

Diss. ETH No. 14489

A NEW APPROACH
TO
LONGITUDINALLY DETECTED
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

DISSERTATION

submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

JOSEF GRANWEHR

Dipl. Chem. ETH

born December 24, 1971

citizen of Gaiserwald (SG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Arthur SCHWEIGER, examiner
Prof. Dr. Beat H. MEIER, co-examiner

Zürich, 2002

Abstract

This study presents an attempt to review and extend the possibilities with longitudinal detection (LOD) in EPR spectroscopy. Based on a novel instrumental setup, new pulse sequences for the detection of spin polarization are designed. These pulse schemes are then used to record field-swept EPR spectra and for the time-dependent determination of polarization in relaxation time measurements.

Setup. The first goal is the design of a new setup based on a commercially available spectrometer and probehead. It should be sensitive enough for routine measurements as well as sufficiently versatile that different classes of LOD experiments can be performed. The Bruker X-band pulse EPR spectrometer, equipped with an ElexSys console and an ENDOR probehead, is well suited for this task. If this probehead is rotated by 90° about the axis of the sample tube, the ENDOR coils are oriented along the direction of the polarizing magnetic field, and they can be directly used to measure spin magnetization changing in time. Because the dielectric ring resonator built into this probehead has a high quality factor if it is critically coupled, this setup can be used not only for pulse LOD EPR, but with few modifications also for continuous wave (cw) LOD EPR measurements.

Pulse LOD Applications. Two new pulse experiments for the measurement of field-swept EPR spectra are presented, the *transient nutation longitudinally detected EPR* (TN-LOD EPR) and the *pulse-train excited longitudinally detected EPR* (PT-LOD EPR) experiment. Longitudinally detected EPR spectra have in different aspects complementary properties than transversely detected cw EPR spectra. The most obvious one is that absorption spectra rather than their first derivatives are measured. Thus, there are no baseline problems with broad lines, and it is possible to measure samples with broad as well as narrow lines in the same spectrum. Another point is a different relaxation time dependence of the signal intensity of the two detection methods. In certain cases, this can be used to separate spectra of a sample mixture.

Relaxation time measurements. The most evident application of LOD is the measurement of spin-lattice relaxation times (T_1). This is often a difficult task with conventional detection techniques, especially since the temperature dependence is

one of the most important information sources of relaxation times. With LOD the range of T_1 that can be measured is increased considerably compared to the conventional methods, mainly for transition metal complexes with inhomogeneously broadened lines. Two experiments are proposed for this task. First the well-known inversion-recovery (IR) and saturation-recovery (SR) experiments are combined with an LOD polarization detector. Second it is shown how the signal that is induced directly by the relaxing magnetization can be recorded using a detection circuit with a high quality factor.

Zusammenfassung

In der EPR-Spektroskopie wurden diverse alternative Detektionsmethoden entwickelt, um die Nachteile der allgemein gebräuchlichen transversalen Detektion der Spinmagnetisierung zu umgehen. Eine der in der Literatur am häufigsten diskutierten Methoden ist die Verwendung einer Spule oder eines Spulenpaars, deren Achse parallel zum polarisierenden Magnetfeld ausgerichtet ist. Dies wird als z - oder longitudinale Detektion (LOD) bezeichnet. Die Eigenschaften dieser Art der Signalaufnahme sind zu einem grossen Teil komplementär zur konventionellen Methode, weshalb auch die Stärken und die Schwächen der beiden Ansätze bei unterschiedlichen Anwendungen zu finden sind. Der wichtigste Grund, warum LOD bisher nur in wenigen Arbeiten verwendet wurde, liegt in erster Linie darin, dass eigens für dieses Experiment konstruierte Spektrometer und Probenköpfe benötigt wurden. Deren Empfindlichkeit reichte im allgemeinen nicht aus, um die Methode für Routineanwendungen zu empfehlen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein neuer Aufbau zur longitudinalen Detektion vorgestellt. Um dessen spezielle Eigenschaften bestmöglichst auszunützen, werden Pulssequenzen zur Detektion der Spinpolarisation darauf optimiert, welche verwendet werden zur Messung feldgesweepter EPR-Spektren sowie zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Polarisation in Relaxationszeitmessungen.

Setup. Das erste Ziel dieser Arbeit ist es nun, einen Aufbau basierend auf einem kommerziell erhältlichen Spektrometer und Probenkopf zu realisieren, der empfindlich genug ist, um routinemässig Messungen durchführen zu können, und der trotzdem für unterschiedliche Anwendungen verwendet werden kann. Sehr gut geeignet für diese Aufgabe ist das Bruker X-Band Puls-EPR-Spektrometer, ausgerüstet mit einer ElexSys-Konsole, sowie der ENDOR-Probenkopf von der gleichen Firma. Wenn dieser um 90° um die Achse des Probenröhrchens gedreht wird, dann ist das ENDOR-Spulenpaar in z -Richtung orientiert, und man kann es direkt verwenden zur Messung einer sich zeitlich ändernden Magnetisierung. Da der verwendete dielektrische Resonator bei kritischer Kopplung eine hohe Güte besitzt, kann dieses Setup mit relativ wenig Änderungen auch für continuous wave (cw) LOD Messungen verwendet werden, wie sie bereits seit langem bekannt sind.

Puls LOD Anwendungen. Um die speziellen Eigenschaften dieses Aufbaus optimal auszunutzen, werden zwei neue Pulsmethoden vorgestellt – *transient nutation longitudinally detected EPR* (TN-LOD EPR) sowie *pulse-train excited longitudinally detected EPR* (PT-LOD EPR) – mit denen die Spinnmagnetisierung ausgelesen werden kann. Diese Sequenzen eignen sich zum einen zur Aufnahme von feld-gesweepen EPR-Spektren, können aber auch als Detektionssequenzen verwendet werden bei der Bestimmung von longitudinalen Relaxationszeiten. Die longitudinal detektierten Puls-EPR-Spektren haben etwas andere Eigenschaften als herkömmliche cw ERP-Spektren. Zum einen misst man das Absorptionsspektrum und nicht die erste Ableitung davon. Somit hat man keine Basislinienprobleme bei sehr breiten Spektren, und es ist möglich, Proben mit stark variierenden Linienbreiten in einer einzigen Messung zu charakterisieren. Zum anderen ist die Abhängigkeit des Signals von den Relaxationszeiten bei den beiden Methoden unterschiedlich, womit durch Vergleich der beiden Messungen unter Umständen sich überlagernde Signale aufgetrennt werden können.

Relaxationszeitmessungen. Die vielleicht wichtigste Anwendung von LOD ist die Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1). Während es zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften einer Substanz im allgemeinen ohne Verzerrung der Resultate möglich ist, die Messung bei sehr tiefen Temperaturen durchzuführen, ist einer der wichtigsten Informationsträger bei Relaxationszeiten deren Temperaturabhängigkeit. T_1 von Übergangsmetallkomplexen kann mit den bisher gebräuchlichen Methoden oft nur bei tiefen Temperaturen bestimmt werden. Falls die Relaxationskurve nicht durch eine monoexponentielle Funktion beschrieben werden kann oder das Spektrum stark inhomogen verbreitert ist, so dass es nicht möglich ist, cw-Methoden zur T_1 -Messung zu verwenden, wird der Temperaturbereich weiter eingeschränkt, womit ein wichtiger Informationsanteil verlorengeht. Mit LOD kann der Bereich der messbaren T_1 -Relaxationszeiten deutlich vergrößert werden. Zwei Varianten werden dazu vorgeschlagen. Zum einen werden die bekannten inversion-recovery (IR) und saturation-recovery (SR) Experimente mit dem TN-LOD-Detektor kombiniert. Zum anderen wird gezeigt, wie das durch die relaxierende longitudinale Magnetisierung induzierte Signal mit einem Detektor mit hoher Güte direkt gemessen werden kann.