

A High-Field / High-Frequency
Electron Paramagnetic Resonance
Spectrometer (360 GHz / 14 T)

Martin R. Fuchs

DISSERTATION

Fachbereich Physik

FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

1999

1. Gutachter Prof. Möbius
2. Gutachter Prof. Schwentner

Überblick

Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR) wird traditionell bei Mikrowellenfrequenzen zwischen 9 und 10 GHz (X-Band) und Magnetfeldern um 0.3 T durchgeführt. In den vergangenen zwanzig Jahren zeigte sich jedoch ein starker Trend hin zu höheren Mikrowellenfrequenzen und Magnetfeldern. Der Grund für diese Entwicklung sind einige große Vorteile der Hochfeld/Hochfrequenz EPR gegenüber der X-Band EPR. Die wichtigsten sind die höhere spektrale Auflösung, eine Zunahme der Nachweisempfindlichkeit für Proben kleiner Größe oder Menge; ferner die Möglichkeit des Nachweises von Nullfeld Feinstruktur Resonanzübergängen und die Empfindlichkeit für andere Zeitskalen molekularer und atomarer Bewegungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Spektrometer entwickelt und aufgebaut, das bei einer Frequenz von 360 GHz und bei Magnetfeldern bis zu 14 T arbeitet. Zusammen mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen X-Band (9.5 GHz) und W-Band (95 GHz) Spektrometern wird so der abgedeckte Frequenzbereich deutlich verbreitert. Wie schon bei der Erhöhung des Meßbereichs auf W-Band Frequenzen deutlich wurde, erlauben EPR Messungen bei mehreren Frequenzen ein weitaus vollständigeres Verständnis physikalischer und chemischer Prozesse als Messungen bei einer einzigen Frequenz.

Betrachtet man die wenigen existierenden Hochfeld-EPR-Spektrometer, so wird schnell deutlich, daß sich bislang noch kein bestimmtes Konstruktionsprinzip für Mikrowellentransferkomponenten und Resonatorstrukturen für Frequenzen über 200 GHz etabliert hat. Einer der Arbeitsschwerpunkte unserer Arbeitsgruppe ist das Verständnis von Struktur und Funktionsweise bioorganischer Systeme. Es war daher von besonderem Interesse, festzustellen, ob die gewählte Spektrometerkonfiguration eine genügend hohe Nachweisempfindlichkeit und ein spektrales Auflösungsvermögen bieten würde, um

hochaufgelöste Spektren paramagnetischer Biomoleküle zu erhalten. Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit war daher die möglichst genaue Charakterisierung des Spektrometers, um eine bessere Vorstellung davon zu erhalten, welche Bestandteile weiter optimiert werden können und müssen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 3 gibt eine Motivation für die Erweiterung von EPR Spektrometern zu höheren Frequenzen und Feldern. In Kapitel 4 wird ein Überblick über die Theorie der Gaußschen Optik gegeben, soweit sie für ein besseres Verständnis des Resonators und der quasioptischen Bauelemente benötigt wird. Darauf folgend wird der experimentelle Aufbau des Spektrometers beschrieben und im Anschluß die numerischen Routinen zur Spektrensimulation erläutert. In Kapitel 7 werden die ersten experimentellen Ergebnisse aufgelistet. Im abschließenden Kapitel werden die zentralen Aussagen der Arbeit diskutiert und ein Ausblick auf kommende Projekte gegeben.

Abstract

Electron paramagnetic resonance (EPR) has traditionally been carried out at microwave frequencies between 9 and 10 GHz (X-band) and magnetic fields around 0.3 T. In the last twenty years, however, a strong trend has evolved to expand the range of microwave frequency and magnetic field to higher values. The origin of this development lies in the fact that high field / high frequency EPR offers several great advantages when compared to conventional X-band EPR. The most important of these advantages are the increased spectral resolution, a gain in sensitivity for samples of limited size or quantity, the accessibility of zero-field fine structure transitions that are 'EPR-silent' at lower frequencies and the sensitivity to different motional frequency regimes.

In the course of the work presented here, a spectrometer operating at a frequency of 360 GHz and at magnetic fields up to 14 T was built up. In conjunction with the existing X-band (9.5 GHz) and W-band (95 GHz) spectrometers this considerably expands the scope of measurement frequencies accessible in our workgroup. As has become obvious already from the experiences gained from the extension to W-band spectroscopy, performing EPR experiments at multiple frequencies provides a better insight into physical and chemical processes than can be achieved by observations at a single frequency only.

Considering the limited number of working spectrometers, it is easily understandable that so far no single best way of dealing with the technical problems encountered when working with frequencies above 200 GHz has evolved. With the strong focus of our workgroup on the elucidation of the structure and functioning principles of bioorganic systems it was of particular interest to see whether the chosen spectrometer configuration would provide a sufficiently high sensitivity and resolution to observe well resolved spectra of paramagnetic biomolecules. One of the goals of this work therefore was

to characterize the performance of the spectrometer and to get a better idea about which parts should be optimized.

This thesis is structured as follows: Chapter 3 will give a motivation for the extension of EPR to higher microwave frequencies and magnetic fields. In chapter 4, an overview of the theory of Gaussian optics will be given to the extent needed to describe the resonator and transmission line of the spectrometer. The experimental setup of the spectrometer will then be described, followed by the description of the numerical simulation routines developed for the interpretation of the observed spectra. Subsequently, the first experimental results obtained with the spectrometer will be presented. In a final discussion, the main results will be summed up and the most imminent future projects will be plotted out.

Contents

1	Einführung	7
2	Introduction	11
3	Motivation	15
4	Gaussian Optics	19
4.1	Gaussian Beams	19
4.2	Modes in the Fabry–Perot Resonator	23
4.3	Coupling of Gaussian Beams	26
5	Experimental Setup	33
5.1	Microwave Bridge	33
5.1.1	Transmitter	33
5.1.2	Receiver	35
5.1.3	Phase–Coherent Bridge	37
5.2	Quasi–Optical Transmission Line	39
5.2.1	Components and Techniques	39
5.2.2	Induction Mode Operation	41
5.3	Resonator and Field Modulation	44
5.3.1	Resonator Design	44
5.3.2	Calibration of Field Modulation Amplitude	48
5.3.3	Resonator Tuning	51

5.4	Sample Handling	52
5.5	Spectrometer Sensitivity	54
5.6	Numerical Phase Correction	55
5.7	Magnet and Cryostat	57
5.8	Experiment control software	59
5.8.1	The LabVIEW programming environment	59
5.8.2	The EPR program modules	60
5.8.3	Data structure	61
5.8.4	Experiment timing	61
5.8.5	Interfacing	62
6	Spectral Simulations	65
6.1	Hamiltonian	65
6.2	Calculating Transitions	66
6.2.1	Numerical Diagonalization	67
6.2.2	Transition Probability	67
6.2.3	Perturbation Solution	69
6.3	Powder Averages	70
6.4	Orientation-dependent Linewidths	72
7	Measurements	75
7.1	Magnetic field calibration	75
7.1.1	The $^{55}\text{Mn}^{2+}$ standard	76
7.1.2	DPPH	79
7.2	Nitroxide radicals	81
7.2.1	Sensitivity to solvent polarity	82
7.2.2	g -strain	83
7.3	Spectral resolution enhancement	84
7.4	Spin-labeled proteins: bacteriorhodopsin	89

8 Discussion and Outlook	97
9 Conclusion	103

Publications

Publications of parts of this thesis

M. Fuchs, T. F. Prisner, K. Möbius, (1999), ‘A high-field/high-frequency heterodyne induction-mode electron paramagnetic resonance spectrometer operating at 360 GHz’, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**(9), 3681–3683.

Talks at conferences

M. Fuchs, A. Savitsky, ‘95 GHz- and 360 GHz-EPR: Spectrometer design and application on site-directed spin-labeled proteins’, *Berichtskolloquium im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms “Hochfeld-EPR in Biologie, Chemie und Physik”*, 4.6. – 6.6.1999, Königstein im Taunus

M. Fuchs, S. Weber, K. Möbius, M. Rohrer, T. F. Prisner, ‘A Submillimeter High-Field EPR Spectrometer Using Quasi-Optical Microwave Bridge Devices’, *Joint 29th AMPERE – 13th ISMAR International Conference: Magnetic Resonance and related Phenomena*, 2.8. – 7.8.1998, Berlin

M. Fuchs, S. Weber, K. Möbius, M. Rohrer, and T. F. Prisner, ‘A Broadband Heterodyne Phase-sensitive Induction Mode EPR Spectrometer Operating at 360 GHz’, *International Experts’ Workshop on the Present and Future of HF EPR Instrumentation*, 1.3. – 2.3.1998, Illinois EPR Research Center, University of Illinois, Urbana, USA

Poster presentations at conferences

M. Fuchs, S. Weber, M. Rohrer, T. F. Prisner, K. Möbius, 'A time-resolved heterodyne induction-mode EPR spectrometer operating at 12.9 T, 360 GHz', *8th International Workshop on Magnetic Resonance*, 30.5. – 5.6.1999, San Miniato, Italien

M. Fuchs, S. Weber, M. Rohrer, T. F. Prisner, K. Möbius, 'EPR Spektroskopie bei 360 GHz', *DFG Rundgespräch: Auflösungssteigerung in der Magnetischen Resonanz: Methoden und Anwendungen*, 20.9. – 25.9.1998, Hirschegg

M. Fuchs, S. Weber, M. Rohrer, T. F. Prisner, K. Möbius, 'A time-resolved heterodyne induction mode EPR spectrometer operating at 360 GHz', *Joint 29th AMPERE – 13th ISMAR International Conference: Magnetic Resonance and related Phenomena*, 2.8. – 7.8.1998, Berlin

Further publications and presentations

M. Fuchs, J. von Gersdorff, H. Dieks, H. Kurreck, K. Möbius and T. F. Prisner, (1996) 'Transient optical absorption and time-resolved resonance Raman experiments on covalently linked porphyrin-quinone systems' *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(6), 949–955.

M. Fuchs, A. Wiehe, H. Kurreck, K. Möbius, T. F. Prisner, 'Solvent-Controlled Magnetic Field Effects on the Radical Pair Recombination of Covalently Linked Porphyrin-Quinone Triads', *7th International Workshop on Magnetic Resonance*, 25.5. – 31.5.1997, San Miniato, Italien

M. Fuchs, A. Wiehe, H. Kurreck, K. Möbius and T. F. Prisner, 'Solvent-Controlled Magnetic Field Effects on the Radical Pair Recombination of Covalently Linked Porphyrin-Quinone Triads', *International Symposium of the*

Volkswagen Stiftung on Intra- and Intermolecular Electron Transfer, 29.10.
– 31.10.1996, Berlin

Acknowledgments

A Big Thank You ...

- ... to Prof. Klaus Möbius, who let me work on his precious new machine and who always supported me throughout my time in his workgroup.
- ... to (now also Prof.) Thomas Prisner, who initially designed the 360 GHz spectrometer and was always happy to answer my stupid questions. Even when he was gone in Frankfurt, it was a great reassurance to know him available on the other end of the red telephone.
- ... to Michael Fuhs, who went through all the years of Diplom and Doktorarbeit with me, always a first address for heated physics and politics discussions and who – due to his fortunate family name – once almost wrote a publication for me.
- ... to Alexander Schneg, who is great fun to work with in the lab and who is always around, should I feel the urge to teach him about computers.
- ... to Yuri Grishin for his thousands of tips and tricks with microwave- and other obscure measurement equipment.
- ... to Alexander Doubinskii, for always being ready for long and helpful discussions about the quirks of spectrometers in development.

- ... to Martin Plato, for telling me how that g -tensor works and for keeping me from introducing too many errors into the theoretical part of the thesis.
- ... to Volker Weis, who, even after having left the group for Boston, always showed up on conferences just in time to keep me from winning table-tennis tournaments.
- ... to Anton Savitsky for keeping me on top of the spin-labels.
- ... to Jens Törring for providing hot-wire life support during the last critical stages of writing up this opus.
- ... last but most definitely not least to the others and the elders of the workgroup — Jenny “Bisou” Schlüpmann, Martin Rohrer, Stefan Weber, Chris Kay, Helga Reeck — there are too many to all be mentioned here, who always made a very special and relaxed working atmosphere possible that I thoroughly learned to appreciate.

Curriculum Vitae

MARTIN RICHARD FUCHS

- 5.8.1968 born in Stanford, California, U.S.A.
Father: Eckart Fuchs, born 30.4.1936
Mother: Carin Fuchs, born Feeser, 8.4.1941
- 1974–1978 Elementary School: Strahlenberger Grundschule
Schriesheim
- 1978–1987 High School: Kurpfalz–Gymnasium Schriesheim
- 15.5.1987 Abitur: Kurpfalz–Gymnasium Schriesheim
- Sep.1987 – Apr.1989 Civil service: Geriatric care center Lindenweg,
Heidelberg
- S 1989 – S 1991 Studies in physics, Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg
- 2.7.1991 Fellowship Friedrich–Ebert–Stiftung
- 4.2.1991 Vordiplom: Universität Heidelberg
- F 1991/92 – S 1992 Studies in physics, San Francisco State University
via exchange program of Universität Heidelberg
- F 1992/93 Studies in physics, Freie Universität Berlin
- 4.2.1993 Fellowship Studienstiftung des deutschen Volkes
- 23.9.93 Diplom thesis, workgroup of Prof. Klaus Möbius
- 14.12.1994 Diplom: Freie Universität Berlin
- 1.1.95 Doktor thesis, workgroup of Prof. Klaus Möbius