



Doctoral Thesis

## Frequency-swept microwave pulses for electron spin resonance

**Author(s):**

Doll, Andrin

**Publication Date:**

2016

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010670425> →

**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](#).

FREQUENCY-SWEPT MICROWAVE PULSES  
FOR ELECTRON SPIN RESONANCE

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
ANDRIN DOLL  
MSc in Electrical Engineering and Information Technology  
(ETH Zurich)  
born 1 October 1984  
citizen of Niederweningen ZH, Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Gunnar Jeschke, examiner  
Prof. Dr. Matthias Ernst, co-examiner

---

## ABSTRACT

---

Pulsed electron paramagnetic resonance (EPR) is a versatile technique to study specific interactions within a system containing unpaired electron spins. One limitation of the technique is that only a fraction of the entire EPR spectrum can be excited with the monochromatic excitation pulses applied at microwave frequencies. Especially for transition metal ions, this excited fraction can be rather small. As a consequence of this limitation, sensitivity is restricted in a number of relevant EPR experiments. Moreover, multi-dimensional correlation techniques that are well established in nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy are not commonplace in pulsed EPR.

In order to excite a larger fraction of the EPR spectrum, this work introduces frequency-swept microwave pulses for increasing excitation bandwidth in EPR spectroscopy. Such pulses became available only in recent years thanks to fast arbitrary waveform generators. The focus of this work is on technical aspects as well as on experimental aspects.

Technically, implementation of frequency-swept pulses required construction of dedicated experimental setups. In particular, commercial X- and Q-band spectrometers were extended with incoherent frequency-swept pulses and a dedicated spectrometer providing competitive sensitivity with phase-coherent pulses at either X- or Q-band frequencies was constructed. An important technical restriction when exciting electron spins with frequency-swept pulses is the limited bandwidth of the microwave resonator that is used to couple to the spins. Accordingly, a way to compensate such technical bandwidth limitations by adaptation of the pulse's frequency sweep based on the adiabaticity criterion was developed. This approach could be checked for self-consistency based on linear response theory and the procedure was extended to pulses optimized for frequency-selective excitation.

Experimentally, these pulses were incorporated into a number of existing EPR pulse sequences. Significant sensitivity enhancement of distance measurements between a pair of electron spins was achieved by replacing the incoherent pump pulse in the four-pulse double electron-electron resonance (DEER) pulse sequence by an incoherent frequency-swept pulse. In particular, a three-fold improvement in X-band DEER modulation depth to 24% when pumping a spectrally broad Cu(II) center with a frequency-swept pulse instead of a monochromatic pulse was achieved. For distance measurements between a pair of Gd(III) centers bearing a high spin of  $S = 7/2$ , similar modulation depths could be achieved at Q band by using two consecutive pulses that pump separate frequency windows.

Due to the multiple energy levels of the  $S = 7/2$  spin state, coherence and population transfers within the spin multiplet were considered experimentally and with spin dynamics simulations. In particular, an unwanted coherence transfer due to the pump pulse influenced DEER sensitivity and stimulated the development of a simple and fast procedure to optimize pulse parameters in situ. With respect to population transfer, polarization from unobserved transitions could be transferred to the observed transition by means of frequency-swept pre-polarization pulses. The resulting signal enhancement was up to a factor of three and allowed to determine Gd-Gd distances up to 8.6 nm by pre-polarized four-pulse DEER.

Frequency-swept pump pulses were also examined in systems containing three spins, where the large DEER modulation depth led to a more pronounced signature of three-spin correlations and alleviated its extraction from experimental data.

A general limitation when using frequency-swept pulses in DEER were interference effects related to the extended pulse duration, which could

deteriorate data quality at short inter-spin distances. Accordingly, a novel interference-free pulse sequence (abbreviated as CIDME) that is suited for short distances was developed and verified by a Gd-Gd spacer with 2.1 nm inter-spin distance.

The home-built spectrometer allowed to perform correlation experiments by computing the Fourier-transform (FT) of transient spin echo signals. Thanks to the uniform excitation profile achieved with bandwidth-compensated pulses, the main impact of limited resonator bandwidth on FT spectra was only due to the detection process. Accordingly, the net bandwidth of the FT EPR experiment was enhanced as compared to experiments performed with uncompensated pulses. As a result, FT EPR spectra ranging over several hundreds of MHz could be recorded. Three different types of two-dimensional correlation experiments were implemented, each correlating the FT EPR spectrum to either (i) longitudinal relaxation  $T_1$ , (ii) nuclear modulation, or (iii) dipolar modulation.

Correspondence between FT EPR-correlated inversion recovery kinetics of nitroxides and the same kinetics observed with selective pulses required minimization of cross talk in FT EPR spectra due to proton modulations. In particular, the pronounced proton modulations at X-band frequencies induced changes on the order of  $\pm 10\%$  in apparent relaxation times. Furthermore, inversion recovery initiated by an adiabatic inversion pulse that inverts the entire spectrum reduced contributions of spectral diffusion between inverted and non-inverted spins. Consequently, longer relaxation times were observed upon an adiabatic inversion pulse than upon a monochromatic inversion pulse.

Nuclear modulations correlated to the EPR spectrum were studied at X and Q band for nitroxides and at X band for an oriented bispicolinate Cu(II) complex. Nitroxides at Q band revealed the proton combination frequency around 100 MHz, whereas the Cu(II) complex showed fundamental nuclear modulation frequencies up to 200 MHz related to the enriched  $^{63}\text{Cu}$  nucleus. Such fast modulation frequencies could not be excited efficiently with monochromatic pulses due to limited excitation bandwidth.

Dipolar modulations correlated to the EPR spectrum were recorded at Q band using nitroxide spin pairs. The uniform excitation pulses were incorporated into an existing four-pulse sequence that refocuses the dipolar coupling by a solid echo (abbreviated as SIFTER) in a way that allowed to obtain FT EPR-correlated dipolar spectra. The resultant correlation pattern confirmed the expectation based on the inter-spin geometry of the spin pair. Previously, EPR-correlated dipolar spectra of nitroxides were not accessible by FT EPR techniques, especially not at Q band.

---

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die gepulste Elektronenspinresonanz (ESR) ist eine vielseitige Methode zur Untersuchung von spezifischen Interaktionen in Systemen mit ungepaarten Elektronenspins. Eine grundlegende Einschränkung dieser Methode liegt jedoch darin, dass monochromatische Mikrowellenpulse nur einen Anteil des gesamten ESR-Spektrums anregen können. Insbesondere für Ionen von Übergangsmetallen kann dieser angeregte Anteil sehr klein sein. Aufgrund dieser Einschränkung ist die Empfindlichkeit in einigen wichtigen ESR-Experimenten begrenzt. Ausserdem sind mehrdimensionale Korrelationsexperimente, welche sich in der Kernspinresonanz bewährt haben, in der gepulsten ESR nicht weit verbreitet.

Um einen grösseren Anteil des ESR-Spektrums anzuregen, werden in dieser Arbeit Mikrowellenpulse mit zeitvariabler Frequenz in die gepulste ESR eingeführt. Solche Pulse können erst seit einigen Jahren technisch realisiert werden, nachdem schnelle Arbiträrwellenformgeneratoren aufgekommen sind. Der Fokus dieser Arbeit liegt sowohl auf technischen wie auch auf experimentellen Aspekten.

Auf der technischen Seite wurden dedizierte experimentelle Aufbauten zur Implementation von frequenzvariablen Pulsen benötigt. Dazu wurden handelsübliche X- und Q-Band Spektrometer mit inkohärenten frequenzvariablen Pulsen erweitert. Zudem wurde ein Spektrometer mit konkurrenzfähiger Empfindlichkeit aufgebaut, das im X- und Q-band kohärente Pulse erzeugen kann. Eine wichtige technische Einschränkung bei der Anregung von Elektronenspins mit frequenzvariablen Pulsen ist die begrenzte Bandbreite des Mikrowellenresonators, welcher zur Ankopplung an die Spins verwendet wird. Daher wurde eine Methode zur Kompensation dieser Bandbreitenbegrenzung entwickelt, welche die Frequenzvariation des Pulses aufgrund des Adiabaticitätskriteriums anpasst. Die Konsistenz dieses Verfahrens liess sich anhand der linearen Antworttheorie verifizieren und die Methode wurde auf Pulse erweitert, welche für eine frequenzselektive Anregung optimiert wurden.

Auf der experimentellen Seite wurden diese Pulse in eine Vielzahl von bestehenden ESR-Pulssequenzen eingebracht. So konnte für Abstandsmessungen zwischen zwei Elektronenspins eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung erreicht werden, indem der inkohärente Pumpimpuls in der Vierpuls-Doppel-Elektron-Elektron-Resonanz-Sequenz (DEER) durch einen inkohärenten frequenzvariablen Puls ersetzt wurde. So konnte im X-Band eine dreifache Erhöhung der DEER-Modulationstiefe auf 24% erreicht werden, indem ein spektral breites Cu(II)-Zentrum mit einem frequenzvariablen Puls anstelle eines monochromatischen Pulses gepumpt wurde. Bei Abstandsmessungen zwischen zwei Gd(III)-Zentren mit jeweils hohem Spin von  $S = 7/2$  konnten mithilfe von zwei aufeinanderfolgenden frequenzvariablen Pulsen im Q-Band, welche jeweils unterschiedliche Frequenzbereiche pumpen, vergleichbare Modulationstiefen erreicht werden.

Wegen den vielen Energieniveaus des  $S = 7/2$  Spins wurde der Transfer von Kohärenzen und Populationen anhand von Experimenten und Spindynamiksimulationen genauer untersucht. So beeinflusste ein ungewollter Kohärenztransfer aufgrund des Pumpimpulses die DEER-Empfindlichkeit. Um diese Empfindlichkeit durch Variation der Pulsparameter zu optimieren, wurde eine schnelle und einfache Prozedur entwickelt. Im Bezug auf Populationstransfer konnte Polarisation von unbeobachteten Übergängen mit frequenzvariablen Pulsen auf den beobachteten Übergang überführt werden. Dadurch konnte eine Signalverstärkung bis zu einem Faktor von 3 erzielt werden, welche die Bestimmung von Abständen bis zu 8.6 nm in vorpolarisierten DEER-Experimenten ermöglichte.

Frequenzvariable Pulse wurden ebenfalls auf Systeme mit drei Spins angewandt, wobei die hohe DEER-Modulationsamplitude zu einer ausgeprägteren Signatur von Dreispinkorrelationen führte, welche wiederum die Extraktion dieser Korrelationen aus experimentellen Daten erleichterte.

Eine wichtige Einschränkung für frequenzvariable Pulse in DEER-Experimenten waren Interferenzeffekte aufgrund der verlängerten Pulsdauer, welche bei kurzen Spindistanzen die Datenqualität verschlechtern könnten. Daher wurde eine neue interferenzfreie Pulssequenz für kurze Abstände entwickelt (mit dem Kürzel *CIDME*) und mit einem Gd-Gd-Modellsystem mit 2.1 nm Spin-Spin-Abstand getestet.

Das selbstgebaute Spektrometer ermöglichte Korrelationsexperimente, die auf der Fourier-Transformation (FT) von Spinechotransienten beruhen. Dank dem uniformen Anregungsprofil von bandbreitenkompensierten Pulsen konnte die Auswirkung der begrenzten Resonatorbandbreite auf FT-ESR-Spektren hauptsächlich auf die Detektion reduziert werden. Somit wurde die effektive Bandbreite von FT-ESR-Experimenten im Vergleich zu Experimenten mit unkompensierten Pulsen vergrößert. Dadurch konnten FT-ESR-Spektren über mehrere hundert Megahertz aufgenommen werden. Drei verschiedene Korrelationsexperimente wurden verwirklicht, welche das FT-ESR-Spektrum zu (i) longitudinaler Relaxation, (ii) Kernspinmodulation, oder (iii) dipolarer Modulation korrelieren.

Um eine Übereinstimmung zwischen ESR-korrelierter Inversionserholungskinetik von Nitroxiden mit derjenigen zu erreichen, die mit selektiven Pulsen beobachtet wurde, musste das Übersprechen in FT-ESR-Spektren aufgrund von Protonenmodulationen minimiert werden. Insbesondere im X-Band führten solche starke Protonenmodulationen zu Änderungen von  $\pm 10\%$  in den beobachteten Relaxationszeiten. Ausserdem reduzierte ein adiabatischer Inversionspuls im Inversionserholungs-Experiment den Beitrag der spektralen Diffusion zwischen invertierten und nichtinvertierten Spins. Entsprechend wurden nach einem adiabatischen Inversionspuls längere Relaxationszeiten beobachtet als nach einem monochromatischen Inversionspuls.

Die Korrelation von Kernspinmodulationen mit dem ESR-Spektrum wurde für Nitroxide im X- und Q-Band und für einen orientierten Cu(II)-picolinat-Komplex im X-Band untersucht. Nitroxide im Q-Band zeigten die Protonenkombinationsfrequenz bei zirka 100 MHz, während der Cu(II)-Komplex fundamentale Kernspinfrequenzen bis zu 200 MHz aufzeigte, welche dem angereicherten  $^{63}\text{Cu}$ -Kern zuzuschreiben sind. Solch schnelle Modulationen könnten mit monochromatischen Pulsen aufgrund von deren begrenzter Anregungsbandbreite nicht effizient angeregt werden.

Die Korrelation dipolarer Modulationen mit dem ESR-Spektrum wurde im Q-Band für Nitroxidspinpaare untersucht. Die uniformen Anregungspulse wurden in eine bestehende Vierpuls-Sequenz zur Refokussierung der dipolaren Kopplung eingebracht (mit dem Kürzel *SIFTER*), sodass FT-ESR-korrelierte dipolare Spektren aufgenommen werden konnten. Das resultierende Korrelationsmuster bestätigte die Erwartungen, die aus der bekannten wechselseitigen Geometrie der beiden Spins resultiert hatten. Bisher waren ESR-korrelierte dipolare Spektren von Nitroxiden mithilfe von FT-ESR-Techniken nicht zugänglich, insbesondere nicht im Q-Band.