

Generalidades de  
**ENDOR y ELDOR**  
Química Nuclear

**Martín Pérez Comisso**

intenta

**ENDOR= Electron  
nuclear double  
resonance**

**ELDOR: electron-  
electron double  
resonance**

## Características ENDOR

- 1) Resuelve la ambigüedad en la asignación de multipletes hiperfinos (es decir, la correcta identificación del núcleo)
- 2) Resuelve las líneas hiperfinos, no resueltos en el EPR, debido a la ampliación de la línea o la complejidad.
- 3) Obtiene los valores más precisos (precisión) para el acoplamiento hiperfino.
- 4) Medidas nucleares constantes de acoplamiento cuadripolar (cuando  $^3 1$ )

Ventajas: más nítidas líneas de EPR / determinación precisa de las constantes de acoplamiento hiperfino

## Dos técnicas similares

Endor → Dos frecuencias de irradiar la muestra, un Microondas (MW) constante y un barrido de RadioFrecuencia

ESEEM ® método de pulso  
® Muestra solo irradiada con pulsos electromagnéticos

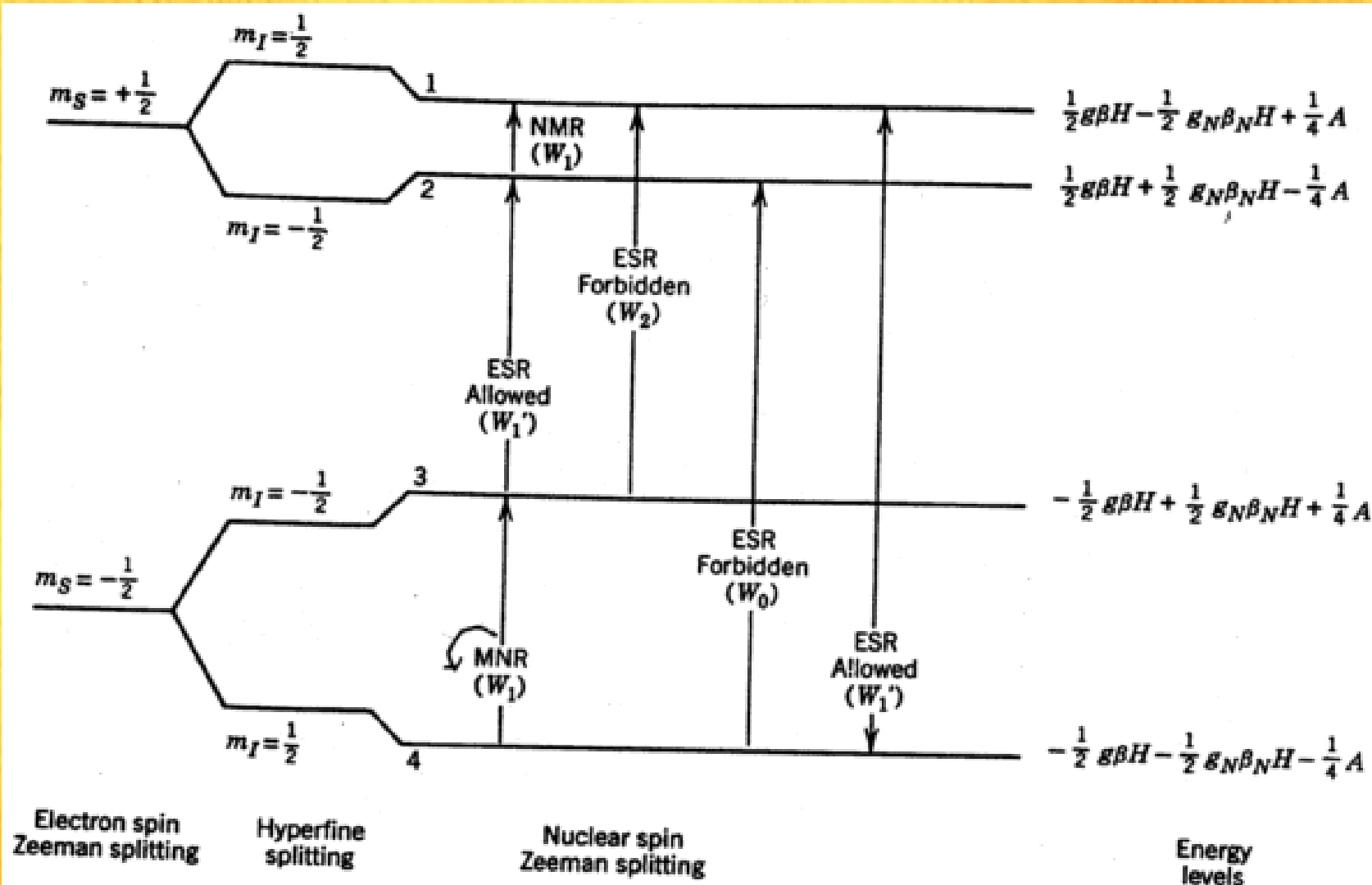


Fig. 12-1. Energy level diagram of the ESR two-spin ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) system showing the six relaxation rates  $W_i$  and the four energies.

## CW ENDOR

La muestra colocada en una cavidad de microondas se somete a una potencia de microondas de baja y el campo magnético se sitúa en  $B_k$ . Optimizar el parámetro para obtener la máxima amplitud de esta señal

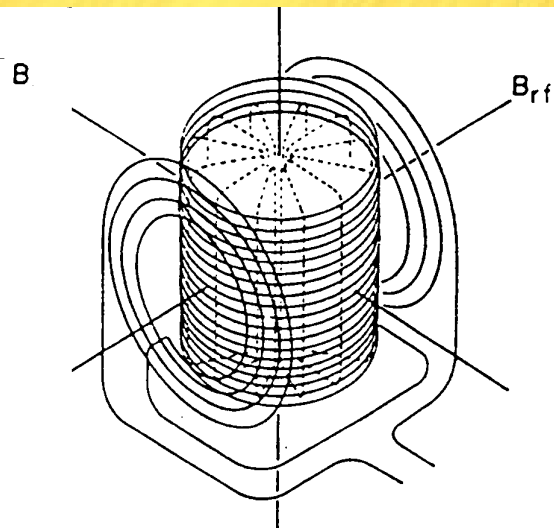
Alcanzar la saturación parcial por el aumento de la potencia de microondas ( $B1E$ ) varias veces.

Ahora, la muestra se somete a un campo de RF magnética ( $B1N$ ) de amplio espectro y de gran potencia hacia fuera puesto de un generador de rf.

rf rango de frecuencias dependerá de  $B_k$  es decir, la frecuencia de microondas, así como el NN del núcleo en cuestión. [En el caso de protón del intervalo es de 2 a 30 MHz desde protón frecuencia RMN corresponde a  $\nu_n = \gamma_n B_k / h$ ]

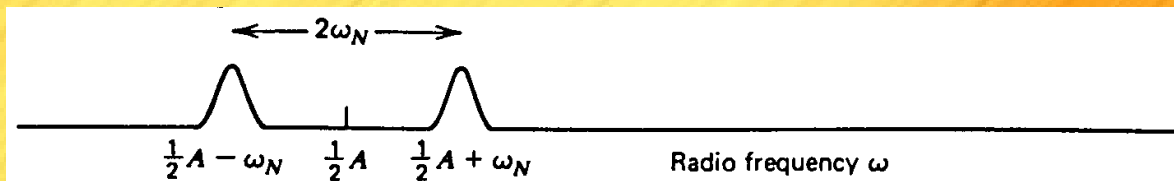
La línea de base indicativa de una constante de absorción EPR (eje horizontal es el de  $N$  procedente del generador de rf) tendrá dos absorciones a  $\nu_{N1}$  y  $\nu_{N2}$

intenta

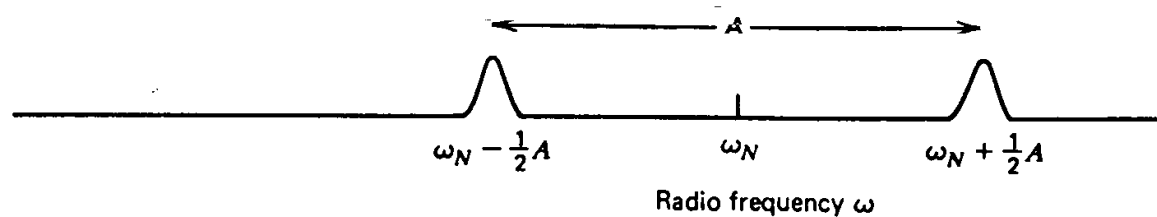


Schematic reproduction of a  $TE_{011}$  cylindrical cavity designed for ENDOR studies. The sample is placed along the axis of the cavity. The side wall is a helix of spaced turns, with interstices filled by a plastic material of low dielectric loss. This design allows for penetration into the cavity of the radiofrequency field and by a modulating magnetic field. The microwave magnetic-field contours are shown by dashed lines. Since it is the component perpendicular to the static field  $B$  of the microwave field or of the rf field that induces the electron-spin and nuclear-spin transitions, one seeks to keep  $B$  perpendicular to both. The relative orientation of the microwave and rf fields is in principle arbitrary; that shown here is the most efficient for a set of external coils and involves the least eddy-current loss. In other cavities, the rf field is introduced by a coil (at least partly) inside the cavity. To avoid coupling out microwave energy, the plane of the coil should be parallel to the microwave field. This automatically puts the microwave and the rf magnetic field at right angles to one another. It may be of crucial importance to align the rf field appropriately with respect to a crystal axis (Section 12.4). [After J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1806 (1965).]





(a) Case when  $\omega_N < \frac{1}{2}A$



(b) Case when  $\frac{1}{2}A < \omega_N$

ENDOR spectra shown for the two conditions (a)  $\omega_N < \frac{1}{2}A$  and (b)  $\frac{1}{2}A < \omega_N$ . For some systems case (a) occurs at X band (9 GHz) and case (b) at Q band (35 GHz) (from Ref. 4).



## Propiedades ENDOR

1. Las intensidades relativas de las dos líneas puede no ser la misma con los dos espectros de ENDOR. A veces, una sola línea ni siquiera se puede detectar, especialmente cuando  $|A| = 2 \text{ nn}$ .

2. ENDOR línea por lo general representa un cambio con la intensidad de la línea de EPR  $\sim 1\%$  de la línea de EPR en condiciones no saturados, por lo que un espectrómetro de alta sensibilidad que se necesita

3. Saturación parcial es suficiente para el EPR; principalmente saturaciones son a cabo a  $\sim 4\text{K}$ . Más saturación completa es necesaria para la RMN transición.

4. Líneas de Endor son relativamente mucho más estrecha que las líneas del EPR:

ENDOR »3 kHz a 1 MHz. ; EPR »0.1mT» 2,80 MHz

Por lo tanto, la exactitud de desdoblamientos 10-3%

5. Número de líneas en un espectro ENDOR es considerablemente menor, es decir, mayor resolución efectiva y más fácil la interpretación

6. HFC anisotrópico puede determinarse en sólidos por angular dependiente ENDOR

## ENDOR Frequencies at X-band

Nucleus	Spin	ENDOR frequency MHz
---------	------	------------------------

$^1\text{H}$	1/2	14.689
--------------	-----	--------

$^2\text{D}$	1	2.255
--------------	---	-------

	3/2	4.713
--	-----	-------

	1	1.061
--	---	-------

$^{19}\text{F}$	1/2	13.819
-----------------	-----	--------

	1/2	5.946
--	-----	-------

	7/2	3.862
--	-----	-------

	5/2	3.641
--	-----	-------

	7/2	3.486
--	-----	-------

	3/2	3.893
--	-----	-------

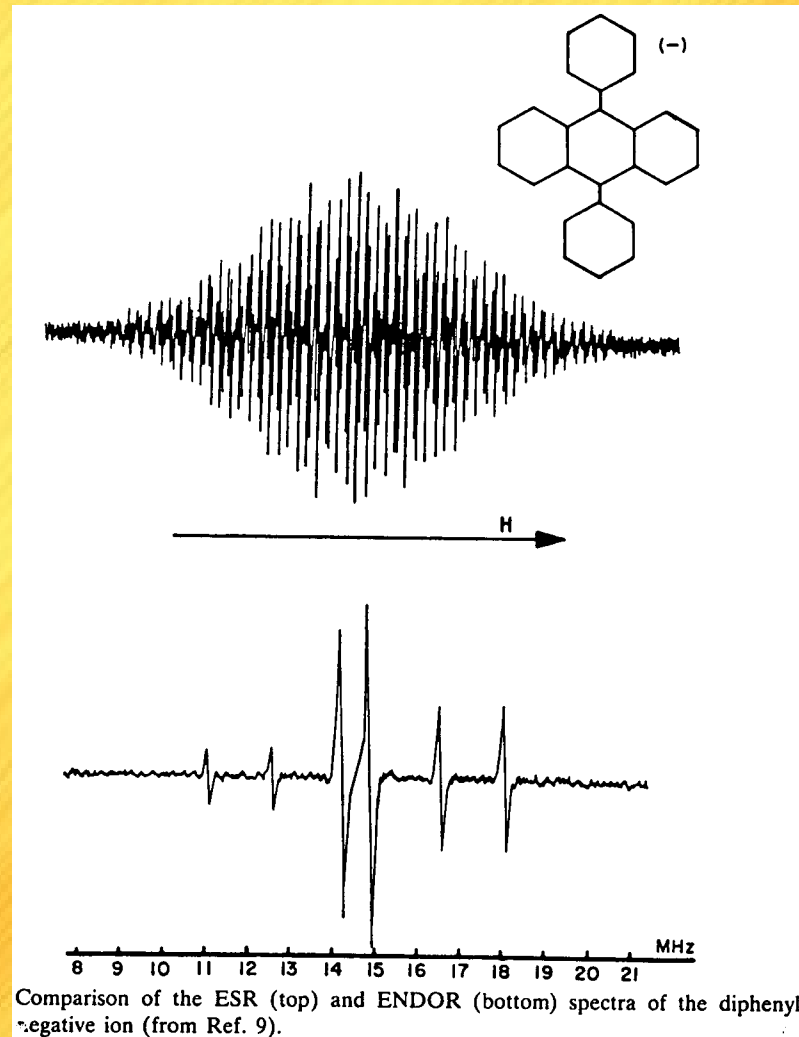
	3/2	4.171
--	-----	-------

	5/2	0.957
--	-----	-------

	5/2	0.977
--	-----	-------

$^{183}\text{W}$	1/2	0.604
------------------	-----	-------

X-Band spectra are commonly observed in the region of 9.5GHz, and at a magnetic field of 0.345 tesla. Under these conditions the ENDOR frequencies for some common nuclei are shown to the left. Hydrogen,  $^1\text{H}$ , which has the largest magnetic moment of all stable nuclei ( $^{19}\text{F}$  is second largest), thus occurs at the highest NMR frequency. Other EMR frequency bands give NMR positions in proportion to the ratio of the band frequency, hence Q-band ENDOR will be in the range up to 3.7 times the values in the table, putting  $^1\text{H}$  at 53MHz.



Por ejemplo, diphenylanthracene (DPA) de iones negativos. Todas las líneas de este espectro se corresponden con  $A/h$  son  $0.6\text{MHz} \sim 4\text{ MHz}$  y  $7\text{ MHz}$ .

intenta

Experimento ENDOR determina las transiciones de RMN mucho mejor que un experimento de RMN ordinaria a causa de mucho mayor sensibilidad de Endor, debido a:

EPR cuántica  $\gg$  RMN cuántica (las diferencias de población más alto)

2. DDE / dt es alta en las frecuencias de MW.

3. Efecto de la estática de campo de campo de electrones + ayuda a modificar la intensidad de la línea de EPR en Endor (Aumenta)

**ENDOR es EPR  
detectando NMR**

intenta

## Dinámica de ENDOR

Reordenamiento de las poblaciones de alto nivel de equilibrio térmico

$$(I = g\beta B / kT)$$

- (i) Población de Boltzmann sobre la aplicación de B.
- (ii) Al bombear MW de potencia en la parte superior de la línea de EPR;
- (iii) En cuanto a la potencia de la bomba de RF;
- (iv) El rastreo a cabo la respuesta ENDOR en un reg



# ELDOR

- En un experimento ENDOR se observa un cambio en la intensidad de una señal de ESR parcialmente saturado cuando uno establece una conexión con un nivel de energía que pertenece a una transición hiperfina diferente. Un experimento muy diferente - denomina electrón-electrón resonancia doble (ELDOR) - es la observación de la reducción en la intensidad de la transición hiperfina una cuando una transición hiperfina segundo está simultáneamente siendo saturada.

- Simultánea de electrones de resonancia de spin en un campo magnético para dos transiciones Diferentes requieres irradiación a dos frecuencias de microondas. Es decir, una cavidad requieres bimodal sintonizable a dos frecuencias separadas por un múltiplo de acoplamiento hiperfino. La más simple caso en principio es el de un solo núcleo de espín  $1/2$ . Aunque las dos transiciones tienen ningún nivel en común, pueden ser acoplados por dos mecanismos:

# Mecanismos ELDOR

1. Relajación rápida nuclear que puede ser inducida por el acoplamiento dipolar de electrones y los núcleos. El volteo de un spin del electrón en condiciones apropiadas provocar un giro simultanea de un giro junto nuclear. este mecanismo es predominante a baja temperatura y baja concentración.

2.En las altas concentraciones o altas temperaturas, cambio de giro tiende a igualar las poblaciones de todos los niveles de spin.

Esta técnica se ha utilizado principalmente para estudiar **mecanismos de relajación**. Se ha sugerido que (como una alternativa a las mediciones de Endor) una podría ser capaz de discriminar entre desdoblamientos nitrógeno casi idénticos protonandos porque el acoplamiento dipolar electrón-nuclear de nitrógeno es mayor que la de hidrógeno. Mediciones muy precisas de las constantes de acoplamiento de DPPH han sido realizados por la técnica de ELDOR.