electronic orbital of unpaired electron



$$g(\theta, \varphi) = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta}$$

# EPR Parameters: g-Tensor

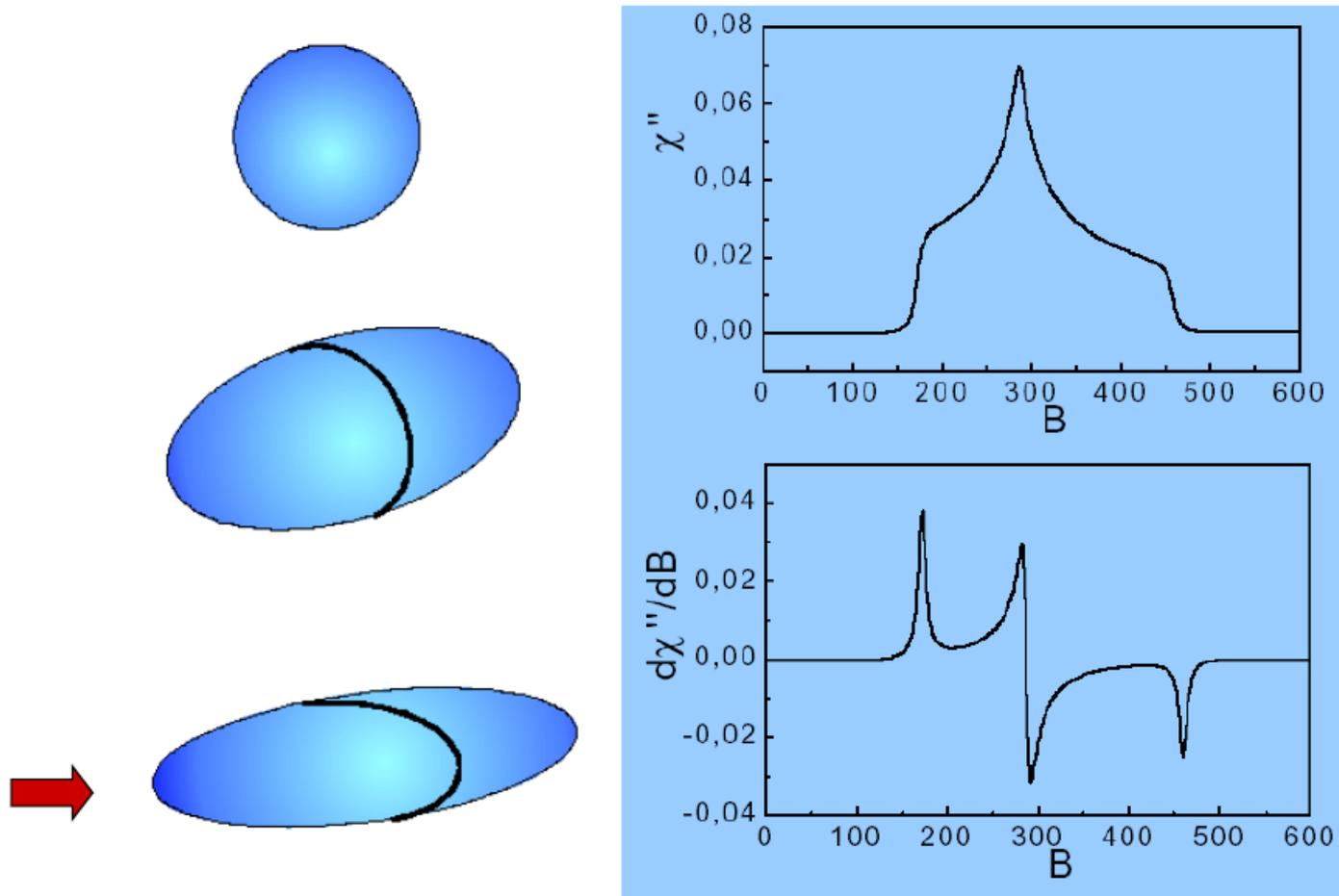
Reflects symmetry of the electronic orbital of unpaired electron



$$g(\theta, \varphi) = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta}$$

# EPR Parameters: g-Tensor

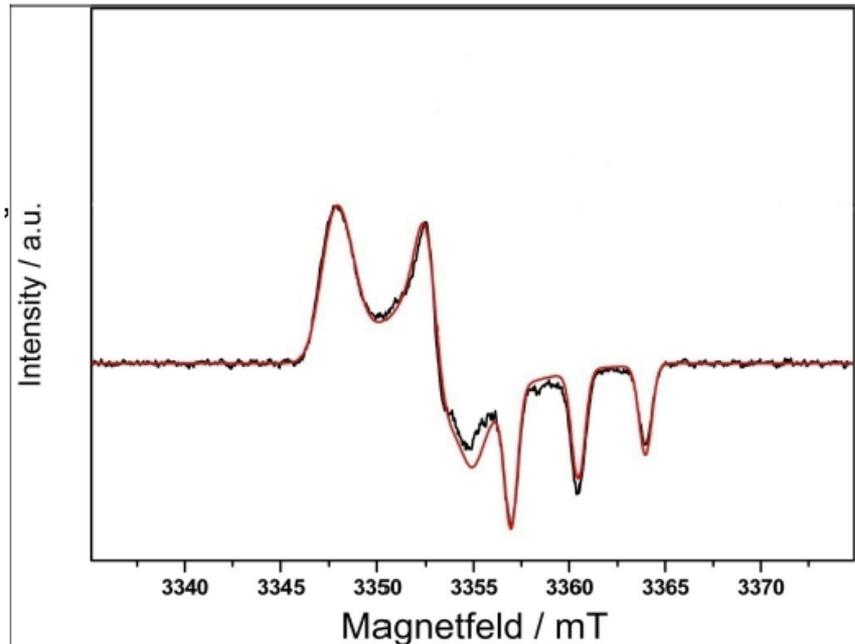
Reflects symmetry of the electronic orbital of unpaired electron



$$g(\theta, \varphi) = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta}$$

# Übungsaufgabe

- Nachfolgend ist für ein Nitroxid-Radikal in gefrorener Lösung ( $T = 20\text{ K}$ ) ein CW ESR Spektrum (schwarz) mit spektraler Simulation (rot) abgebildet (entnommen aus Akdogan et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7874–7882 (2010)).
- Handelt es sich um ein isotropes, axiales oder ein rhombisches ESR-Spektrum?



Das Spektrum wurde bei einer Mikrowellenfrequenz von  $\nu = 94.190198\text{ GHz}$  (W-Band, sog. Hochfeld-/Hochfrequenz-ESR) aufgenommen. Berechnen Sie aus den gegebenen magnetischen Tensoren die Resonanzfelder  $B_{xx}$ ,  $B_{yy}$  und  $B_{zz}$ .

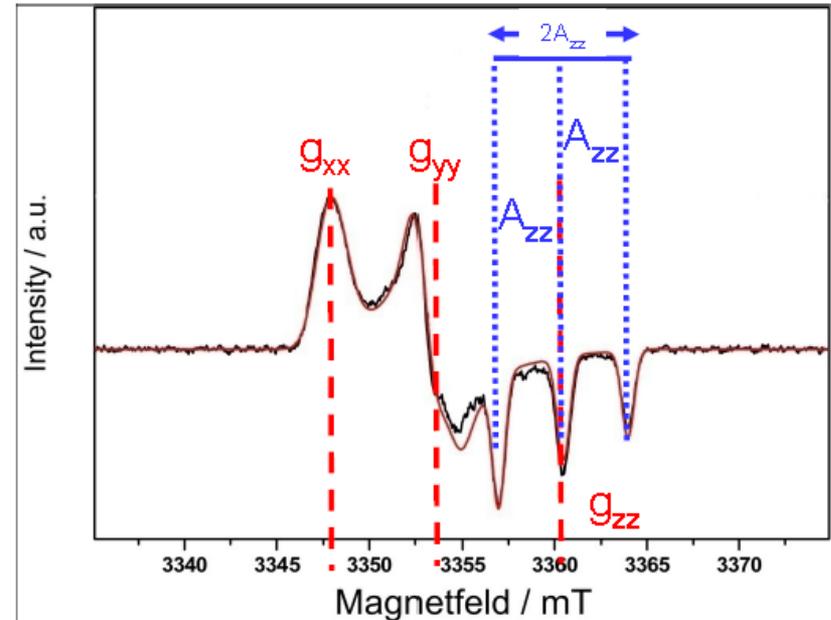
$$g_{xx} = 2.01000; g_{yy} = 2.00661; g_{zz} = 2.00261;$$
$$A_{xx} = 0.58\text{ mT}; A_{yy} = 0.76\text{ mT}; A_{zz} = 3.50\text{ mT}$$
$$(h = 6.62608 \cdot 10^{-34}\text{ J s}, \mu_B = 9.27401 \cdot 10^{-24}\text{ J T}^{-1})$$

Zeichnen Sie die Resonanzfelder  $B_{xx}/g_{xx}$ ,  $B_{yy}/g_{yy}$  und  $B_{zz}/g_{zz}$  sowie die  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinkopplungs-Komponente  $A_{zz}$  ein

# Lösung

- Nachfolgend ist für ein Nitroxid-Radikal in gefrorener Lösung ( $T = 20\text{ K}$ ) ein CW ESR Spektrum (schwarz) mit spektraler Simulation (rot) abgebildet (entnommen aus Akdogan et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7874–7882 (2010)).
- Handelt es sich um ein isotropes, axiales oder ein rhombisches ESR-Spektrum?

Antwort: Dies ist ein rhombisches Spektrum, d.h.  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$



Das Spektrum wurde bei einer Mikrowellenfrequenz von  $\nu = 94.190198\text{ GHz}$  (W-Band, sog. Hochfeld-/Hochfrequenz-ESR) aufgenommen. Berechnen Sie aus den gegebenen magnetischen Tensoren die Resonanzfelder  $B_{xx}$ ,  $B_{yy}$  und  $B_{zz}$ .

Antwort: aus der Resonanzbedingung erhält man:

$$g_{xx} = 2.01000; g_{yy} = 2.00661; g_{zz} = 2.00261;$$

$$A_{xx} = 0.58\text{ mT}; A_{yy} = 0.76\text{ mT}; A_{zz} = 3.50\text{ mT}$$

$$(h = 6.62608 \cdot 10^{-34}\text{ J s}, \mu_B = 9.27401 \cdot 10^{-24}\text{ J T}^{-1})$$

$$B_{zz} = 3.360458\text{ mT}$$

$$B_{yy} = 3.353759\text{ mT}$$

$$B_{xx} = 3.348103\text{ mT}$$

Zeichnen Sie die Resonanzfelder  $B_{xx}/g_{xx}$ ,  $B_{yy}/g_{yy}$  und  $B_{zz}/g_{zz}$  sowie die  $^{14}\text{N}$ -Hyperfinekopplungs-Komponente  $A_{zz}$  ein

Danke für Ihre Aufmerksamkeit

---

# Literatur

---

1. Kurze Einführung in der elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie, G. Jeschke, Konstanz, 2008
2. Einführung in die ESR-Spektroskopie, G. Jeschke, Mainz, 1998
3. Pulsed EPR spectroscopy: Biological applications, T. Prisner, M. Rohrer, F. MacMillan, Annual Review of Physical Chemistry, 52, 2001
4. Vorlesungen von Prof. D. Hinderberger