

Einführung in die EPR-Spektroskopie

Björn Corzilius
Wintersemester 2017/2018

Allgemeine Hinweise

WS 2017/18

Vorlesung Dienstags 17:00-18:15 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

Übungsgruppen werden am 24.10. nach der Vorlesung festgelegt

(Tutoren Jörg Heiliger und Denise Schütz)

Leistungsnachweis für EPR Spektroskopie:

Klausur oder mündliche Abschlussprüfung

Notwendige Voraussetzung: 50% der Übungsaufgaben erfolgreich bearbeitet

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

- **General**
 - 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, 1972
 - Weil & Bolton: EPR: Elementary Theory and Practical Applications, 2007
 - Carrington & McLachlan: Introduction to MR, Halper 1970
- **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
- **Buch-Kapitel**
 - Methods in Physical Chemistry, Wiley-VCH 2007
 - Haken & Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Springer 1991
- **Organic Radicals**
 - Gersen, Huber: ESR Spectroscopy of Organic Radicals, 2003
- **Transition Metals**
 - Abragam & Bleaney: EPR of Transition Ions, Oxford 1970
 - Pilbrow: Transition Ion EPR, Clarendon 1991
- **Applications in Chemistry and Biology**
 - Drescher & Jeschke: EPR Spectroscopy Applications in Chemistry and Biology, Springer 2012
 - Misra: Multifrequency EPR: Theory and Applications, Wiley 2010
- **Skripte**
 - Jeschke: Vorlesungsskript Einführung in die ESR-Spektroskopie

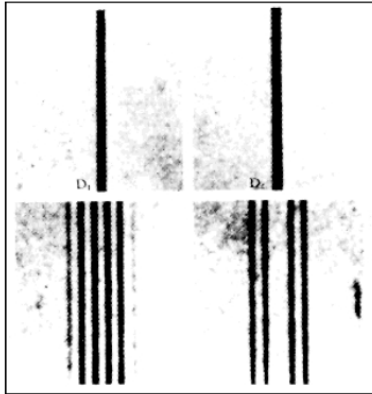
Inhalt

- **Allgemeines / Historisches / Zeemann-Effekt**
- **Theoretische Grundlagen**
 - Pauli'sche Spinmatrizen
 - Spin-Hamilton Operator
- **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

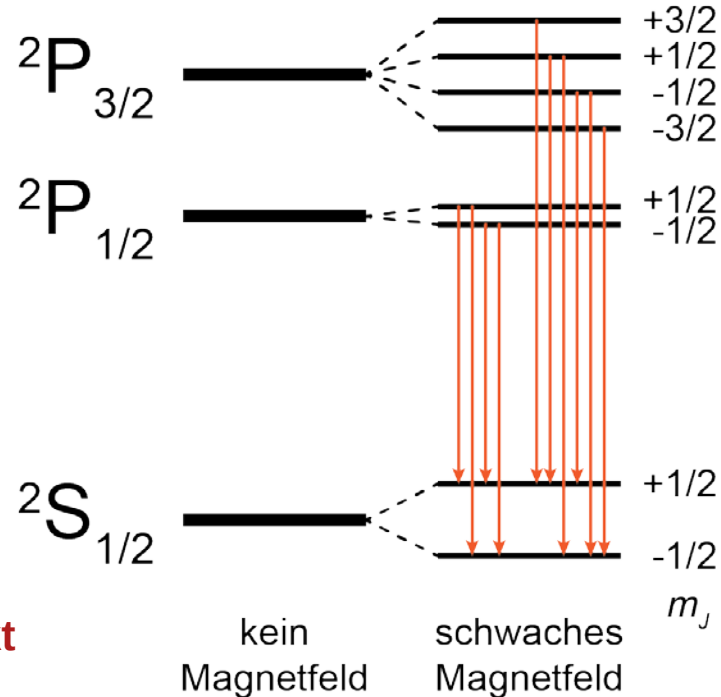
EPR und NMR

Gemeinsame Geschichte und gemeinsame Zukunft?

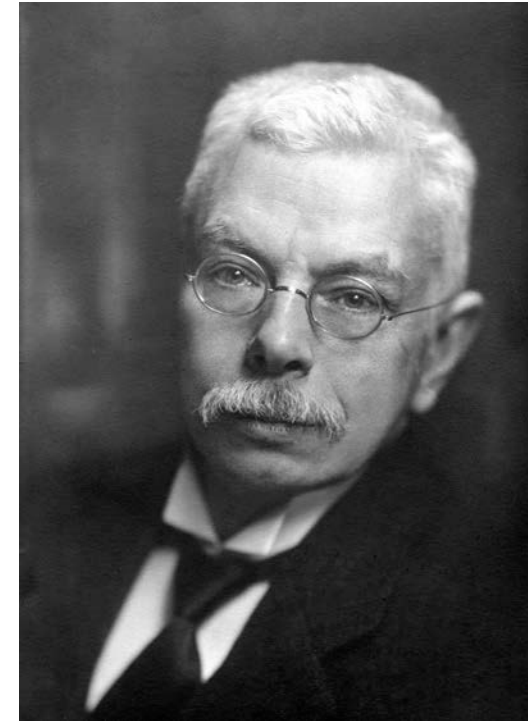
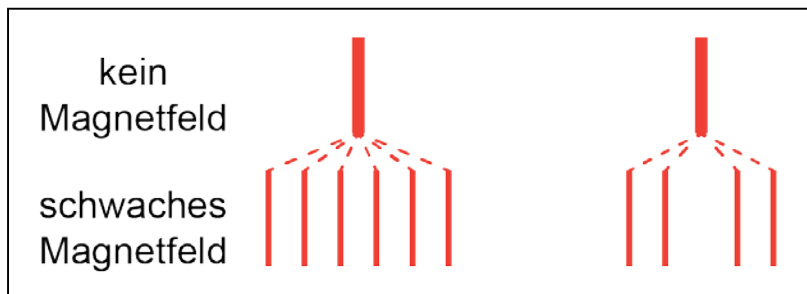
1896: Zeeman-Effekt



Natrium D-Linien



Anomaler Zeeman-Effekt
(Spin noch unbekannt)



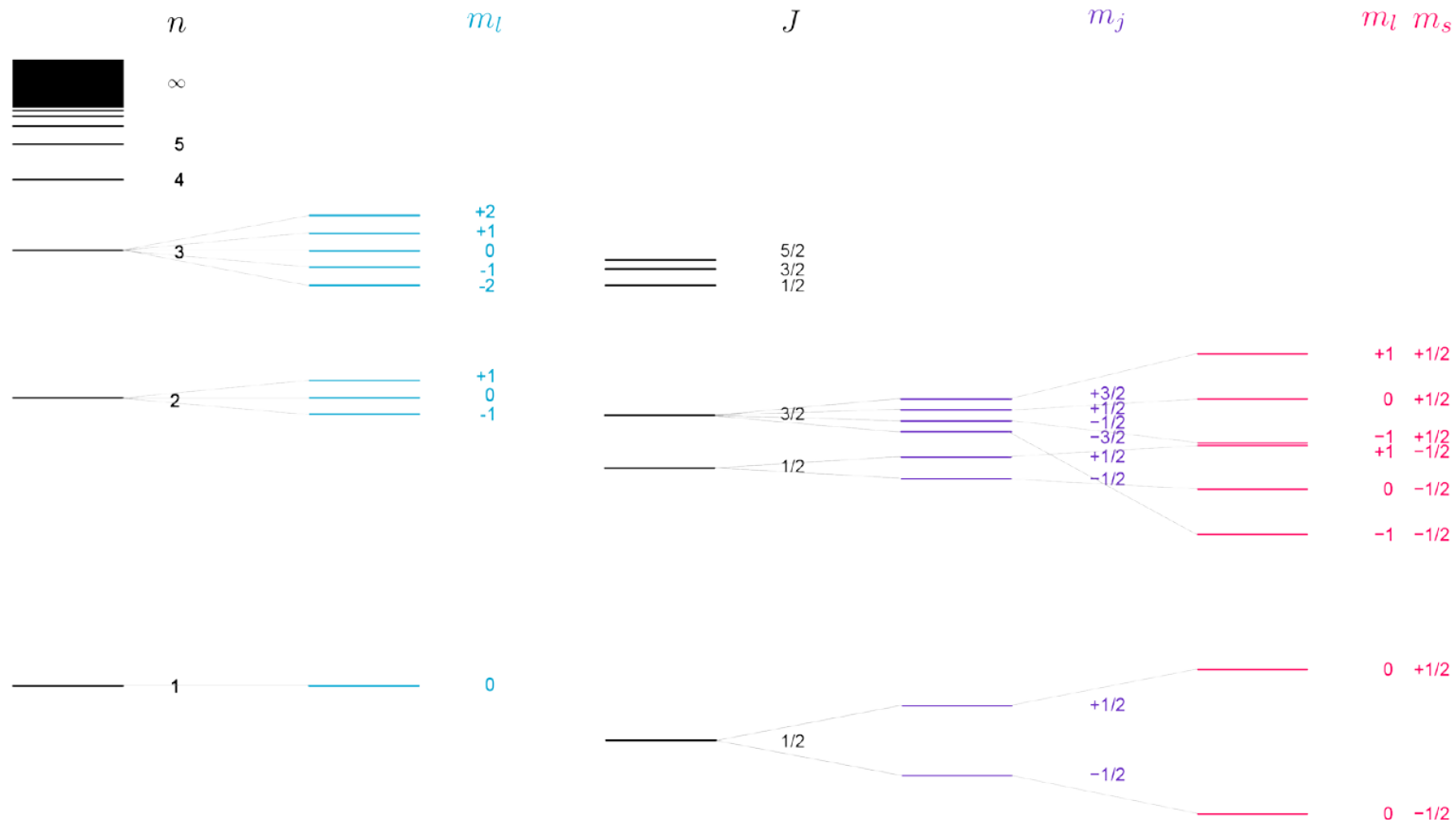
Pieter Zeeman

*1865 in (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.

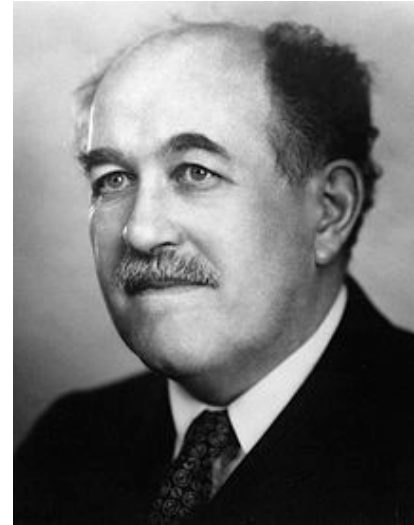
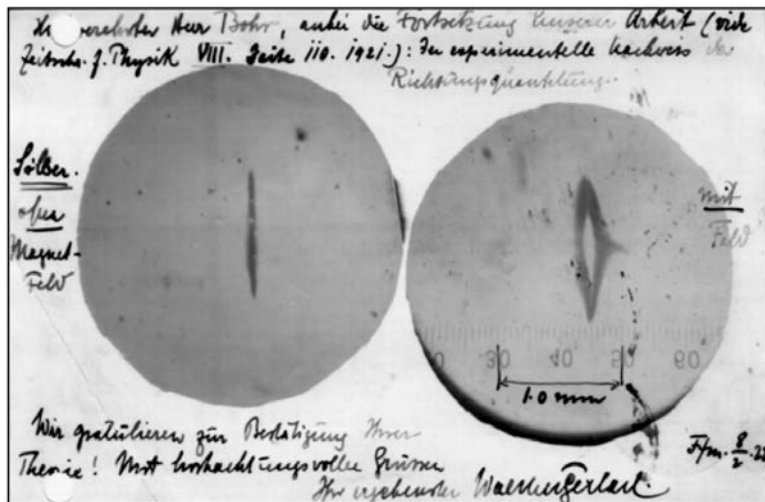
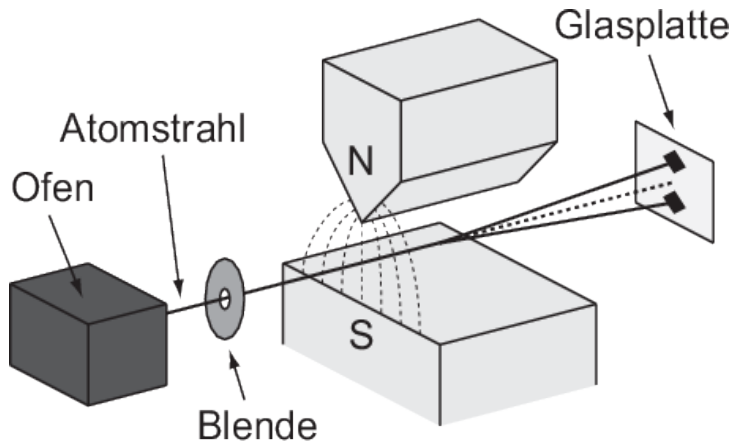
Anomaler Zeeman-Effekt

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)

Habitierte 1915 in Frankfurt

Ab 1921 Privatdozent

1943 Nobelpreis für Physik



Walter Gerlach

*1889 (Biebrich)

†1979 (München)

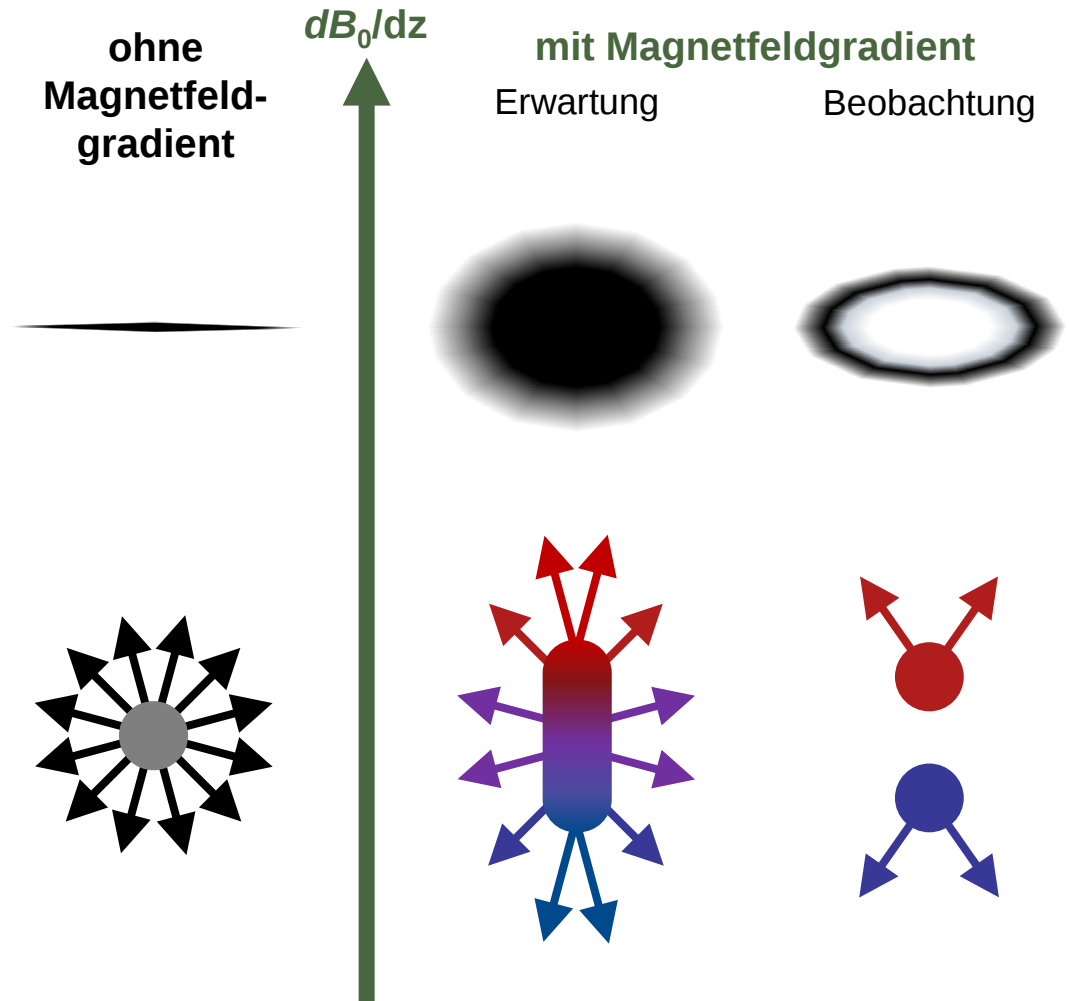
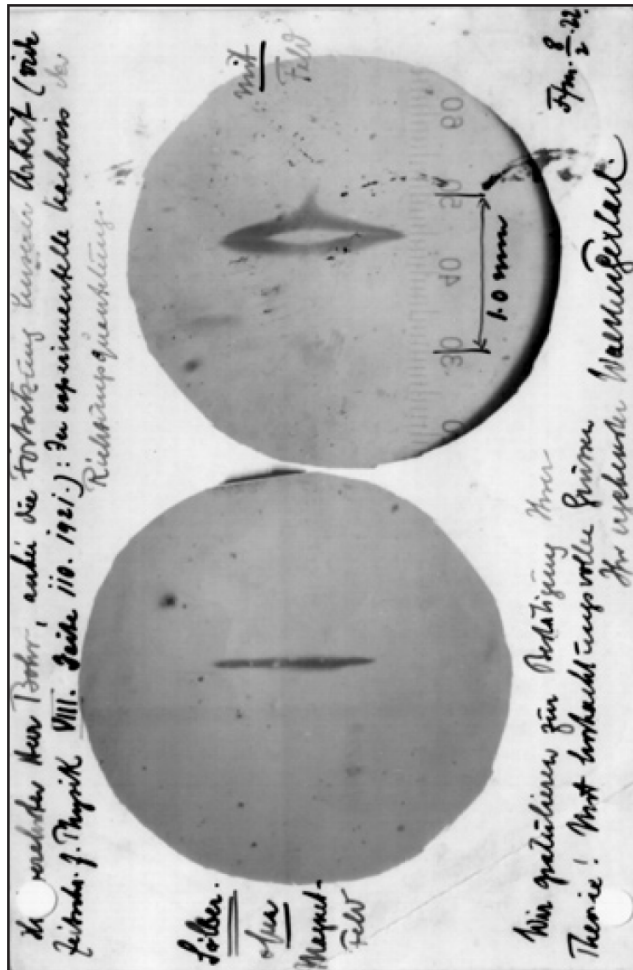
Ab 1920 an Goethe-Uni

(Extraordinarius Professor)

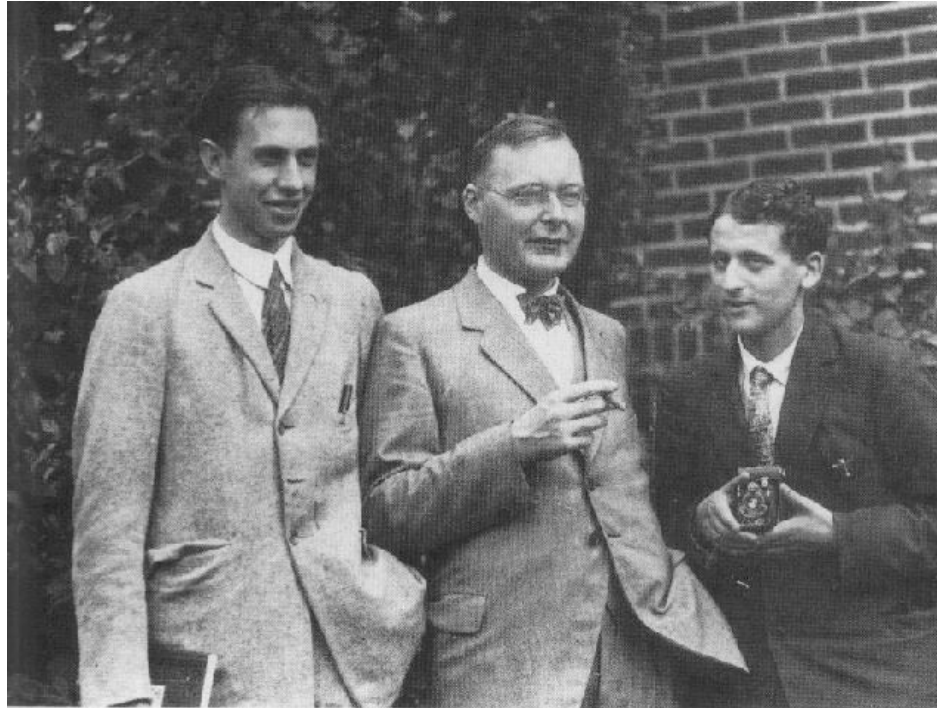
Stern–Gerlach-Experiment



Stern–Gerlach-Experiment



1925: Postulation des Eigendrehimpulses



George Uhlenbeck

Samuel Goudsmit

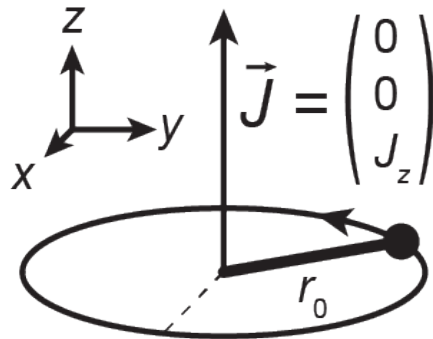
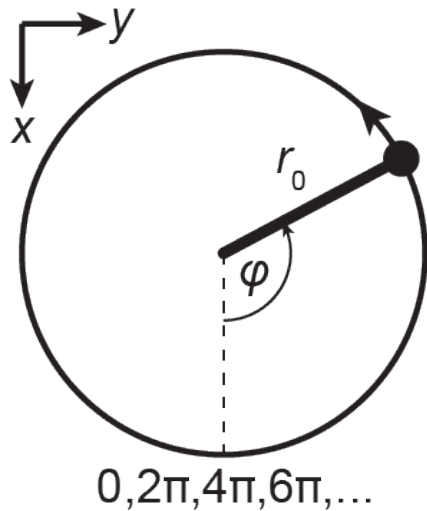
Magnetisches Spin-Moment

→ *Einführung des Spins durch Dirac*

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

Die quantenmechanische Rotation

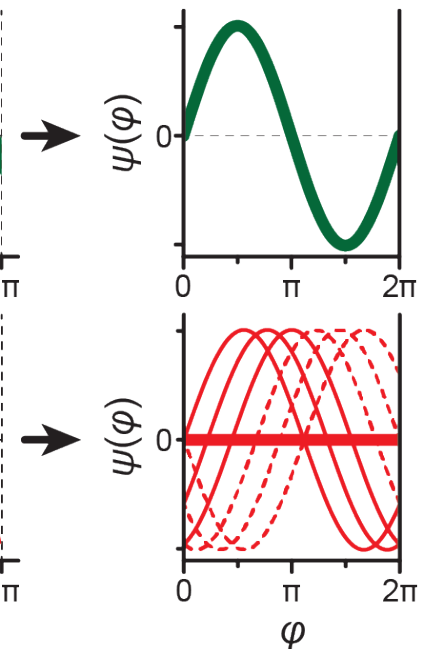
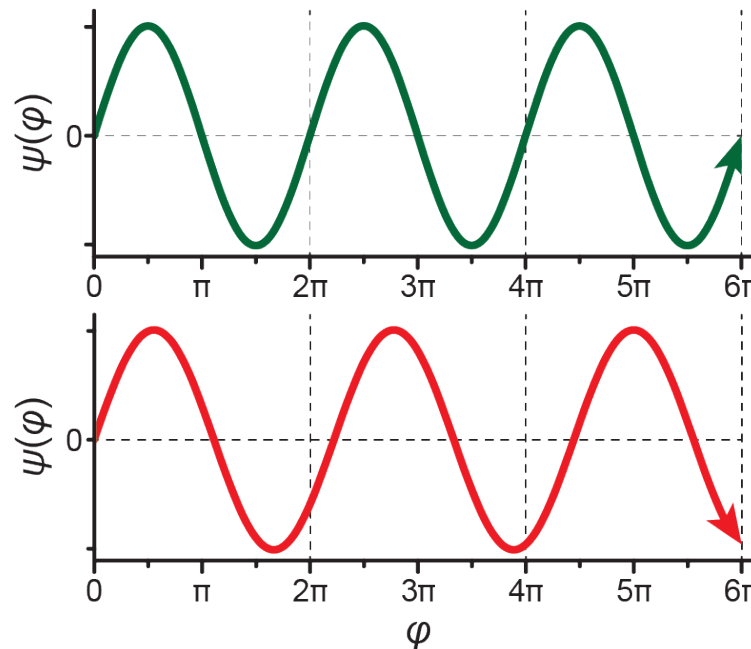
$$\hat{H}\psi_J(\varphi) = E_J\psi_J(\varphi)$$



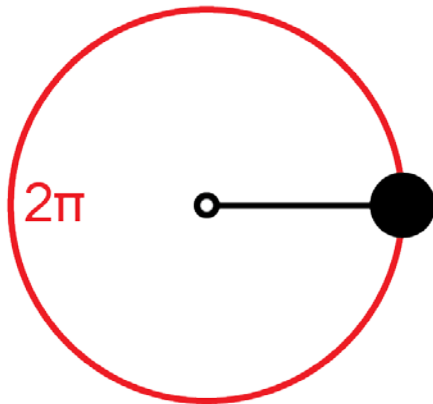
Randbedingungen:

Ansonsten
destruktive Interferenz!

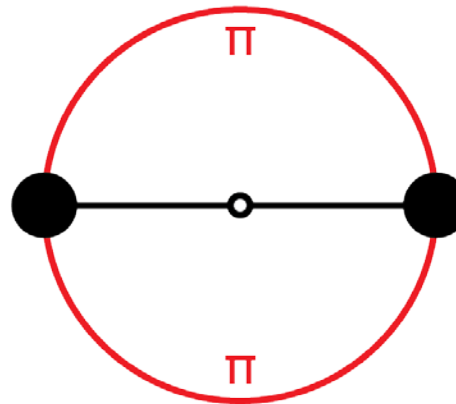
$$\begin{cases} \psi_J(\varphi=0) = \psi_J(\varphi=2\pi) \\ \left. \frac{\partial \psi_J(\varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=0} = \left. \frac{\partial \psi_J(\varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=2\pi} \end{cases}$$



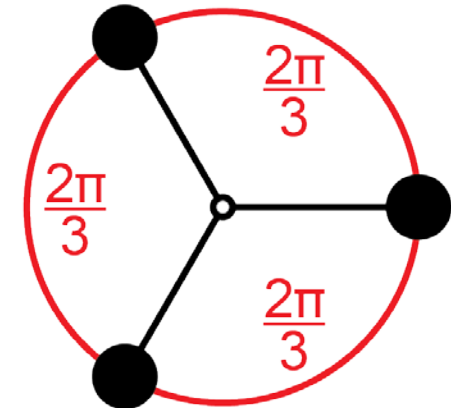
Gedankenexperiment: Symmetrie im 2D-Raum



$$\varphi = 2\pi$$



$$\varphi = \pi$$



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

Identität erreicht nach Winkel:

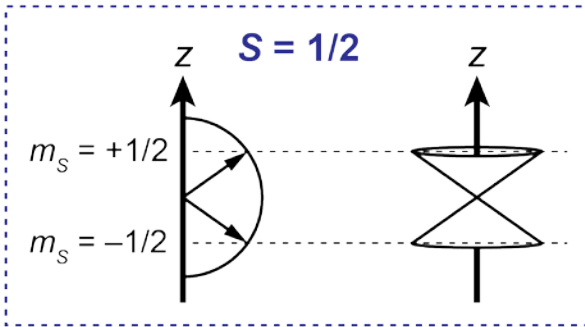
Erlaubte Rotationsquantenzahlen:

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

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

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

Die Richtungsquantelung der Rotation

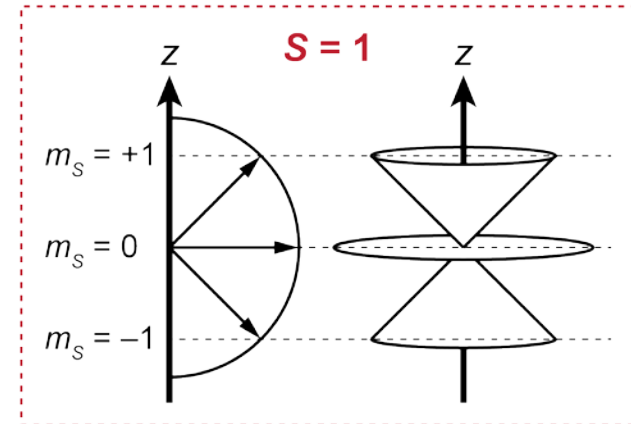


Spin-Quantenzahl S

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

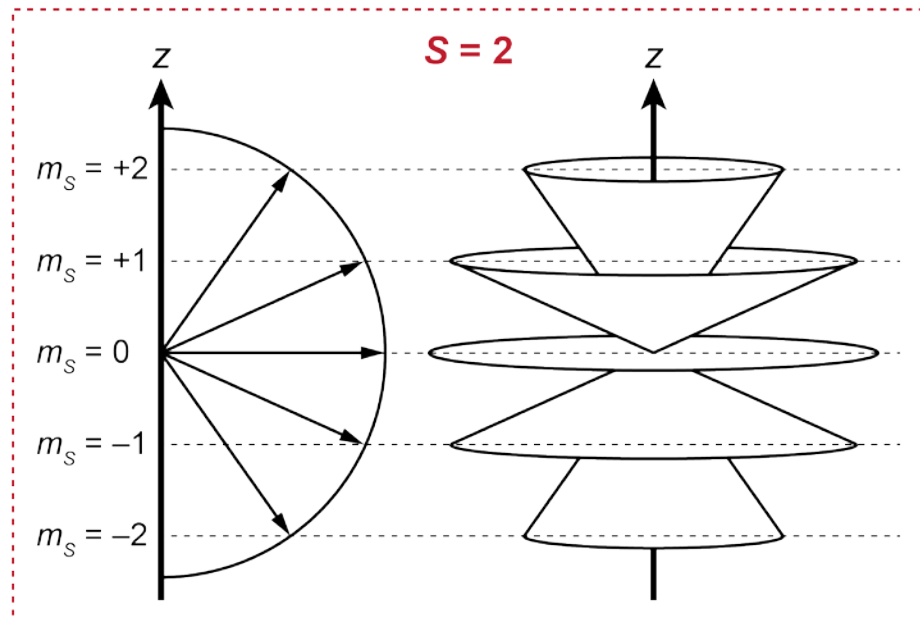
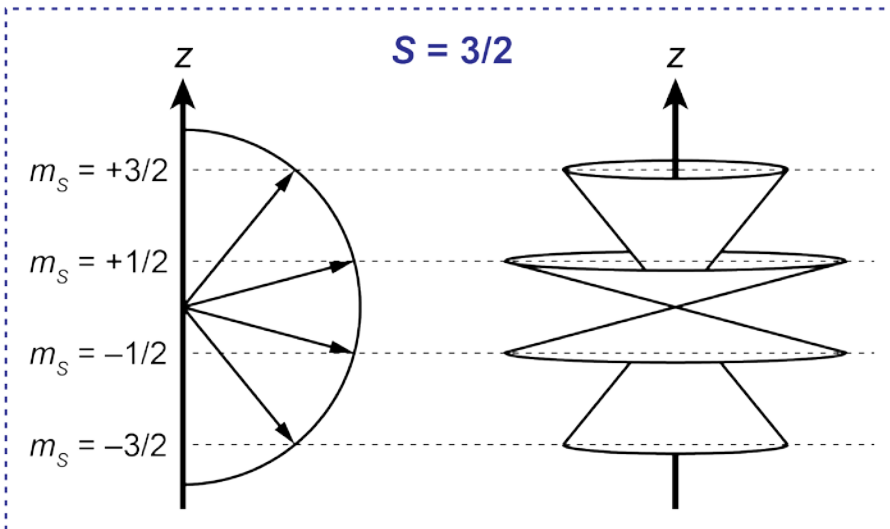
magnetische Spin-Quantenzahl
 $m_s = \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$

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



Der Spin — Rotationssymmetrie



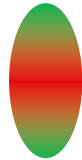
Spin-0

—



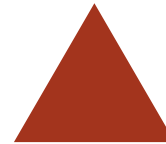
Spin-1

360°



Spin-2

180°



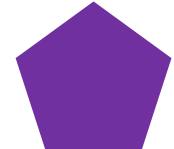
Spin-3

120°



Spin-4

90°



Spin-5

72°

Bosonen

Fermionen

Spin-1/2

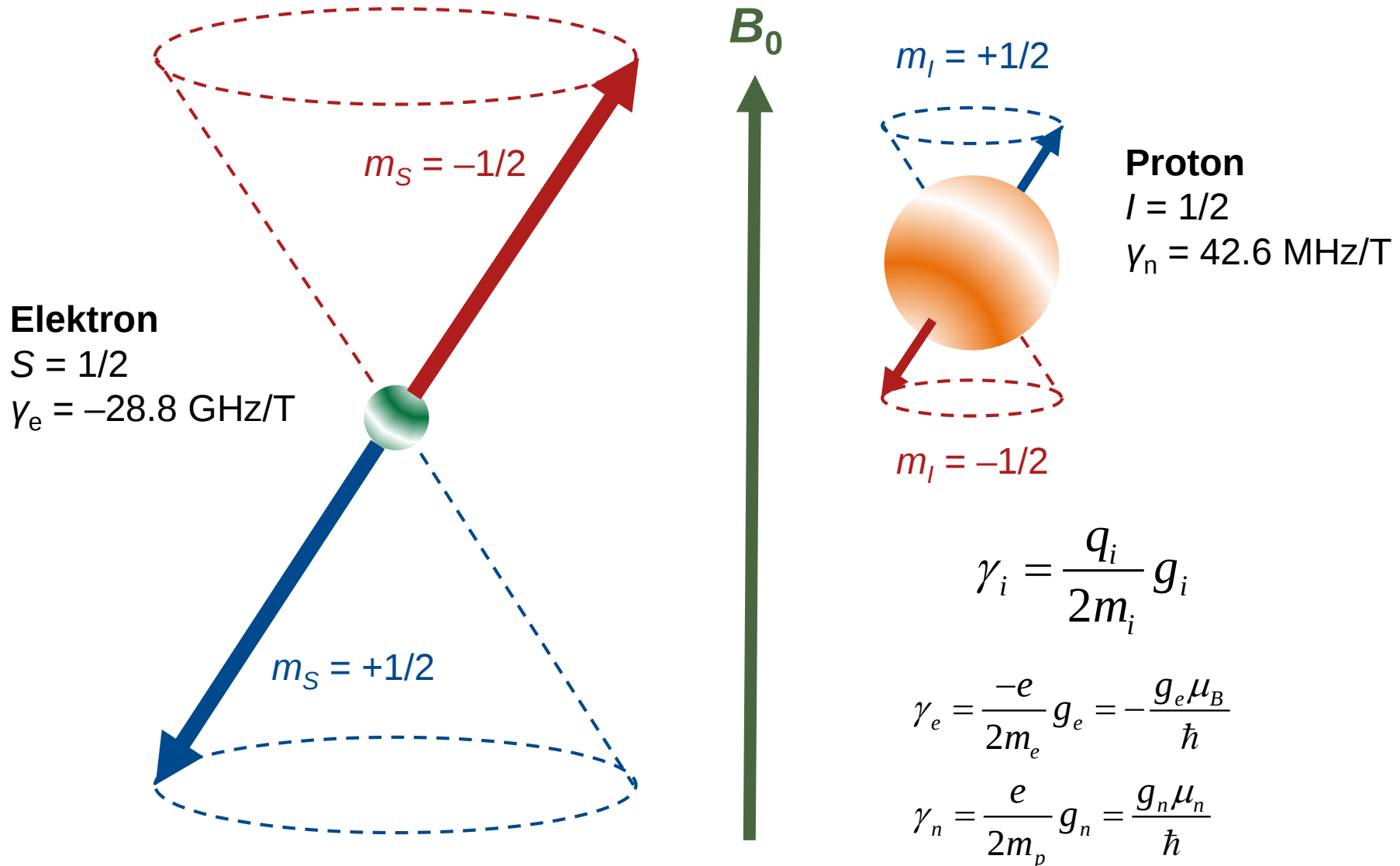


720°

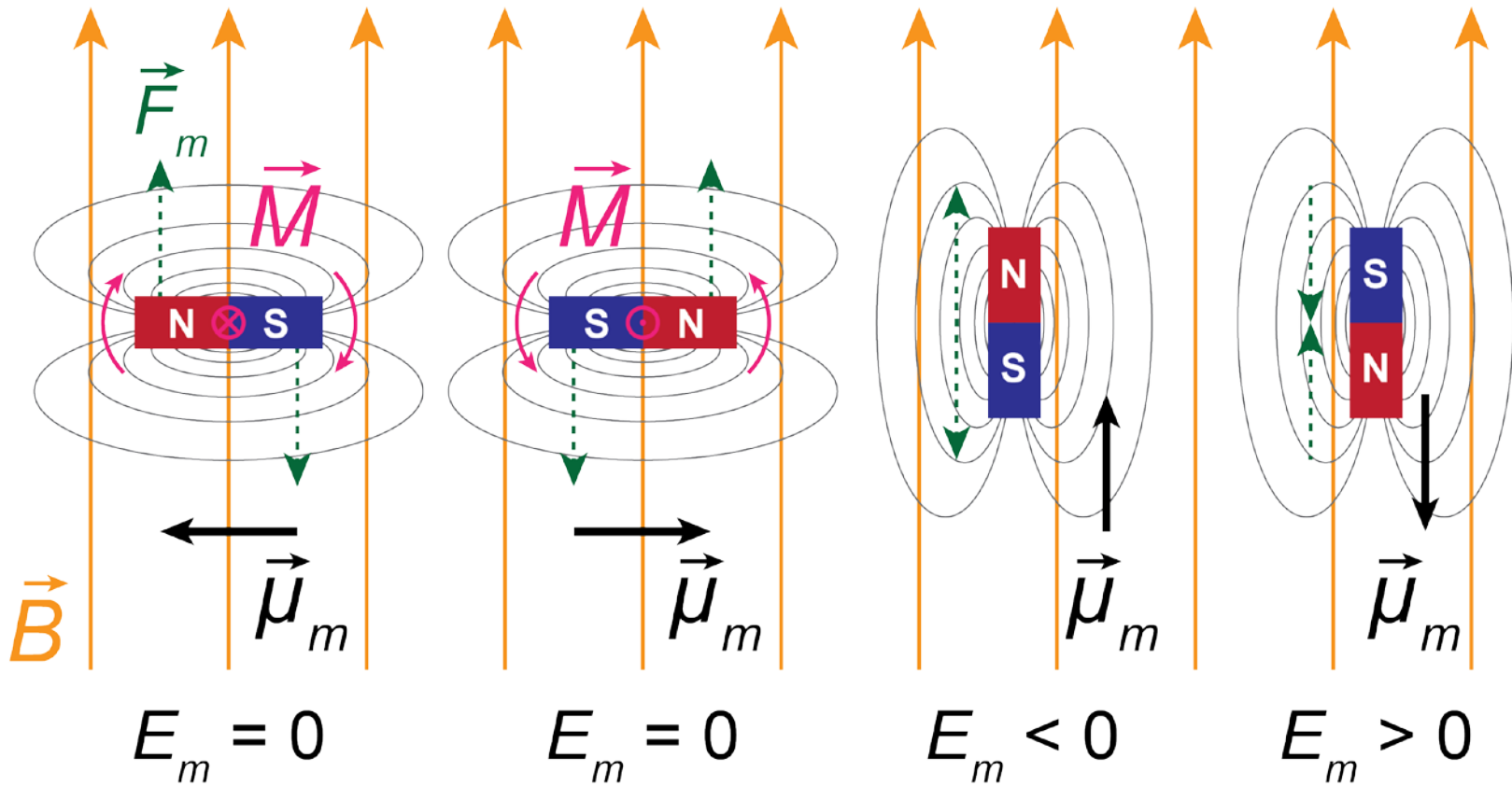


Möbius-Band

Spin-Moment: Elektronenspin vs. Kernspin



Wechselwirkung Dipol–Feld



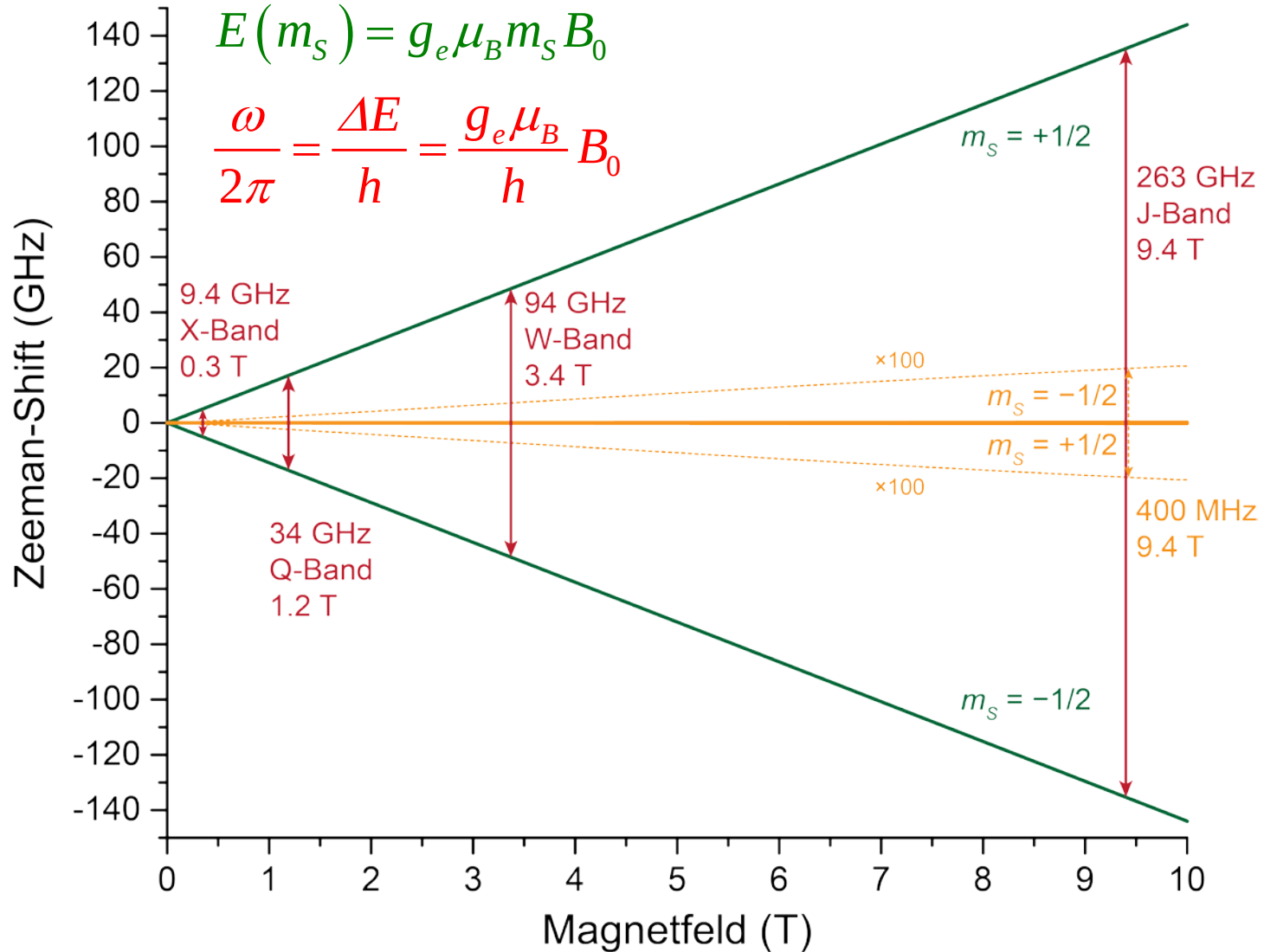
Drehmoment

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

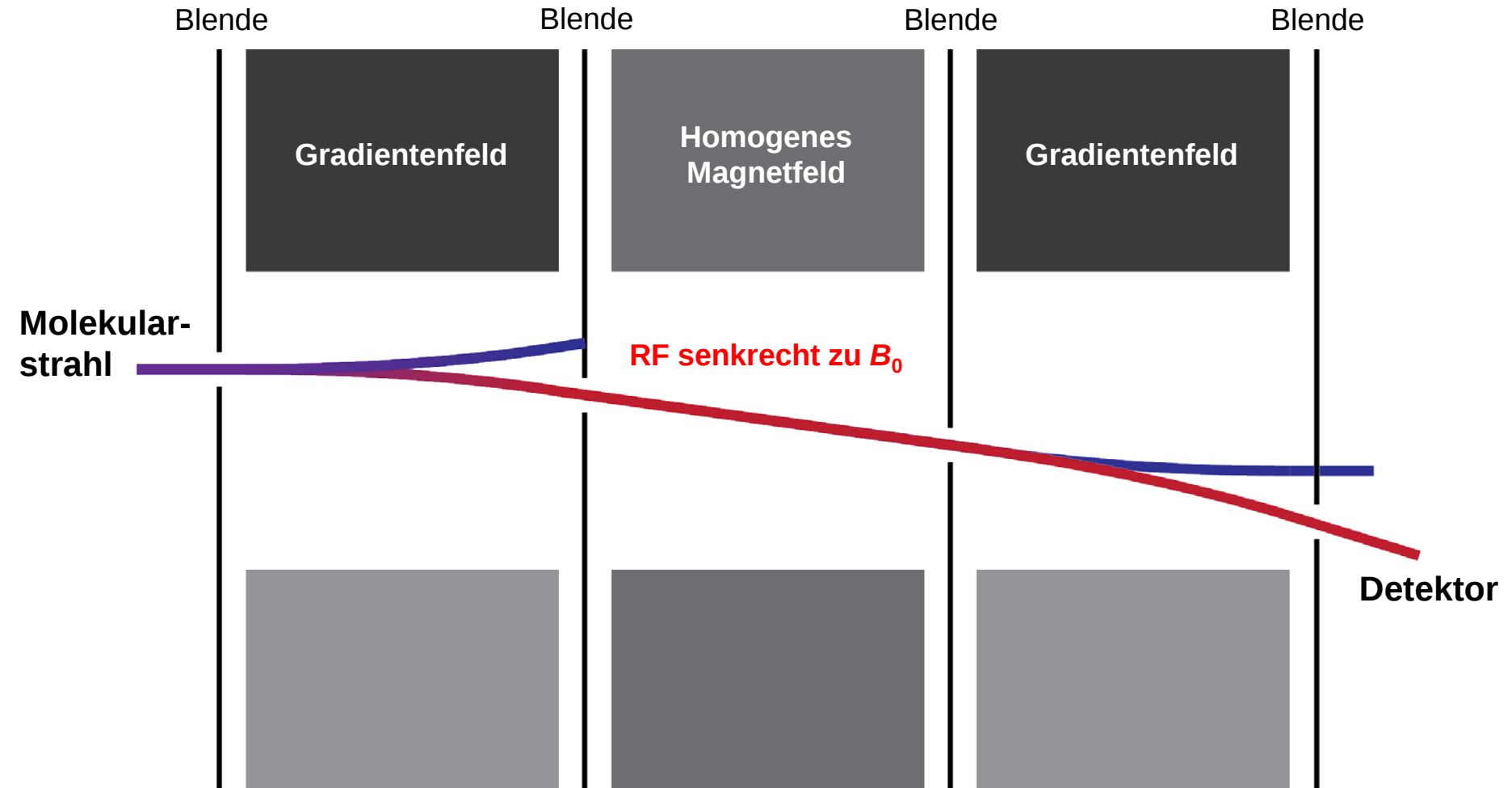
potentielle Energie

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

Zeeman-Aufspaltung



Rabi's 1. MR-Experiment: Aufbau



Spin-Übergänge in einem Spin-selektierten Molekularstrahl

1938: Rabi-Experiment

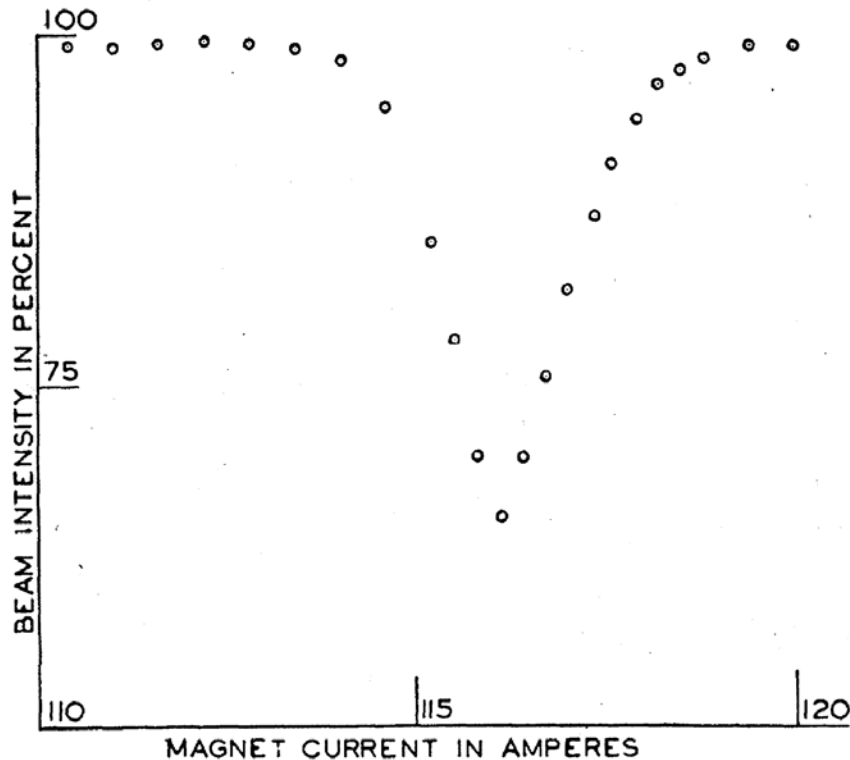


FIG. 1. Curve showing refocused beam intensity at various values of the homogeneous field. One ampere corresponds to about 18.4 gauss. The frequency of the oscillating field was held constant at 3.518×10^6 cycles per second.



Isidor Isaac Rabi

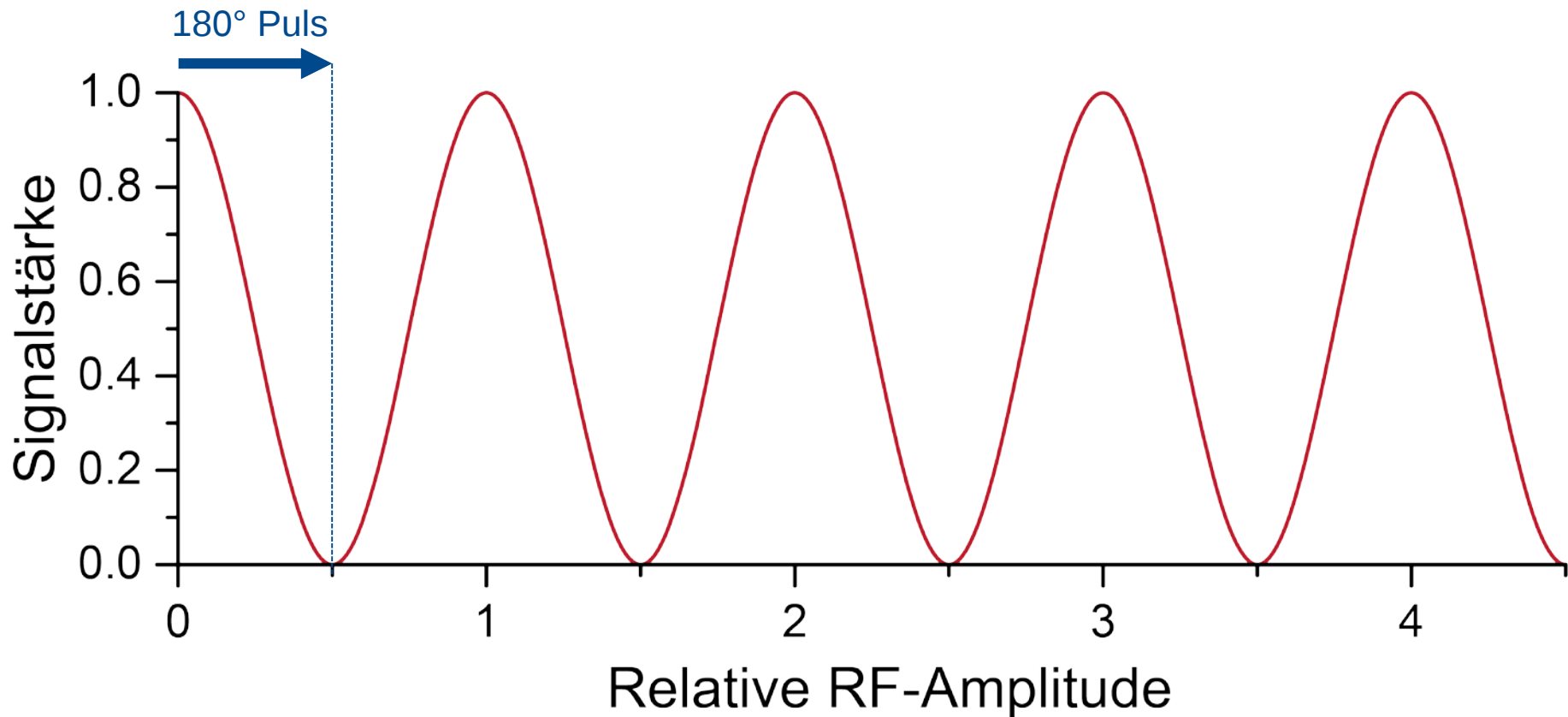
*1898 (Rymanów, Galizien)

†1988 (New York)

Professor an Columbia University
1944 Nobelpreis für Physik

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

Rabi-Oszillationen



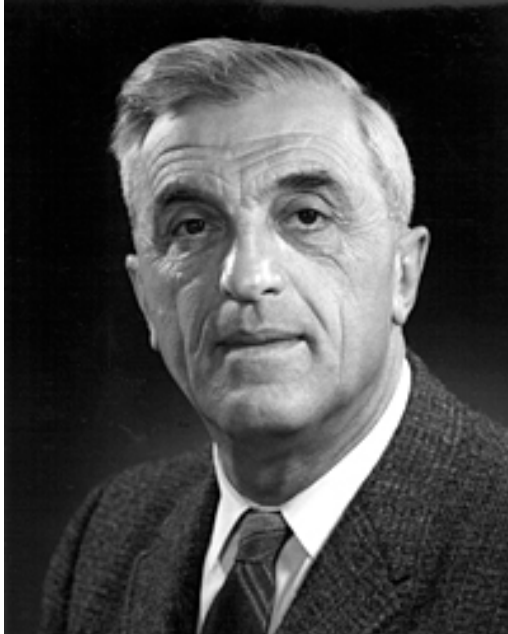
Grundlage der gepulsten Magnetresonanz



Sovietischer Physiker
Wissenschaftler in Kazan

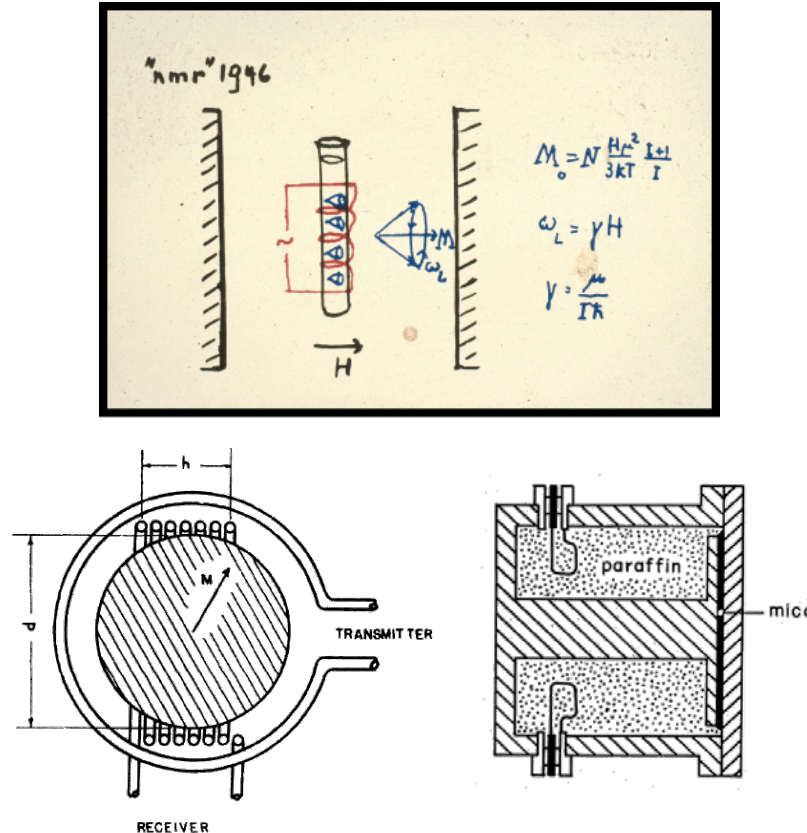
Detektion der EPR-Induktion

1946: Detektion der Kerninduktion

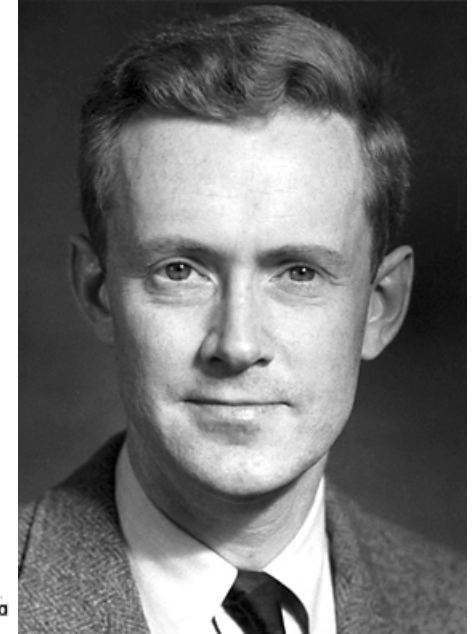


Felix Bloch
*1905 (Zürich)
†1983 (Zürich)

PD an Uni Leipzig
Professor in Stanford und Berkely
1952 Nobelpreis für Physik



Erste Detektion der NMR
in flüssiger und fester Phase



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

Professor an MIT und Harvard
1952 Nobelpreis für Physik

Detektion der Kerninduktion — Geburt der heutigen NMR

Protein-Strukturparameter durch MR

Short/medium-distance

1.5 – 5 Å

One-bond couplings (through bond/space)

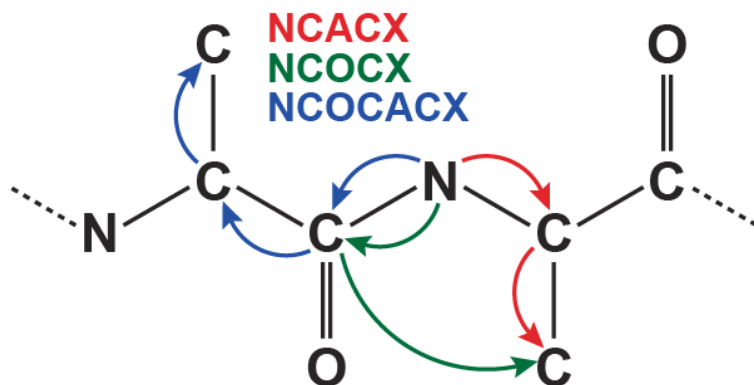
→ Connectivity/Assignments Solid-state
+ Solution

Chemical shift analysis **NMR**

→ Secondary structure elements

Multi-bond couplings (through space)

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



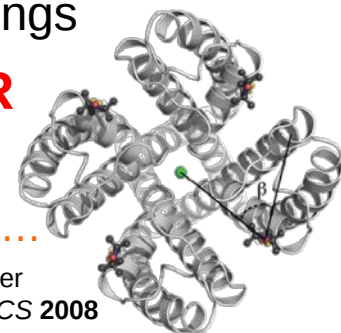
Long-distance

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 + relaxation enhancement **NMR**
(Bertini, Jaroniec, ...)

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

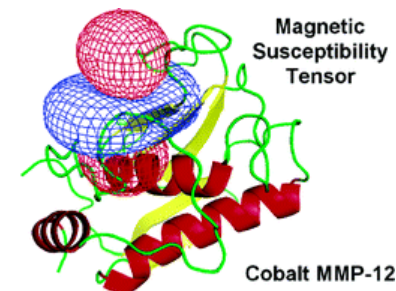
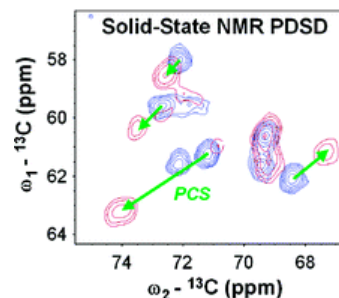


Image: Cobalt MMP-12, Balayssac et al., JACS 2007

Protein-Strukturparameter durch MR

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



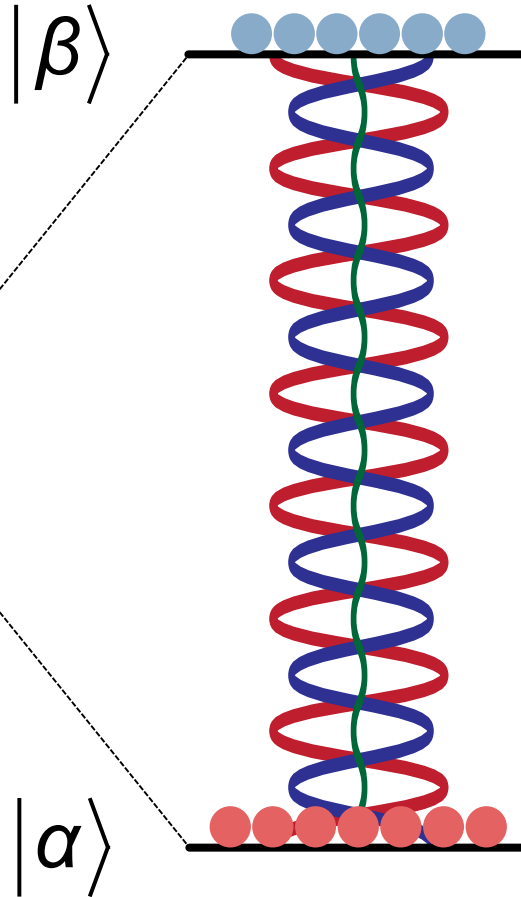
Das Empfindlichkeits-Problem

Spin-Polarisation

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

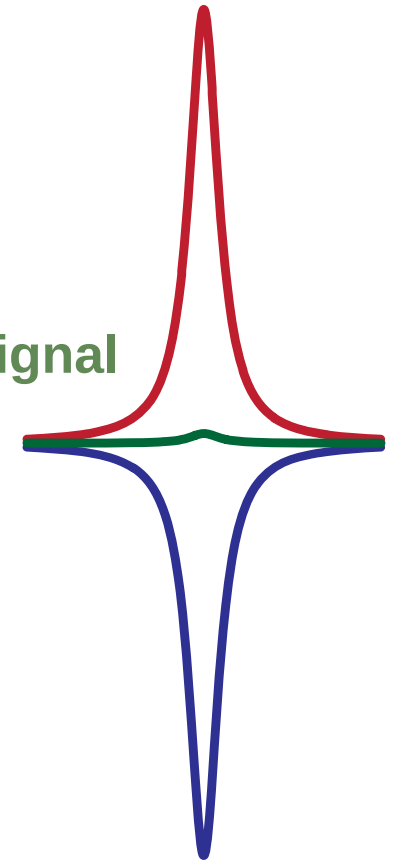
$$P \approx 0.01 \%$$

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



Absorption

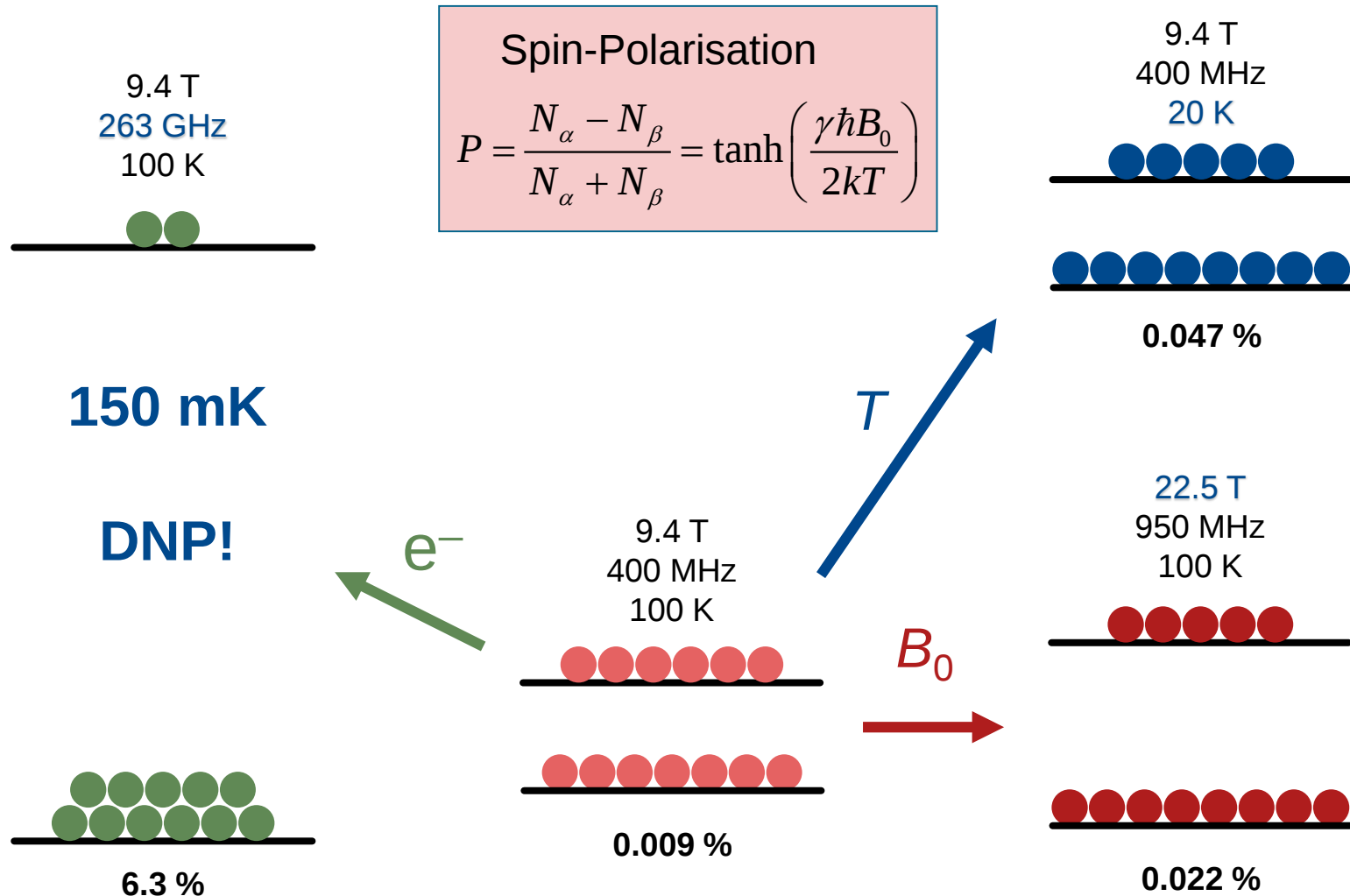
Netto-Signal



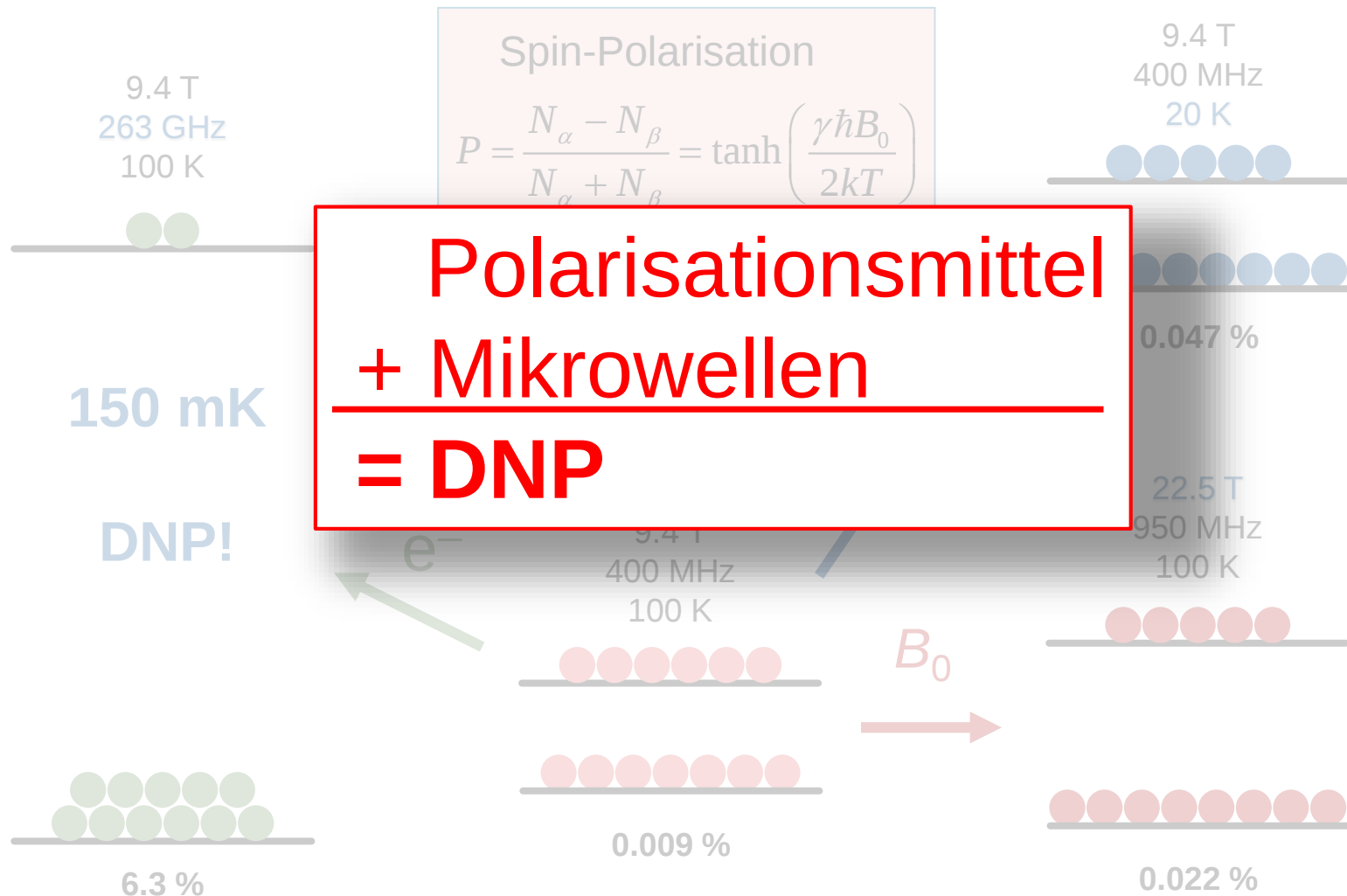
10⁸-fach längere Aufnahme i.V.z. vollst. Polarisation

Stimulierte Emission

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**

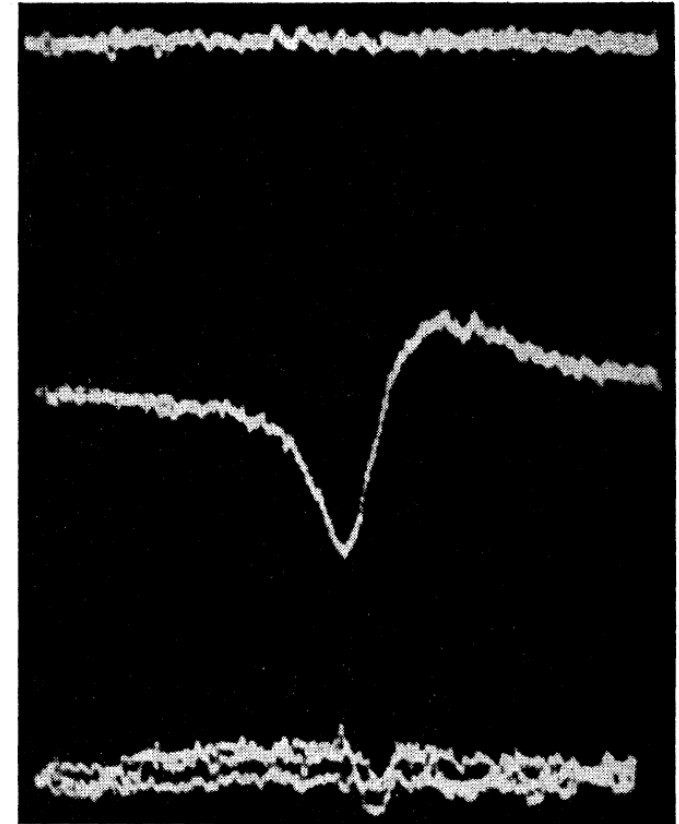


FIG. 1. Oscilloscope pictures of 50-kc/sec nuclear resonance absorption vs static magnetic field. Field excursion 0.2 gauss. Top line: Li^+ resonance (lost in noise). Middle line: Li^+ resonance enhanced by electron saturation. Bottom line: Proton resonance in glycerin sample.

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

Hammerhead ribozyme (HHRz)

J Biomol NMR (2015) 63:97–109

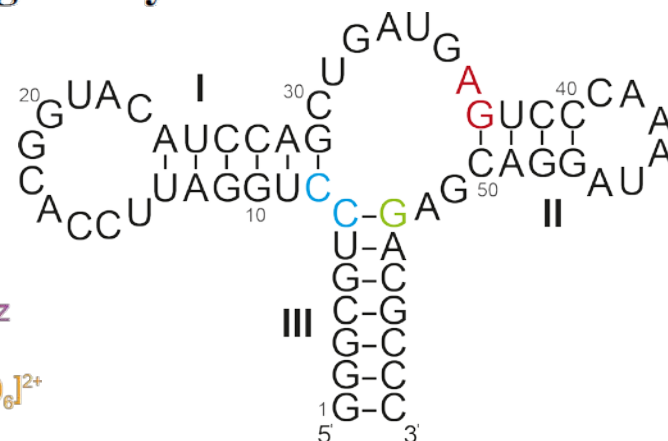
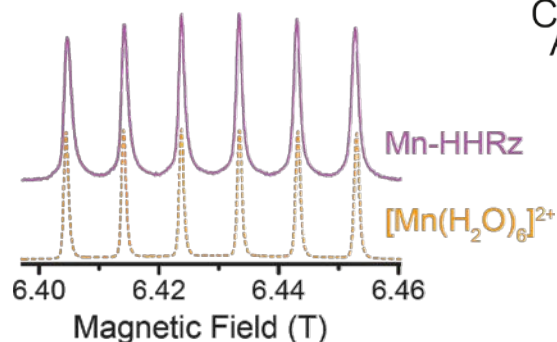
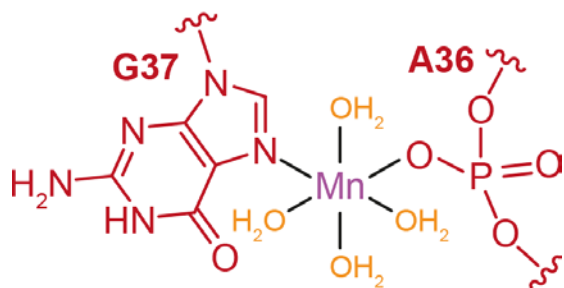
DOI 10.1007/s10858-015-9972-1

ARTICLE

Dynamic nuclear polarization of nucleic acid with endogenously bound manganese

Patricia Wenk^{1,3} · Monu Kaushik¹ · Diane Richter¹ ·
Marc Vogel² · Beatrix Suess² · Björn Corzilius¹

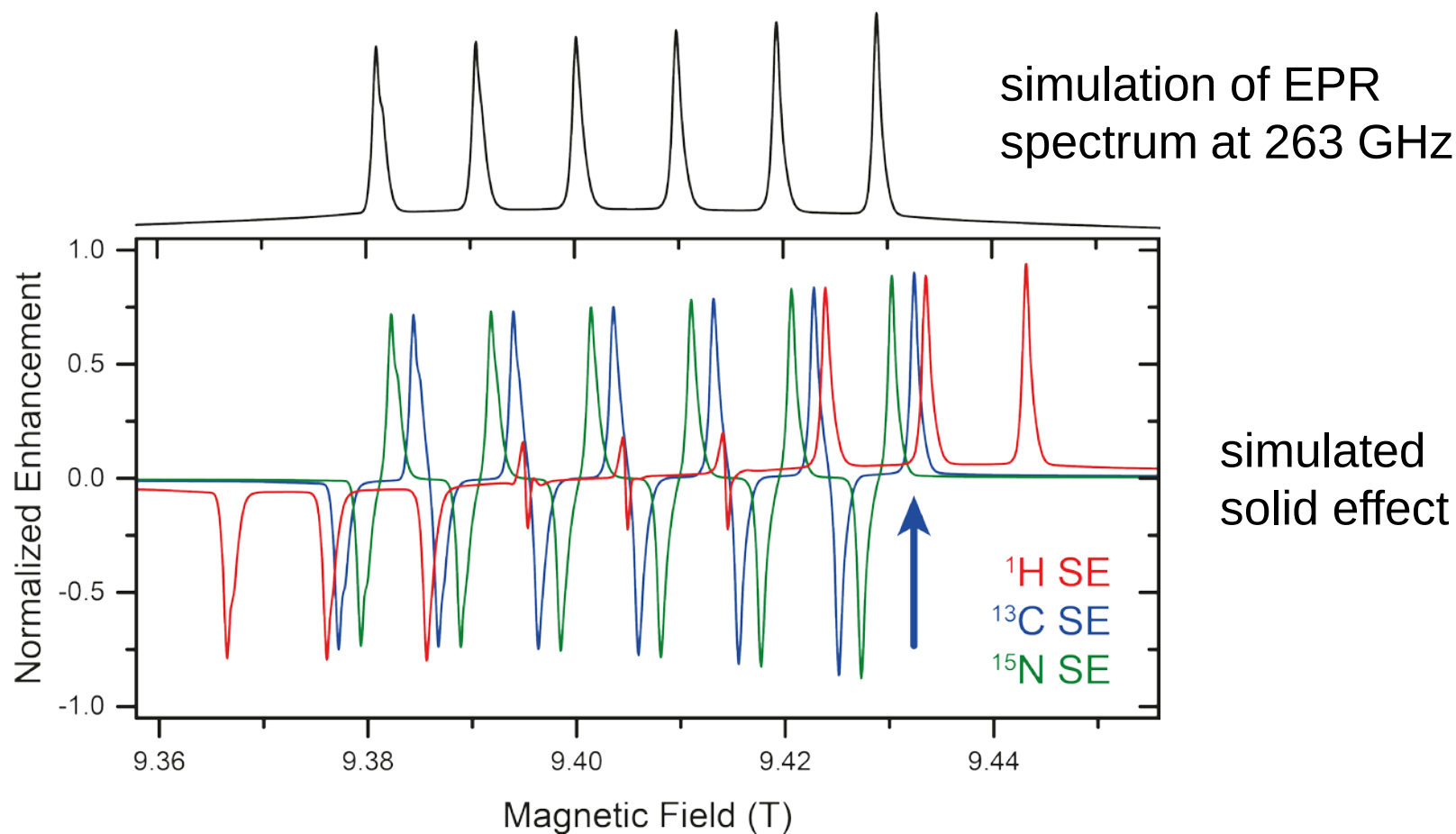
J. Biomol. NMR, July 2015



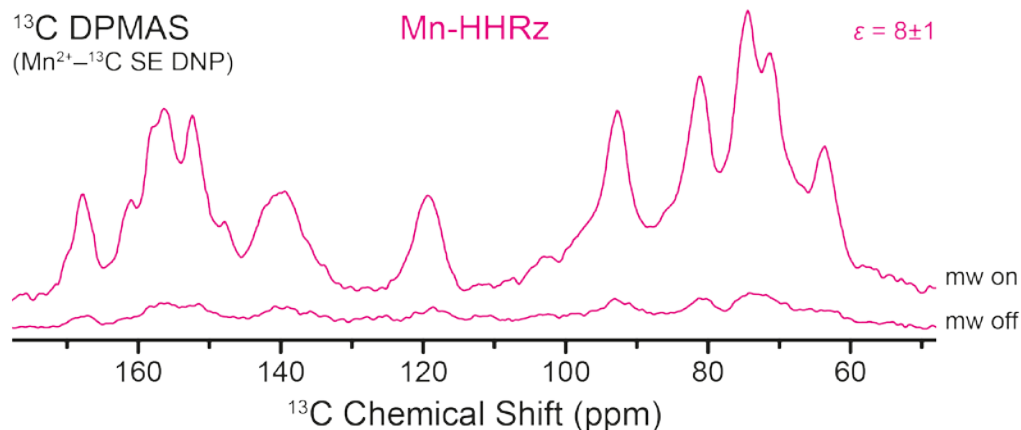
- full-length HHRz
- 59 nucleotides, 18 kDa
- inactivated self-cleaving
- single selective binding site for Mn^{2+}

Morrissey, Horton, DeRose, *JACS* **2000**, 122, 3473.

Direct ^{13}C DNP of HHRz with Mn^{2+}



Direct ^{13}C DNP of HHRz with Mn^{2+}



first demonstration of
direct, intramolecular
DNP from bound metal

$$I(t) \propto \varphi \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{B,f}}\right) \right] + \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{B,s}}\right) \right]$$

Sample	ϵ	$T_{B,f}$	$T_{B,s}$	φ
Mn-HHRz	8 ± 1	130 s	3043 s	1.13
$\text{MnCl}_2 + ^{13}\text{C}$ -urea	>4	215 s	5074 s	0.08

direct, intramolecular DNP pathway

