



Doctoral Thesis

## Multiple photon processes in electron paramagnetic resonance spectroscopy

**Author(s):**

Kälin, Moritz Andreas

**Publication Date:**

2003

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004593146> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 15142

# **Multiple Photon Processes in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy**

Dissertation

submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

MORITZ ANDREAS KÄLIN

Dipl. Chem. ETH  
born April 20, 1974  
citizen of Einsiedeln SZ

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Arthur Schweiger, examiner  
Prof. Dr. Beat H. Meier, co-examiner

2003

## Synopsis

Although multiple-photon processes are quite common phenomena in optics, they are rarely described in magnetic resonance spectroscopy. In this thesis multiple-photon processes in spin systems induced by bichromatic radiation fields were studied by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Bichromatic fields containing a transverse microwave (mw) field and a radio frequency (rf) field oriented either parallel or perpendicular to the static magnetic field were investigated. For those with a longitudinally oriented rf field, a multiple-photon process involving the absorption of one mw  $\sigma^+$  photon (with angular momentum  $m_J = 1$ ) and the absorption or emission of an arbitrary number of rf  $\pi$  photons (with angular momentum  $m_J = 0$ ) via virtual intermediate levels was described. A mathematical framework for the description of these  $\sigma_{\text{mw}}^+ + k \times \pi_{\text{rf}}$  multiple-photon transitions was developed based on a toggling frame of reference, and was verified experimentally. Bichromatic fields with a transverse rf field were found to induce  $\sigma_{\text{mw}}^+ \pm \sigma_{\text{rf}}^\pm$  two-photon transitions in electron–nuclear spin systems. They are therefore able to excite magnetic-dipole-forbidden zero- and double-quantum transitions.

In field modulation detected continuous wave (cw) EPR, sidebands are resolved in the spectrum when the modulation frequency exceeds the linewidth. Here, we have shown theoretically and experimentally that these sidebands can be described very precisely by  $\sigma_{\text{mw}}^+ + k \times \pi_{\text{rf}}$  multiple-photon transitions. We also demonstrated that the cw EPR signal itself is a product of multiple-photon processes. Both the typical derivative lineshape of the cw EPR spectra, obtained by detection of the first harmonic of the modulation frequency, and the distortions due to overmodulation are caused by an unresolved multiple-photon sideband pattern. The single-photon transition itself, involving the absorption of one mw  $\sigma^+$  photon, was not found to contribute to the first-harmonic cw EPR signal.

Moreover, we derived an expression for the steady-state density operator in the singly rotating frame that completely describes all sidebands in all modulation frequency harmonics of the cw EPR signal. The experimental data fully verify the theoretical predictions with respect to intensities and lineshapes. The relative intensities of the sidebands are found to depend in a very sensitive way on the rf amplitude, and the saturation of the individual sidebands is shown to depend strongly on the effective field amplitude of the multiple-photon transitions. By comparison with the analogous solution for frequency modulation EPR, we showed that the field modulation and the frequency modulation tech-

## Synopsis

niques are not equivalent, neither mathematically nor physically.

As in cw experiments, a pulsed bichromatic field can induce multiple-photon transitions  $\sigma_{mw}^+ + k \times \pi_{rf}$ . A two-level spin system may even become transparent to a bichromatic radiation field owing to the destructive interference of different multiple-photon processes. This novel phenomenon is called  $\pi$ -photon-induced transparency since it directly depends on the presence of rf  $\pi$  photons. The theoretically predicted behaviour of bichromatic pulses was verified experimentally. A one-pulse echo experiment is presented as an example of an application of  $\pi$ -photon-induced transparency. A free evolution period was created artificially by irradiating rf during part of the mw pulse. After this  $\pi$ -photon-induced free evolution period, the coherence was refocused to an echo during a normal free evolution period.

A bichromatic field with a transverse rf field induces two-photon transitions  $\sigma_{mw}^+ \pm \sigma_{rf}^\pm$  that require a real intermediate level. A pulsed bichromatic field of this kind is able to excite simultaneously the allowed single-quantum transitions and the forbidden zero- and double-quantum transitions in electron–nuclear spin systems with isotropic hyperfine interactions. The three-pulse rf-driven electron spin echo envelope modulation (ESEEM) experiment is implemented by applying such pulses. This allows the measurement of hyperfine couplings of electron–nuclear spin systems in liquids. Numerical simulations of rf-driven ESEEM experiments based on the Floquet theory are presented and compared with average Hamiltonian theory. Artefacts that appear in rf-driven ESEEM spectra are discussed, and approaches to the removal of these artefacts, such as time-proportional phase incrementation (TPPI) of the rf phase and an rf phase cycle, are presented. The validity of the analytical description of rf-driven ESEEM was shown by comparing these results with the experimental results.

We also propose a number of novel experimental approaches based on our findings in the observed multiple-photon processes. The  $\pi$ -photon-induced amplitude modulation detection scheme allows the detection of cw EPR spectra with an absorption lineshape instead of a typical derivative lineshape. This could be of particular advantage, especially when studying very broad lines.

Finally, a number of possible pulse EPR experiments with bichromatic pulses are discussed. A bichromatic pulse that is transparent to the mw single-photon transition can still excite higher-order transitions. A bichromatic pulse can therefore mimic the effect of a field jump or a second mw field in a pulse sequence. The results of our preliminary experiments are very promising. In the future, cw and pulse EPR methods based on multiple-photon processes may therefore be of great potential in EPR spectroscopy.

## Zusammenfassung

Im Vergleich zur optischen Spektroskopie, in der Multiphotonen-Prozesse ein gängiges Phänomen sind, werden solche in der Magnet-Resonanz-Spektroskopie nur selten beschrieben. Im Rahmen dieser Dissertation wurden mit Hilfe der Electron-Paramagnetic-Resonance (EPR) Spektroskopie Multiphotonen-Prozesse untersucht, welche durch bichromatische Felder induziert wurden. Studiert wurden bichromatische Felder bestehend aus einem transversalen Mikrowellen-Feld und einem Radiofrequenz-Feld, das entweder parallel oder senkrecht zum externen Magnetfeld orientiert war. Für Felder mit parallel orientiertem RF-Feld wurden Multiphotonen-Prozesse beobachtet, bei denen über eine Reihe von virtuellen Energieniveaus ein  $\sigma^+$  Mikrowellen-Photon (mit Drehimpuls  $m_J = 1$ ) absorbiert und eine beliebige Anzahl  $\pi$  Radiofrequenz-Photonen (mit Drehimpuls  $m_J = 0$ ) absorbiert oder emittiert wurden. Für die Beschreibung dieser  $\sigma_{mw}^+ + k \times \pi_{rf}$  Multiphotonen-Übergänge wurde eine mathematische Methode, basierend auf einem speziellen rotierenden Koordinatensystem (toggling frame), entwickelt und experimentell überprüft. Bichromatische Felder mit senkrecht orientiertem RF-Feld wiederum vermögen mittels  $\sigma_{mw}^+ \pm \sigma_{rf}^\pm$  Zweiphotonen-Prozessen magnetisch-dipol-verbotene Null- und Doppelquanten-Übergänge anzuregen.

Wenn in der magnetfeld-modulations-detektierten cw EPR-Spektroskopie die Modulationsfrequenz grösser als die Linienbreite ist, treten im Spektrum Seitenbanden auf. Theoretisch wie auch experimentell wurde gezeigt, dass diese Seitenbanden sehr genau durch  $\sigma_{mw}^+ + k \times \pi_{rf}$  Multiphotonen-Übergänge beschrieben werden können. Auch das cw EPR-Signal selbst wurde als ein Produkt von Multiphotonen-Prozessen identifiziert. Sowohl die typische Ableitungsform der Linien in cw EPR-Spektren, erhalten durch die Detektion der ersten Harmonischen der Modulationsfrequenz, als auch etwaige Verzerrungen aufgrund von Übermodulation sind das Resultat von nicht aufgelösten Seitenbanden. Der Einphotonen-Übergang, in dem ein einzelnes  $\sigma^+$  Mikrowellen-Photon absorbiert wird, hat keinen Anteil am cw EPR-Signal.

Für die vollständige Beschreibung aller Seitenbanden in allen Harmonischen des cw EPR-Signals wurde ein Ausdruck für den Dichteoperator im einfach rotierenden Koordinatensystem entwickelt. Die experimentellen Resultate verifizierten diese theoretischen Voraussagen in Bezug sowohl auf die Intensität wie auch auf die Linienform. Die relativen Intensitäten der Seitenbanden zeigten eine äusserst empfindliche Abhängigkeit von der RF-Amplitude, und auch

## Zusammenfassung

für die Sättigung der einzelnen Seitenbanden wurde eine starke Abhängigkeit von der effektiven Feld-Amplitude des Multiphotonen-Übergangs festgestellt. Durch den Vergleich mit der entsprechenden Lösung für frequenz-modulations-detektierte EPR-Spektroskopie konnte ausserdem gezeigt werden, dass Feld-Modulation und Frequenz-Modulation nicht äquivalent sind, weder im mathematischen noch im physikalischen Sinne.

Genauso wie bei kontinuierlicher Einstrahlung kann auch ein gepulstes bichromatisches Feld  $\sigma_{\text{mw}}^+ + k \times \pi_{\text{rf}}$  Multiphotonen-Übergänge anregen. Ein Zweiniveau-Spinsystem kann aufgrund der destruktiven Interferenz von verschiedenen Multiphotonen-Prozessen sogar transparent für das bichromatische Feld werden. Dieses Phänomen wird als  $\pi$ -photonen-induzierte Transparenz bezeichnet, weil es direkt von der Präsenz von Radiofrequenz- $\pi$ -Photonen abhängt. Das theoretisch vorhergesagte Verhalten von bichromatischen Pulsen wurde experimentell überprüft. Als Beispiel für eine Anwendung der  $\pi$ -photonen-induzierten Transparenz wurde ein Ein-Puls-Experiment beschrieben. Eine freie Evolutionsperiode wurde künstlich erzeugt, indem während eines Abschnitts des Mikrowellen-Pulses ein Radiofrequenz-Feld eingestrahlt wurde. Nach dieser  $\pi$ -photonen-induzierten freien Evolutionsperiode wurde die Kohärenz während einer weiteren freien Evolutionsperiode zu einem Echo refokussiert.

Ein bichromatisches Feld mit transversalem Radiofrequenz-Feld induziert  $\sigma_{\text{mw}}^+ \pm \sigma_{\text{rf}}^\pm$  Zweiphotonen-Übergänge, welche ein reales Zwischenniveau benötigen. Gepulste bichromatische Felder dieser Art sind in der Lage, in einem Elektron-Kern-Spinsystem mit isotroper Hyperfein-Kopplung gleichzeitig sowohl die erlaubten Einquanten-Übergänge als auch die verbotenen Null- und Doppelquanten-Übergänge anzuregen. Mit Hilfe derartiger Pulse wurde die Drei-Puls-Variante des radiofrequenz-induzierten ESEEM-Experiments realisiert. Dies erlaubt die Bestimmung von Hyperfein-Kopplungen von Elektron-Kern-Spinsystemen in Lösung. Numerische Simulationen von RF-induzierten ESEEM-Experimenten basierend auf der Floquet-Theorie wurden mit der Average-Hamiltonian-Theorie verglichen. Artefakte in RF-induzierten ESEEM-Spektren wurden diskutiert. Als Methoden zu ihrer Unterdrückung wurden die zeit-proportionale Phaseninkrementation und ein Radiofrequenz-Phasenzyklus präsentiert. Die Gültigkeit der analytischen Beschreibung von RF-induzierten ESEEM-Experimenten wurde durch Vergleich mit experimentellen Resultaten überprüft.

Abschliessend wird eine Anzahl neuartiger experimenteller Ansätze vorgeschlagen, basierend auf den Erkenntnissen über die untersuchten Multiphotonen-Prozesse. Die  $\pi$ -photonen-induzierte Amplituden-Modulation erlaubt die Detektion von cw EPR-Spektren mit Absorptions-Linienform anstatt der typischen Ableitungsform. Dies brächte vor allem Vorteile beim Studium sehr brei-

ter Linien. Mögliche Experimente mit bichromatischen Pulsen werden ebenfalls diskutiert. Ein bichromatischer Puls, der transparent auf dem Mikrowellen-Einphotonen-Übergang ist, kann immer noch Multiphotonen-Übergänge höherer Ordnung anregen. Solch ein Puls ist deshalb in der Lage den Effekt von Feldsprüngen und zweiten Mikrowellen-Feldern in einer Pulssequenz nachzuahmen. Vorläufige erste Messungen zeigten bereits viel versprechende Resultate. EPR-Methoden basierend auf Multiphotonen-Prozessen könnten deshalb in der Zukunft noch ein grosses Potential für die weitere Entwicklung der EPR-Spektroskopie haben.