

Gunnar Jeschke

MPI für Polymerforschung Mainz, Postfach 3148, D-55021 Mainz

e-mail: jeschke@scientist.com

Einführung in die ESR-Spektroskopie

Skript

zur Vorlesung von H.W. Spiß

an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

im Sommersemester 1998

gehalten von

Gunnar Jeschke

Vorbemerkungen

*Dich im Unendlichen zu finden,
Mußt unterscheiden und dann verbinden.*

Goethe

Obwohl die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie verglichen mit der Kernmagnetresonanz- (NMR-)Spektroskopie als ein kleines Gebiet gelten kann, ist es längst nicht mehr möglich, in einer einsemestrigen Vorlesung alle wichtigen Konzepte und Meßtechniken im Detail zu erläutern. Zwar existieren einige gute Lehrbücher (siehe Allgemeine Literatur), doch sind diese bereits vor mindestens zwei Jahrzehnten konzipiert worden und können daher in ihrem Gesamtaufbau den neuesten Stand des Gebiets nur unvollständig widerspiegeln. Ich habe mich deshalb entschlossen, in der Vorlesung eine Auswahl grundlegender Konzepte soweit einzuführen, daß sie ein Gesamtbild der Leistungsfähigkeit der heutigen ESR-Spektroskopie als analytische Methode ergeben. Der Blickwinkel ist dabei vorzugsweise derjenige des Chemikers- welche Informationen kann ich über ein stoffliches System mit der ESR-Spektroskopie erhalten und wie stelle ich das am besten an?

Dieses Herangehen wird natürlich einige Fragen offen lassen, sei es zu den physikalischen Grundlagen bestimmter Effekte oder Meßtechniken, zur Anwendung auf spezielle Fragestellungen oder zu den Feinheiten der Spektrenanalyse. Das vorliegende Skript ist dazu gedacht, diese Lücken so weit wie möglich zu schließen, indem es einige Fragen detaillierter erläutert als im Rahmen der Vorlesung möglich und vor allem, indem es auf Literatur verweist, die mir für die Vertiefung geeignet erscheint. Das Skript soll dabei nicht nur einem allgemeingebildeten Chemiker einen Überblick über die ESR-Spektroskopie geben, sondern dem tiefer Interessierten einen Einstieg in eine Spezialisierung

auf dieses Gebiet erleichtern. Deshalb sind die Literaturstellen zu den einzelnen Kapiteln in grundlegende und weiterführende Literatur aufgeteilt und es sind Textpassagen in Kleindruck eingefügt, die einzelne Probleme genauer diskutieren als es für einen reinen Einführungskurs nötig erschiene. Ich hoffe, daß dieses Skript eine nützliche Ergänzung zur Vorlesung ist und darüber hinaus auch später zum Nachschlagen dienen kann. Für Hinweise auf Fehler, Ungenauigkeiten und Auslassungen wäre ich dankbar.

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen der ESR-Spektroskopie.....	11
1.1 Der Elektronenspin	11
1.2 Einordnung der ESR-Spektroskopie	15
1.3 Die wichtigsten Klassen von Proben	16
2. ESR-Parameter	23
2.1 Allgemeine Bemerkungen	23
2.2 Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld	24
2.3 Wechselwirkung mit weiteren Elektronenspins	29
2.3.1 Dipol-Dipol-Kopplung	29
2.3.2 Austausch-Wechselwirkung	32
2.3.3 Gruppenspins $S > 1/2$ und die Feinaufspaltung	34
2.4 Wechselwirkungen mit Kernspins	36
2.4.1 Dipolarer Anteil der Hyperfeinwechselwirkung	36
2.4.2 Fermi-Kontaktanteil der Hyperfeinwechselwirkung	37
2.4.3 Kern-Zeeman-Wechselwirkung	38
2.4.4 Kern-Quadrupol-Wechselwirkung	39
2.4.5 Kopplungen zwischen Kernspins	39
2.4.6 Der ESR-Hamilton-Operator	41
2.5 Frequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten	41
2.5.1 Spektren ohne Zustandsmischung	42
2.5.2 Spektren mit Zustandsmischung	45
2.5.3 Besetzung von Zuständen und Dichtematrix	52
2.5.4 Spindynamik und Bewegungsgleichung	57
3. Relaxation und Dynamik	61
3.1 Ursachen der Relaxation	61
3.2 Die Bloch-Gleichungen	64
3.3 Kreuzrelaxation und Bewegungsgleichung	67

3.4 Relaxation in Lösungen und Gasen	68
3.4.1 Allgemeine Betrachtungen	68
3.4.2 Relaxationsmechanismen	72
3.5 Relaxation im Festkörper	74
3.5.1 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung	74
3.5.2 Relaxationsmechanismen	76
3.6 Zugänge zur Dynamik	78
3.6.1 Magnetresonanz und Bewegung	78
3.6.2 Sättigungstransfer-ESR	82
4. Grundlagen der CW-ESR	85
4.1 Ein einfaches CW-ESR-Spektrometer	85
4.2 Grundbegriffe der Hochfrequenztechnik	89
4.3 Praxis der CW-ESR-Spektroskopie	93
4.3.1 Berechnung des ESR-Signals	93
4.3.2 Durchführung der Messung	96
4.3.3 Spezielle Methoden der CW-ESR	99
5. Doppelresonanz-Methoden: ENDOR und ELDOR	101
5.1 ENDOR-Spektroskopie	101
5.1.1 Warum Doppelresonanz?	101
5.1.2 Prinzip des CW-ENDOR-Experiments	103
5.1.3 ENDOR-Frequenzen	107
5.1.4 Orientierungsselektion	109
5.1.5 Beobachtung entfernter Kerne	112
5.1.6 TRIPLE-Spektroskopie (Dreifachresonanz)	113
5.1.7 ENDOR-induzierte ESR	114
5.2 ELDOR-Spektroskopie	115
6. Grundlagen der Puls-ESR.....	117
6.1 Puls-ESR: Warum und wie?	117
6.1.1 Manipulation von Spinsystemen	117
6.1.2 Ein einfaches Puls-ESR-Spektrometer	118
6.2 FT-ESR in Lösung	122
6.3 Grundlegende Echo-Experimente	128
6.3.1 Hahn-Echo	128
6.3.2 Stimuliertes Echo	132
6.4 Relaxationsmessungen	137
6.4.1 Phasengedächtniszeit	137
6.4.2 T ₁	139
6.5 Kernfrequenzen durch ESEEM-Spektroskopie	142
6.5.1 Zwei-Puls-ESEEM	142
6.5.2 Drei-Puls-ESEEM	146
6.5.3 Das HYSCORE-Experiment	148
6.6 Puls-ENDOR	152
6.6.1 Davies-ENDOR	152
6.6.2 Mims-ENDOR	154

6.6.3 Puls-TRIPLE	156
6.6.4 Kernspin-Relaxationsmessungen	158
6.7 Puls-ELDOR	159
6.7.1 Implizite Puls-ELDOR-Experimente	159
6.7.2 Explizite Puls-ELDOR-Experimente	161
6.8 Moderne Konzepte	163
7. Multifrequenz-ESR.....	165
7.1 Allgemeine Überlegungen	165
7.1.1 Empfindlichkeit	165
7.1.2 Auflösung	166
7.1.3 Spektrenvereinfachung	167
7.1.4 Ausnutzung von Zustandsmischungen	168
7.1.5 Zugänglichkeit von ESR-Übergängen	168
7.1.6 Relaxation und Dynamik	168
7.1.7 Zusammenfassung	169
7.2 Hochfeld-ESR	169
7.2.1 Technische Aspekte	169
7.2.2 Anwendungsaspekte	170
7.3 Nullfeld-ESR	171
7.3.1 Grundlagen	171
7.3.2 Technische Aspekte	173
7.3.3 Anwendungsaspekte	173
7.4 Multifrequenz-ESR	174
7.4.1 Allgemeines	174
7.4.2 Zugang zur Kern-Quadrupol-Wechselwirkung	174
8. ESR-Bildgebung.....	177
8.1 Grundlagen der Magnetresonanz-Bildgebung	177
8.1.1 Das Problem der Ortsauflösung	177
8.1.2 Räumliche Auflösung und Empfindlichkeit	180
8.1.3 Komplikationen in der ESR-Bildgebung	183
8.2 Anwendungen	184
8.2.1 Materialwissenschaften	184
8.2.2 Biowissenschaften	184
8.2.3 Dynamische Bildgebung von Diffusionsvorgängen	186
9. Optisch detektierte ESR.....	187
9.1 Grundprinzipien der optisch detektierten ESR	187
9.1.1 ODMR von Triplettzuständen	187
9.1.2 ODMR von Festkörperdefekten	190
9.2 Einzelspin-Detektion	191
10. Spinkorrelierte Radikalpaare	195
10.1 Spinpolarisation durch chemische Reaktionen	195
10.1.1 Grundlagen	195
10.1.2 Magnetfeldeffekte auf chemische Reaktionen	196

10.2 CIDEP und CIDNP	200
10.2.1 CIDEP	200
10.2.2 CIDNP	205
10.3 ESR-Detektion über Reaktionsausbeuten	206
10.4 Transiente ESR	207
11. Nebengruppen-Metallionen	211
11.1 Allgemeine Betrachtungen	211
11.1.1 Elektronische Zustände und Spin-Bahn-Kopplung	211
11.1.2 Ionen im Kristall- oder Ligandenfeld	214
11.1.3 Kramers- und Nicht-Kramers-Systeme	216
11.1.4 Jahn-Teller-Effekt	216
11.2 Wichtige Systeme	217
11.2.1 Ti^{3+} (d^1)	217
11.2.2 VO^{2+} , V^{4+} (d^1)	219
11.2.3 Cr^{3+} (d^3)	219
11.2.4 Fe^{3+} (d^5)	219
11.2.5 Mn^{2+} (d^5)	220
11.2.6 Co^{2+} (d^7)	220
11.2.7 Ni^{3+} (d^7)	221
11.2.8 Cu^{2+} (d^9)	221
12. Organische Radikale.....	223
12.1 Interpretation von Hyperfein-Kopplungen	223
12.2 Interpretation von g-Werten	227
12.3 Wichtige Radikaltypen	229
12.3.1 π -Radikale	229
12.3.2 σ -Radikale	230
12.3.3 Organische Moleküle mit $S > 1/2$	231
13. Spin-Sonden, Spin-Marker und Spin-Fallen	233
13.1 ESR-Sonden-Techniken	233
13.1.1 Spin-Sonden	233
13.1.2 Spin-Marker	234
13.1.3 Spin-Fallen	235
13.2 Nitroxid-Sonden	236
13.2.1 Chemische Eigenschaften	236
13.2.2 ESR-Eigenschaften	237
13.2.3 Modifikation von Nitroxid-Sonden	239
13.3 Zugänge zu Struktur und Dynamik	239
13.3.1 Abstandsmessungen	239
13.3.2 Charakterisierung der Sonden- oder Markerdynamik	240

Allgemeine Literatur

ESR-Spektroskopie

allgemein

J. A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 1994.

N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, 1993.

W. Gordy, *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York, 1980.

physikalisch-theoretisch orientiert

S. Geschwind (ed.), *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum, 1972.

J.E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, 1978.

A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publ. 1970.

praktische Aspekte

C.P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, 2nd ed., Wiley, 1983.

C.P. Poole, H. A. Farach (Hrsg.), *Handbook of Electron Spin Resonance*, AIP Press, New York, 1994.

Grundlagen der Magnetresonanz

C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., Springer, Berlin, 1990.

A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford, 1983.

R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, 1987.

Quantenmechanik

H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1990.

J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Reading, 1994.

J.M. Feagin, *Methoden der Quantenmechanik mit Mathematica*, Springer, Berlin, 1994.

Grundlagen der ESR-Spektroskopie

1.1 Der Elektronenspin

Die ESR-Spektroskopie (auch EPR-Spektroskopie, siehe weiter unten) beruht auf Messungen am magnetischen Moment eines Elektrons, dem Elektronenspin. Bereits 1896 entdeckte Zeeman eine Aufspaltung von Linien in optischen Spektren durch Anlegen eines Magnetfelds. Während sich dieser normale Zeeman-Effekt später mit dem Bahndrehmoment der Elektronen erklären ließ, beobachtete man bald auch anomale Zeeman-Effekte mit komplizierteren Aufspaltungsmustern. 1920 wurde dann von Stern und Gerlach in einem grundlegenden Experiment der frühen Quantenmechanik gezeigt, daß das magnetische Moment des Elektrons im Magnetfeld nur diskrete Orientierungen einnehmen kann. Diese Ergebnisse und der anomale Zeeman-Effekt wurden von Goudsmit und Uhlenbeck 1925 dahingehend interpretiert, daß eine bis dahin unbekannte Quantenzahl des Elektrons, die Spinquantenzahl existieren müsse. Sie charakterisiert einen "Eigendrehimpuls" des Elektrons, seinen sogenannten Spin. Darunter sollte man sich aber nicht, wie von Uhlenbeck zunächst vorgeschlagen, eine Drehung des Elektrons um sich selbst vorstellen [1.1]. Vielmehr ist der Elektronenspin ein quantenmechanischer Drehimpuls für den es kein klassisches Analogon gibt.

Nun ist aber jeder Drehimpuls mit einem magnetischen Moment verknüpft, die jeweiligen Vektoren haben die gleiche Richtung und man kann schreiben

$$\vec{\mu}_{\text{spin}} = \gamma \vec{s} \tag{1.1}$$

wobei der Proportionalitätsfaktor γ als magnetogyrisches Verhältnis bezeichnet wird. Gleichung (1.1) beschreibt nur einen Teil des gesamten magnetischen Moments eines Elektrons, da ja neben dem Spin auch noch der Bahndrehimpuls existiert. Auf diesen Umstand werden wir in Kapitel 2 zurückkommen. Die Eigenwerte des Spinoperators $\hat{s}$ sind halbzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums $\hbar$, so daß man aus Bequemlichkeitsgründen mit dem Produkt $\gamma\hbar$ operiert. Dieses ist durch

$$\gamma\hbar = -g\mu_B \quad (1.2)$$

gegeben, wobei μ_B das Bohr'sche Magneton ist. Den sogenannten g -Wert des freien Elektrons kann man nun einerseits experimentell bestimmen (man erhält $g_e = 2,002\,319\,315$), andererseits folgt er auch aus einer Theorie der Elementarteilchen. Hier soll uns genügen, daß der "Korrekturfaktor" g einen relativistischen Effekt wiedergibt und das der Elektronenspin durch die Dirac'sche relativistisch-quantenmechanische Theorie des Elektrons befriedigend beschrieben wird.

Bringt man das Elektron nun in ein Magnetfeld, so führt sein magnetisches Moment zu einem von der Magnetquantenzahl m_S des Spins abhängigen Energieterm

$$E = m_S g_e \mu_B B_0 \quad (1.3)$$

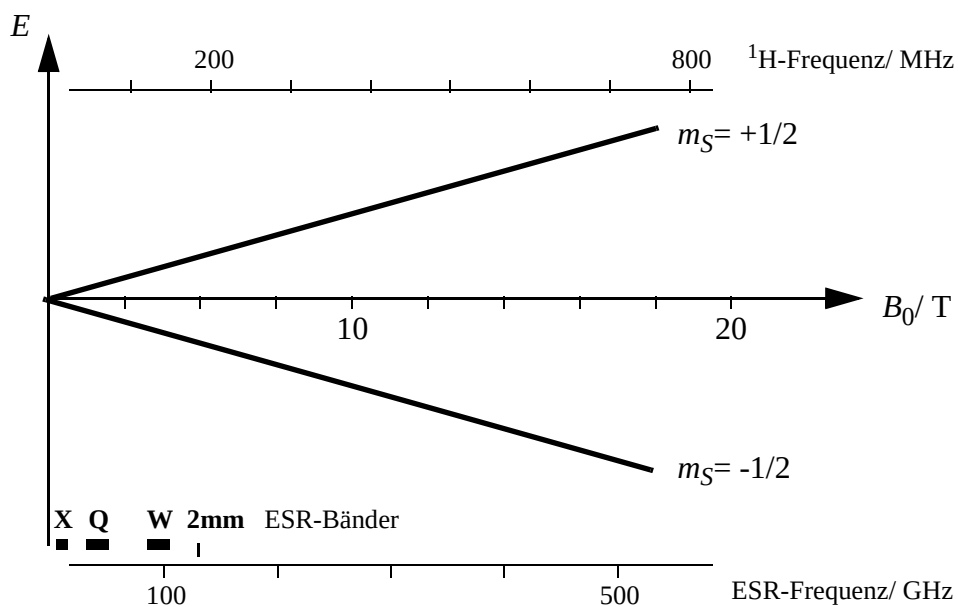


Abb. 1-1 Aufspaltung der Energieniveaus eines Elektronenspins im Magnetfeld und Vergleich von NMR- und ESR-Frequenzen.

In Abb. 1-1 ist der typische Bereich dieser Energien im Vergleich mit NMR-Frequenzen angegeben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Energien in der ESR-Spektroskopie häufig in Frequenz- oder Magnetfeldeinheiten angegeben werden, seltener in Wellenzahlen. Es gilt

$$1\text{ G} = 0,1\text{ mT} = 2,8\text{ MHz} = 9,34 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1} = 1,12 \times 10^{-3}\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} . \quad (1.4)$$

Diese Beziehung macht im Zusammenhang mit Abb. 1-1 auch deutlich, wie klein die Aufspaltung der Energieniveaus im Vergleich zu chemisch relevanten Energien ist. Wie die NMR-Spektroskopie, arbeitet also auch die ESR-Spektroskopie mit einer Sonde, die strukturelle und dynamische Gegebenheiten von Substanzen erfassen kann, ohne daß die Messung selbst merklichen Einfluß auf diese Gegebenheiten hat.

Diese Messung erfolgt nun dadurch, daß man ein elektromagnetisches Wechselfeld kontinuierlich oder gepulst auf die Probe einstrahlt. Wenn die Energie des Feldes der Energiedifferenz zweier Zustände mit $\Delta m_S = 1$ (Auswahlregel) entspricht, kommt es zu einer Resonanzabsorption von Energie aus dem Feld, die mit einer geeigneten Meßanordnung (siehe Kapitel 4 und 6) beobachtet werden kann. Die erste derartige Beobachtung wurde 1944 von Zavoisky an $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Aus historischen Gründen arbeitet man heute am häufigsten bei Frequenzen von etwa 9-10 GHz (X-Band, 3 cm Wellenlänge), weil preiswerte und zuverlässige Komponenten durch die Entwicklung der Radartechnik im zweiten Weltkrieg in diesem Bereich zuerst zur Verfügung standen. Inzwischen wird die Technologie mit 3mm- und 2mm-Wellen ebenfalls beherrscht und es ist zu erwarten, daß sich diese sogenannte Hochfeld-ESR-Spektroskopie (siehe Kapitel 7) in den nächsten Jahren verstärkt durchsetzen wird.

Die Eignung dieses Meßverfahrens als spektroskopische Methode resultiert nun daraus, daß die Resonanzfrequenz von der Umgebung des Elektronenspins abhängt. So kommt es zu einer merklichen Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehmoment, die zu Abweichungen des g -Werts von demjenigen des freien Elektrons führt. Ferner wechselwirkt das magnetische Moment des beobachteten Elektronenspins mit anderen magnetischen Momenten in der Probe, die zu anderen Elektronenspins aber auch zu Kernspins gehören können. Diese beiden Effekte werden im Kapitel 2 näher erläutert. Schließlich

kann ein angeregter Elektronenspin seine Energie an das Atomgerüst (Gitter) abgeben, dieser Prozeß wird als Relaxation bezeichnet. Durch genauere Betrachtung der zugrundeliegenden Prozesse kann man auch aus Relaxationsdaten Information über Struktur und Dynamik gewinnen, darauf wird in Kapitel 3 eingegangen.

Magnetische Suszeptibilität

Der Elektronenspin hängt eng mit einer weiteren wichtigen Eigenschaft der Materie zusammen, der sogenannten magnetischen Suszeptibilität. Legt man ein nominelles äußeres Magnetfeld H_0 an, so baut sich in einer Substanz eine magnetische Induktion B_0 auf. Im Vakuum gilt $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$, wobei μ_0 die Induktionskonstante ist. Bringt man eine Substanz in das Feld, so wird die magnetische Induktion in dieser Substanz durch die Gleichung

$$\vec{B} = (1 + \chi_m) \mu_0 \vec{H} \quad (1.5)$$

beschrieben, in der man χ_m als magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Man unterscheidet dabei diamagnetische ($\chi_m < 0$) und paramagnetische ($\chi_m > 0$) Substanzen. Ein diamagnetischer Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität ist (nahezu) generell vorhanden, er resultiert aus den magnetischen Momenten der Kerne, den Kernspins. Diamagnetika werden (schwach) aus einem inhomogenen Magnetfeld herausgedrängt. Wenn sich die Elektronenspins nicht durch Spinpaarung gegenseitig aufheben, so ist eine Substanz paramagnetisch. Nur in diesem Fall ist auch ein ESR-Signal zu beobachten. Paramagnetische Substanzen werden in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen. Die paramagnetische Suszeptibilität ist allgemein deutlich größer als die diamagnetische, sie hängt zumeist invers von der Temperatur ab (Gesetz von Curie). Falls die Elektronenspins stark miteinander koppeln, kann es zum Aufbau sogenannter ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Ordnung kommen, im ersten Fall tendieren die Spins dazu, sich auch in Abwesenheit eines Feldes parallel zueinander auszurichten, im zweiten Fall antiparallel. In Ferromagneten und Antiferromagneten können Magnetresonanzphänomene auch in Abwesenheit eines äußeren Feldes beobachtet werden, man spricht dann von ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Resonanz.

Die magnetische Suszeptibilität ist für eine genauere Beschreibung der Magnetresonanzspektroskopie aus zwei Gründen von Bedeutung. Zum einen greifen klassische Beschreibungen des Meßprozesses auf das makroskopische magnetische Moment der Probe und damit auf ihre magnetische Suszeptibilität zurück. Zum anderen sehen wir an Gleichung (1.3), daß die Aufspaltungsenergie von der magnetischen Induktion abhängt. Im gleichen Feld kann die gleiche Spezies also verschiedene Resonanzfrequenzen aufweisen, sofern sie sich in Umgebungen mit unterschiedlicher magnetischer Suszeptibilität befindet. Dadurch kann die Resonanzfrequenz auch etwas von der Probengeometrie abhängen. Der Vergleich von Resonanzfrequenzen mit theoretischen Werten kann daher eine Suszeptibilitätskorrektur erfordern. Diese Phänomene sind in der ferromagnetischen Resonanz von herausragender Bedeutung. Da hier Suszepti-

bilitätseffekte ausgesprochen groß sind, können sinnvolle Ergebnisse überhaupt nur für genau definierte Probengeometrien erhalten werden. Zuletzt sei nicht verschwiegen, daß Suszeptibilitätsmessungen mit der ESR-Spektroskopie konkurrieren wenn es darum geht, die Anzahl (bzw. Dichte) von Elektronenspins in einer Probe zu bestimmen.

1.2 Einordnung der ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie ist eine physikalische Meßmethode, die Zugang zu Aspekten der Struktur, Molekül- und Gitterdynamik sowie Reaktionsdynamik von stofflichen Systemen bietet. Innerhalb der spektroskopischen Methoden ist sie im Bereich niedriger Energien (zusammen mit der NMR-Spektroskopie, NQR-Spektroskopie, dielektrischen Spektroskopie und Mikrowellenspektroskopie) angesiedelt. Beim Vergleich *verschiedener* spektroskopischer Methoden kann man als Faustregel angeben: Je höher die Energien, desto besser die Empfindlichkeit, desto schlechter die strukturelle Auflösung und desto besser die Zeitauflösung.¹ Die ESR-Spektroskopie kann mit einer Nachweisgrenze von etwa $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (bezogen auf paramagnetische Zentren) durchaus noch als empfindliche analytische Methode gelten- im Gegensatz etwa zur NMR-Spektroskopie. Die strukturelle Auflösung läßt sich nur schwer quantifizieren, man kann aber sagen, daß die NMR-Spektroskopie im Allgemeinen ein detaillierteres Bild über die Struktur einer Spezies geben kann als die ESR-Spektroskopie, während Methoden wie die IR-Spektroskopie oder die Massenspektrometrie weniger genaue Information liefern. Die Zeitauflösung der ESR-Spektroskopie liegt typischerweise im Bereich von 10-100 ns, damit sind diffusionskontrollierte Vorgänge prinzipiell zugänglich. Schnelle Elektronentransferreaktionen und Bindungsbruch in angeregten Zuständen sind dagegen im Allgemeinen schneller und können nur indirekt (über ihre Folgen) beobachtet werden. Ein wichtiges Charakteristikum einer spektroskopischen Methode ist auch die absolute Nachweisgrenze, da häufig Proben nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehen. ESR-Spektroskopie bei konventionellen Feldern erfordert Probenmengen in der Größenordnung von 100 mg (Feststoffe) oder von etwa 100 µl einer Lösung. Hier sind die Vorteile

1. Innerhalb einer Spektroskopie kann man durchaus gleichzeitig strukturelle Auflösung und Empfindlichkeit steigern, z.B. durch Erhöhung des Magnetfeldes in Magnetresonanzmethoden. Der Kompromiß zwischen Auflösung und Empfindlichkeit ist aber in der Methodenentwicklung in der Spektroskopie immer ein zentraler Punkt.

der Hochfeld-ESR-Spektroskopie dramatisch- die nötige Probenmenge skaliert etwa mit ν^{-3} , wobei ν die Resonanzfrequenz ist. Bei W-Band-Frequenzen (95 GHz, 3 mm Wellenlänge) gelangt man damit z.B. in den Bereich, in dem bereits Proteineinkristalle untersucht werden können. Eine noch drastischere Steigerung der Empfindlichkeit kann für bestimmte Probenklassen erreicht werden, wenn man die ESR indirekt über einen optischen Übergang detektiert (siehe Kapitel 9). Mit diesem Verfahren ist kürzlich erstmals die Detektion eines einzelnen Elektronenspins gelungen [1.4].

Ein anderer Aspekt der Klassifizierung der ESR-Spektroskopie ergibt sich daraus, daß die Messung im Allgemeinen auf einen elektronischen (und vibratorischen) Zustand der Spezies beschränkt ist. Dieser Umstand erleichtert die theoretische Beschreibung ganz erheblich. Schließlich erlauben die kleinen Energiebeiträge und ihre Magnetfeldabhängigkeit eine nahezu willkürliche Manipulation des effektiven Hamiltonoperators des Systems, z.B. durch zeitliche Änderung des Magnetfelds oder der Orientierung der Probe in Bezug auf das Magnetfeld. Dadurch können Energiebeiträge bzw. Wechselwirkungen voneinander separiert werden, was zu erheblichen Vereinfachungen der Spektren führt und wiederum die Interpretation erleichtert. Diese Eigenschaft hat die ESR-Spektroskopie mit anderen Magnetresonanzspektroskopien gemeinsam, häufig ist dadurch eine eindeutige und modellfreie Interpretation von Spektren möglich. Außerdem erlaubt die Möglichkeit der präzisen Manipulation des Systems erstaunliche Einblicke in die Quantenmechanik selbst, ein Aspekt den wir im Kapitel 2 kurz andeuten werden.

1.3 Die wichtigsten Klassen von Proben

Wie weiter oben bereits angedeutet, führt die Paarbildung von Elektronen zu einer gegenseitigen Aufhebung ihrer Spins. Da Elektronenpaarbildung ein wesentliches Charakteristikum der chemischen Bindung ist, weisen stabile chemische Verbindungen nur selten einen verbleibenden Elektronenspin auf. Von dieser Regel gibt es allerdings einige wichtige Ausnahmen

- Sauerstoff, dessen Grundzustand ein Triplettzustand mit der Spinquantenzahl $S=1$ ist
- die Stickoxide NO und NO₂, die eine ungerade Elektronenzahl aufweisen
- Nebengruppenmetallionen mit ungerader, teilweise aber auch mit gerader Elek-

tronenzahl (siehe unten)

- Systeme mit Leitungselektronen, z.B. Metalle
- Moleküle, bei denen eine sterische Hinderung eine Bindungsbildung unmöglich macht, obwohl ein ungepaartes Elektron vorliegt (sogenannte stabile freie Radikale)

In Bezug auf Ionen mit gerader Elektronenanzahl aber nicht abgeschlossenen Schalen ist zu bemerken, daß gemäß der Hund'schen Regel der Grundzustand derjenige mit der *maximalen* Spinquantenzahl S ist. Diese ist dann ganzzahlig und solche sogenannten Nicht-Kramers-Systeme bilden eine spezielle Klasse von ESR-Proben, auf die wir in Kapitel 12 kurz eingehen werden. Die Messung des ESR-Signals von Leitungselektronen wirft Probleme auf, da diese Proben elektromagnetische Strahlung nur bis zu einer bestimmten (frequenzabhängigen) Tiefe eindringen lassen. Diese Eindringtiefe (engl. *skin depth*) beträgt in Metallen bei konventionellen Feldern nur etwa $1\text{ }\mu\text{m}$, so daß für massive Metallproben das Signal nicht nachweisbar ist. Sobald die Oberfläche jedoch groß genug wird weil z.B. die Teilchen selbst nur noch Dimensionen im Mikrometer- oder Nanometerbereich haben, wird ein ESR-Signal beobachtet. Sauerstoff kann wegen einer extrem kurzen Relaxationszeit der Elektronenspins unter normalen Bedingungen nicht direkt mit ESR beobachtet werden, beeinflußt aber zum Teil erheblich die Linienbreite anderer ESR-Signale (siehe auch Kapitel 3). Dieser Effekt läßt sich quantifizieren und zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen benutzen. Diese sogenannte ESR-Oxymetrie ist vor allem für medizinische Anwendungen von Interesse, sie kann mit ortsauflösenden Meßtechniken (siehe Kapitel 8) verbunden werden. Stickoxide sind in großen Mengen toxisch und NO ist in geringen Konzentrationen ein Botenstoff des Nervensystems. Auch diese Spezies sind also für biologische Problemstellungen von Interesse, außerdem ist der katalytische Abbau von Stickoxiden unter Umweltaspekten bedeutsam.

Stabile freie Radikale sind recht selten, die wichtigste Klasse solcher Verbindungen bilden sterisch gehinderte Nitroxide. Ihre Bedeutung besteht vor allem darin, daß man sie als Sonden in andere Systeme einbringen kann, entweder durch Beimischen (engl. *spin probe*) oder durch chemisches Anbinden (engl. *spin label*). Solche Techniken sind zunächst für biologische bzw. biochemische Fragestellungen entwickelt worden, insbesondere zur Untersuchung von Proteinmembranen. Inzwischen finden sie auch material-

wissenschaftliche Anwendung, so können strukturelle und dynamische Aspekte von Polymeren durch zum Teil recht einfache Messungen an *spin probes* und *spin labels* erfaßt werden. Wir werden in Kapitel 13 darauf eingehen.

Die oben angegebene Liste zeigt bereits, daß der überwiegende Teil der uns umgebenden Substanzen *kein* ESR-Signal aufweist. Vom analytischen Aspekt aus gesehen ist das nicht nur ein Nachteil, so kann zum Beispiel die Anzahl paramagnetischer Spezies auch in sehr komplexen Systemen sehr klein sein, so daß ESR-Spektren im Gegensatz zu denjenigen unspezifischerer Methoden interpretierbar bleiben. Ferner folgt aus der Beobachtung, daß chemische Stabilität mit Elektronenpaarbildung und ESR-Spektroskopie mit ungepaarten Elektronen verbunden ist, ein wichtiger weiterer Aspekt: ESR-Spektroskopie ist besonders zur Untersuchung reaktiver Spezies geeignet. Ein Beispiel sind bereits die (relativ) stabilen Nebengruppenmetallionen, viele von ihnen weisen katalytische Wirkung auf und wechseln leicht ihre Oxidationsstufe. Sie sind daher auch in biologischen Systemen häufig dort anzutreffen, wo Reaktionen durchgeführt werden müssen, nämlich in Enzymen (Metalloproteinen). Außerdem kommt es im Verlauf von thermischen und photochemischen Reaktionen oft zur Bildung freier Radikale¹ die in einigen Fällen direkt mittels ESR-Spektroskopie beobachtet werden können (z.B. wenn die Reaktion langsam oder die Gleichgewichtskonzentration hoch genug ist), in anderen Fällen unter Bildung stabiler freier Radikale abgefangen werden können. Auf diese sogenannte *spin-trapping*-Technik werden wir in Kapitel 12 kurz eingehen. Ein Beispiel für direkte Beobachtbarkeit bilden radikalische Polymerisationen.

In festen Matrizen können auch an sich instabile freie Radikale eine erhebliche Lebensdauer aufweisen, weil kein geeigneter Reaktionspartner in der Umgebung vorhanden ist und Diffusionsprozesse vernachlässigt werden können. Solche freien Radikale bilden sich z.B. durch hochenergetische Strahlung in organischen Substanzen. Bereits UV-Strahlung wird in vielen Fällen absorbiert und führt zum Bindungsbruch. Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen, γ -Strahlen und Neutronenstrahlen weisen sogar Energien auf, die typische Bindungsenergien um ein Vielfaches übersteigen. Insofern Moleküle oder Festkörperlücken diese Energie aufnehmen werden Reaktionen induziert.

1. Erinnern Sie sich an die SSS-Regel: Sonnenlicht-Siedehitze-Seitenkette für die Halogenierung der Seitenketten von Aromaten- das ist ein radikalischer Prozeß.

Häufig bilden sich dabei hochreaktive primäre Radikale, die sich entsprechend der Gegebenheiten im Festkörper durch Reaktion mit Nachbargruppen oder Molekülen zu sekundären Radikalen stabilisieren können. Diese Prozesse sind aus biomedizinischem Aspekt von Interesse, da wir hochenergetischer Strahlung zumindest in kleinen Dosen täglich ausgesetzt sind und freie Radikale im Organismus krebserregend und erbgutschädigend wirken. Außerdem erlauben diese Prozesse die Bestimmung der Strahlungsdosis, der ein Organismus oder Gegenstand ausgesetzt war. In der ESR-Dosimetrie werden z.B. festes Alanin aber auch körpereigene Substanzen wie Zähne oder Knochen als "Meßsonden" verwendet. Auch aus materialwissenschaftlichem Aspekt sind strahlungsschemische Prozesse von Interesse, einmal weil bestimmte Technologien strahlungsresistente Materialien erfordern, zum anderen weil zum Beispiel die Bildung von Defekten durch kosmische Strahlung in Halbleitern zu einer unteren Grenze für die Miniaturisierung von Bauteilen führt.

Table 1-1 Einige Beispiele für Anwendungen der ESR-Spektroskopie

Anwendungsgebiet	Untersuchte Spezies	Beispiel
Enzymstruktur und -funktion	Nebengruppenmetallionen in Metalloproteinen	Herz-Cytochrom c [1.5]
Biologische Membranen	stabile Nitroxid-Radikale	DPPC-Doppelschichten [1.6]
Photosyntheseforschung	Intermediäre Radikationen	Akzeptorzustand [1.7]
<i>In vivo</i> Oxymetrie	stabile Nitroxid-Radikale	Sauerstoffverbrauch des Herzes [1.8]
Photochemie	Tripletzustände	Benzophenon [1.9]
Katalysatorforschung	Rh	Rh/Al ₂ O ₃ -Katalysator [1.10]
Strahlenchemie	Metastabile Radikale	DNA [1.11]
Halbleitertechnik	Kristallfehlstellen	GaAs [1.12]
Polymerforschung	Photopolymerisation	PMMA [1.13]
Datierung in der Geologie	E' ₁ -Zentrum in SiO ₂	Erdbebendatierung [1.14]

Im Zusammenhang mit strahlungsinduzierten Radikalen bzw. Kristalldefekten steht auch die ESR-Datierung. Hier nutzt man den Umstand, daß einerseits kosmische Höhenstrahlung paramagnetische Zentren erzeugen kann und daß andererseits Vorgänge existieren, die einen Zeitnullpunkt definieren (Bildung eines Gesteins aus einer Schmelze,

starke mechanische Beanspruchung bei einem Erdbeben, Erwärmung über den Stabilitätspunkt der Defekte hinaus, Tod eines Organismus).

Paramagnetische Kristalldefekte z.B. in Halbleitern können auch durch Verunreinigung bzw. gezielte Verunreinigung (Dotierung) entstehen oder durch Fehler beim Aufbau des Kristalls. Solche Defekte sind häufig von Interesse, weil sie die Eigenschaften der Materialien in starker Weise beeinflussen. Eine besonders hohe Defektkonzentration findet man häufig auf Oberflächen, sie können dort katalytische Wirkung bei Oberflächenreaktionen aufweisen.

Mittels zeitaufgelöster ESR (siehe Kapitel 10) ist es auch möglich strahlungsinduzierte Reaktionen zu untersuchen, die nicht auf der Stufe paramagnetischer Spezies stehenbleiben. Diese Messungen werden häufig dadurch erleichtert, daß die Spezies bezüglich ihrer Spinpolarisation (Verteilung der Orientierung der magnetischen Momente im Magnetfeld) in einem Nichtgleichgewichtszustand entstehen. Dies führt zu einer erheblichen Empfindlichkeitssteigerung. Eine besonders faszinierende Anwendung der ESR in dieser Hinsicht stellen Untersuchungen an photosynthetischen Reaktionszentren dar. Auf diesem Gebiet hat die ESR-Spektroskopie bereits erheblich zum Verständnis der Struktur der Zentren und der Elektronentransferprozesse in der Lichtreaktion beigetragen.

Schließlich können Radikationen organischer Moleküle durch Oxidation oder Reduktion (elektrochemisch oder in festen Matrizen) erzeugt und mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden. Dadurch kann man ein detailliertes Bild über die Elektronenverteilung im niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) und höchsten besetzten Orbital (HOMO) erhalten und hat so eine Möglichkeit, die theoretische Beschreibung der Elektronenverteilung zu überprüfen. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 12 näher eingegangen.

ESR-Messungen können prinzipiell an festen, flüssigen und gasförmigen Proben vorgenommen werden. Dabei können die ESR-Signale nahezu aller paramagnetischen Spezies unter geeigneten Bedingungen (z.B. bei hinreichend tiefer Temperatur) im Festkörper beobachtet werden, während für Spezies mit sehr großen anisotropen Wechselwirkungen (siehe Kapitel 2) die Relaxation in Flüssigkeiten und Gasen so schnell sein

kann, daß eine Beobachtung der Übergänge unmöglich wird. In Gasen kommt es zu einer weiteren Komplikation- die Moleküle können frei rotieren, die Rotation ist ebenfalls quantisiert und die Energiedifferenzen zwischen Rotationszuständen sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen zwischen Elektronenspinzuständen in den üblicherweise benutzten Magnetfeldern. Rotationsübergänge können direkt durch elektromagnetische Wechselfelder induziert werden, wenn ein Molekül ein elektrisches Dipolmoment aufweist; darauf beruht die Mikrowellenspektroskopie. Selbst wenn man diese direkte Anregung durch eine geeignete experimentelle Anordnung ausschließt, kommt es immer noch zu einer Spin-Rotations-Kopplung, die die Spektren bereits für diatomare Moleküle erheblich verkompliziert (siehe Abb. 1-2). ESR-Messungen an größeren Molekülen sind nur in sehr wenigen Fällen ausgeführt worden und wir werden im Rahmen dieser Vorlesung nicht weiter auf gasförmige Proben eingehen, eine ausführliche Darstellung findet sich in Carringtons Buch [1.19].



Abb. 1-2 Simuliertes ESR-Spektrum von gasförmigem Sauerstoff bei 100 K, etwa 0,1 Torr (aus Weil/Bolton/Wertz [1.3]).

Literatur:

- [1.1] H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1990.
- [1.2] F.K. Kneubühl, *Repetitorium der Physik*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.

-
- [1.3] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [1.4] J. Köhler, J.A.J.M. Disselhorst, M.C.J.M. Donckers, E.J.J. Groenen, J. Schmidt und W.E. Moerner, *Nature (London)* **363**, 242 (1993).
- [1.5] I. Salmeen, G. Palmer, *J. Chem. Phys.* **48**, 2049 (1968).
- [1.6] C.F. Polnaszek, D. Marsh, I.C.P. Smith, *J. Magn. Reson.* **43**, 54 (1981).
- [1.7] G. Feher, *Photochem. Photobiol.* **14**, 373 (1971).
- [1.8] J.L. Zweier, P. Kuppusamy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **85**, 5703 (1988).
- [1.9] M. Shamoff, *J. Chem. Phys.* **51**, 1451 (1969).
- [1.10] H.F.J. Van't Blik, J.B.A.D. Van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3139 (1985).
- [1.11] A. Gräslund, A. Ehrenberg, G. Ström, *Biochem. Biophys. Acta* **254**, 172 (1971).
- [1.12] K. Krambrock, J.-M. Spaeth, C. Delerue, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **45**, 1481 (1992).
- [1.13] K. Kuwata, K. Nishikida, H. Kawazura, H. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 925 (1963).
- [1.14] S. Toyoda, H. Kohno, M. Ikeya, *Int. J. Rad. Appl.* **44**, 215 (1993).

Weiterführende Literatur:

- [1.15] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Reading, 1994.
- [1.16] A. Lindner, *Drehimpulse in der Quantenmechanik*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1984.
- [1.17] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie: Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [1.18] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 6. Aufl. 1983.
- [1.19] A. Carrington, *Microwave Spectroscopy of Free Radicals*, Academic Press, New York, 1974.

2.1 Allgemeine Bemerkungen

Im vorigen Kapitel hatten wir bemerkt, daß der Spin eine fundamental quantenmechanische Eigenschaft des Elektrons ist, die kein klassisches Analogon besitzt. Dennoch können wir zum Aufstellen des Hamilton-Operators das Korrespondenzprinzip benutzen, nachdem wir wissen, daß es den Spin gibt und er die Eigenschaften eines Drehmoments aufweist.¹ Es ist dann offensichtlich, daß wir die Wechselwirkungen mit einem äußeren Magnetfeld und mit anderen magnetischen Momenten in der Probe zu berücksichtigen haben. Diese Wechselwirkungen werden durch Parameter charakterisiert, deren Bestimmung und Interpretation das eigentliche Ziel von ESR-Messungen ist. Wir gehen im Folgenden nur auf die Wechselwirkungen von Spins ein und bauen einen Spin-Hamilton-Operator auf, der alle anderen Energiebeiträge vernachlässigt. Die Vernachlässigung wesentlich größerer Energiebeiträge ist dabei gut gerechtfertigt, denn ESR-Messungen beschränken sich (zumeist) auf einen elektronischen Zustand in dem diese Beiträge konstant bleiben. In der betrachteten Größenordnung gibt es ferner außer den nur in Gasen relevanten Rotationsenergien keine gequantelten Energiebeiträge, die wir berücksichtigen müssen. Die Spinwechselwirkungen sind deshalb recht gut von anderen Wechselwirkungen isoliert, was maßgeblich zum Erfolg der Magnetresonanzspektroskopie

1. Dabei sehen wir von einigen Feinheiten ab. Eine formilere und strengere Herleitung des Spin-Hamiltonians findet sich z.B. in Harrimans Buch [2.5], ist aber weniger anschaulich und liefert nach einigen zusätzlichen Überlegungen das gleiche Resultat.

beiträgt. Insofern diese Isolation nicht vollständig ist, führt sie zu Relaxationsphänomenen, die wir in Kapitel 3 betrachten werden.

2.2 Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld

In Gleichung (1.3) hatten wir bereits die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Spin eines *freien* Elektrons und dem Magnetfeld angegeben. Allgemein hängt der g -Wert von der Bindungssituation des Elektrons ab. Da das Kerngerüst und die Orbitale Vorzugsrichtungen in einem molekülbezogenen Koordinatensystem definieren, ist der g -Wert zudem richtungsabhängig. Man schreibt deshalb für die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

$$H_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} . \quad (2.1)$$

Hier und im Folgenden bezeichnen fette Formelzeichen Vektoren ($\mathbf{B}$, $\mathbf{S}$) und Tensoren bzw. Wechselwirkungsmatrizen ($\mathbf{g}$), ferner geben wir alle Energiebeiträge als Winkelfrequenzen an.

Anisotrope Wechselwirkungen

Viele Wechselwirkungen in der Physik allgemein und in der Magnetresonanz im Besonderen sind richtungsabhängig (anisotrop). Zur mathematischen Beschreibung physikalischer Größen verwendet man daher Skalare für isotrope Größen, Vektoren für Größen, die eine Richtung aufweisen und Tensoren für Wechselwirkungen zwischen vektoriellen Größen. Solche Beschreibungen haben den Vorteil, daß sie unabhängig von einem bestimmten Koordinatensystem (KS) ihre Gültigkeit behalten. Sie beinhalten bereits das Verhalten der Größen in Bezug auf eine Koordinatentransformation. Wenn man die Sachverhalte dann in einem konkreten KS ausdrücken möchte, muß man nur noch die allgemeinen Regeln für die Koordinatentransformation der Maßzahlen eines Tensors kennen. Für eine allgemeine Einführung konsultiere man Lehrbücher über Mathematik für Physiker, z.B. [2.6]. Hier interessiert uns zunächst der gewöhnliche dreidimensionale Raum. Vektoren haben dann drei Komponenten, Tensoren können als 3×3 -Matrizen geschrieben werden. Eine Komponente eines Tensors hat dann zwei Indizes, die sich auf die Achsenrichtungen eines KS beziehen, z.B. g_{zx} . Formulieren wir Gleichung (2.1) nun z.B. in einem KS, in dem das Magnetfeld in z-Richtung liegt ($\mathbf{B} = B_0 \cdot (0, 0, 1)$), so erhalten wir

$$H_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_{zz}S_z + g_{zx}S_x + g_{zy}S_y) . \quad (2.2)$$

Offenbar ist das effektive Feld für den Spin also nicht entlang der z-Richtung. Um diesen Effekt näher zu betrachten, nehmen wir einen symmetrischen g -Tensor an ($g_{yx}=g_{xy}$, $g_{zx}=g_{xz}$, $g_{zy}=g_{yz}$). Ein solcher Tensor läßt sich diagonalisieren, d.h. es gibt ein KS, in dem alle Außerdiagonalelemente Null werden. Dieses KS nennt man das Hauptachsensystem (engl. *principle axis system*, PAS), die Werte auf der Diagonalen sind die Hauptwerte (engl. *principle values*), sie seien hier g_{11} , g_{22} und g_{33} genannt. Zur Beschreibung symmetrischer Tensoren benutzt man gern auch den isotropen Mittelwert (hier g_{iso}), die Anisotropie (hier Δg) und die Asymmetrie η . Sie sind durch folgende Gleichungen gegeben

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(g_{11} + g_{22} + g_{33}) , \quad (2.3a)$$

$$\Delta g = g_{33} - g_{\text{iso}} , \quad (2.3b)$$

$$\eta = \frac{g_{22} - g_{11}}{\Delta g} , \quad (2.3c)$$

wobei man die Werte so ordnet, daß η die kleinstmögliche positive Zahl ist (es gilt dann immer $0 \leq \eta \leq 1$). Analoge Definitionen gelten für andere Tensoren.

Interessieren wir uns jetzt für das vom Spin gesehene Feld in einer beliebigen Raumrichtung, so können wir einfach die relative Lage von PAS und Magnetfeld dadurch beschreiben, daß wir den Magnetfeldvektor im PAS durch die Polarwinkel θ und ϕ ausdrücken: $\mathbf{B} = B_0 \cdot [\sin(\theta)\cos(\phi), \sin(\theta)\sin(\phi), \cos(\theta)]$. Wir erhalten in diesem KS

$$H_{\text{EZ}} = \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 (\sin(\theta)\cos(\phi)g_{11}S_x + \sin(\theta)\sin(\phi)g_{22}S_y + \cos(\theta)g_{33}S_z) , \quad (2.4)$$

woraus nun klar wird, unter welchen Bedingungen die Quantisierungsrichtung mit der Magnetfeldrichtung übereinstimmt: exakt für $g_{11}=g_{22}=g_{33}$ (isotroper g -Tensor) und in guter Näherung wenn $|g_{ii} - g_{\text{iso}}| \ll g_{\text{iso}}$. Letztere Bedingung ist für organische Radikale fast immer erfüllt. Aus Gleichung (2.4) erhalten wir nun einen effektiven g -Wert

$$g_{\text{eff}} = \left[\sin^2(\theta)\cos^2(\phi)g_{11}^2 + \sin^2(\theta)\sin^2(\phi)g_{22}^2 + \cos^2(\theta)g_{33}^2 \right]^{1/2} . \quad (2.5)$$

Diese Gleichung läßt eine geometrische Interpretation des Tensors durch ein Ellipsoid zu. Stellt man sich nämlich ein Ellipsoid mit den drei Achsen g_{11} , g_{22} und g_{33} in X-, Y-, und Z-Richtung vor, so ist g_{eff} gerade die Länge eines Vektors vom Ursprung zur Oberfläche mit den Polarwinkeln θ und ϕ (siehe auch Abb. 2-1).

Strenggenommen ist $\mathbf{g}$ allerdings kein Tensor in dem in der Physik üblichen Sinn, zumindest nicht grundsätzlich. Ein Tensor bezieht sich immer auf *ein* Koordinatensystem, während es in der Magnetresonanz durchaus üblich (und sehr praktisch!) ist, separate Koordinatensystemen für das Feld, den Elektronen-

enspin (bzw. effektiven Spin) und eventuell weitere Spins zu benutzen. Das verändert allerdings die Transformationseigenschaften von $\mathbf{g}$ [2.7], so daß man besser von einer Wechselwirkungsmatrix spricht [2.1]. Dieses Problem kann immer dann auftreten, wenn eine Wechselwirkung zwischen Größen betrachtet wird, die in verschiedene KS definiert sind, also auch für die Hyperfeinwechselwirkung und die Kopplung zwischen verschiedenen Elektronenspins, nicht aber für die Kernquadrupolwechselwirkung oder die Feinaufspaltung von Gruppenspins $S > 1/2$. Die Größe $\mathbf{g}\mathbf{g}^T$ (in der $\mathbf{g}^T$ die transponierte Wechselwirkungsmatrix ist) ist ein Tensor und wenn wir im Folgenden von den Hauptwerten und der Orientierung des g -Tensors spricht, bezieht wir uns auf diese Größe.

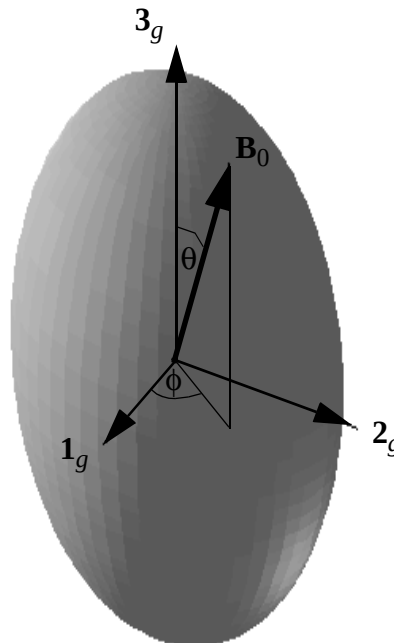


Abb. 2-1 Veranschaulichung eines Tensorellipsoids mit den Halbachsen $h\nu/(g_1\mu_B)$, $h\nu/(g_2\mu_B)$ und $h\nu/(g_3\mu_B)$ in Richtung der entsprechenden Hauptachsen des g -Tensors. Die Orientierung des Magnetfeldes im Hauptachsensystem ist durch die Polarwinkel $\theta=30^\circ$ und $\phi=60^\circ$ charakterisiert.

Im Fall einer auf der Zeitskala des Experiments schnellen molekularen Bewegung z.B. in Lösungen beobachtet man nur noch einen isotropen Mittelwert g_{iso} . Auch dieser

Mittelwert weicht jedoch im Allgemeinen etwas vom g -Wert des freien Elektrons ab. Wie schon in Kapitel 1 erwähnt ist die Ursache dafür die Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin orbit coupling*, SOC), d.h. eine kleine Beimischung von Bahndrehmoment zum Spin. Solche Mischungen verschiedener Wechselwirkung sind allgemein dann relevant, wenn Wechselwirkungen eine ähnliche Größenordnung haben oder wenn es nahezu entartete Zustände gibt. SOC-Effekte werden groß, wenn zwei Orbitale eine Energiedifferenz aufweisen, die nicht viel größer als die Elektron-Zeeman-Energie ist. Solch ein Fall tritt zum Beispiel für Hydroxyl-Radikale $\text{RO} \cdot$ auf, in denen ein p - und ein π -Orbital nahezu entartet sind. Für die meisten anderen organischen Radikale sind typische Abweichungen von g_e nur in der Größenordnung von einem Promille. Die Abweichungen sind in diesem Fall vollständig durch Beiträge angeregter Zustände verursacht. Die Auflösung der ESR-Spektroskopie reicht in Lösungen häufig aus, um auch solch kleine Differenzen zur Charakterisierung der Radikale zu nutzen (die Protonen-NMR lebt von Verschiebungen im ppm-Bereich). Im Festkörper beobachtet man größere Linienbreiten, so daß die Auflösung der g -Wert-Differenzen organischer Radikale meist die Arbeit im Hochfeld erfordert.

Spin-Bahn-Kopplung ist besonders für Elemente der 1. und 2. Periode sehr gering, für Nebengruppenmetallionen kann es durchaus zu erheblichen Abweichungen von g_e kommen. Diese sind dann meist auch mit einer noch wesentlich größeren Anisotropie des g -Werts verbunden. Als Beispiel ist in Abb. 2-2 ein schematisches ESR-Spektrum für low-spin Fe^{3+} ($S=1/2$) im Häm-Protein Cytochrom P450 gezeigt. In den noch schwereren Seltenerdmetallen kann die Spin-Bahn-Kopplung mit dem jj -Kopplungs-Ansatz beschrieben werden, d.h. man beobachtet Mischung innerhalb eines elektronischen Zustands. Streng genommen beobachtet man dann gar nicht mehr Elektronenspins, sondern effektive Spins, die einem Übergang zwischen Zuständen mit verschiedener Quantenzahl $j=l+s$ zuzuordnen sind. Das ist einer der Fälle, in denen es sicherlich angebrachter ist von elektronen-paramagnetischer Resonanz (EPR) statt ESR zu sprechen. Auf Seltenerdionen werden wir in dieser Vorlesung nicht weiter eingehen.

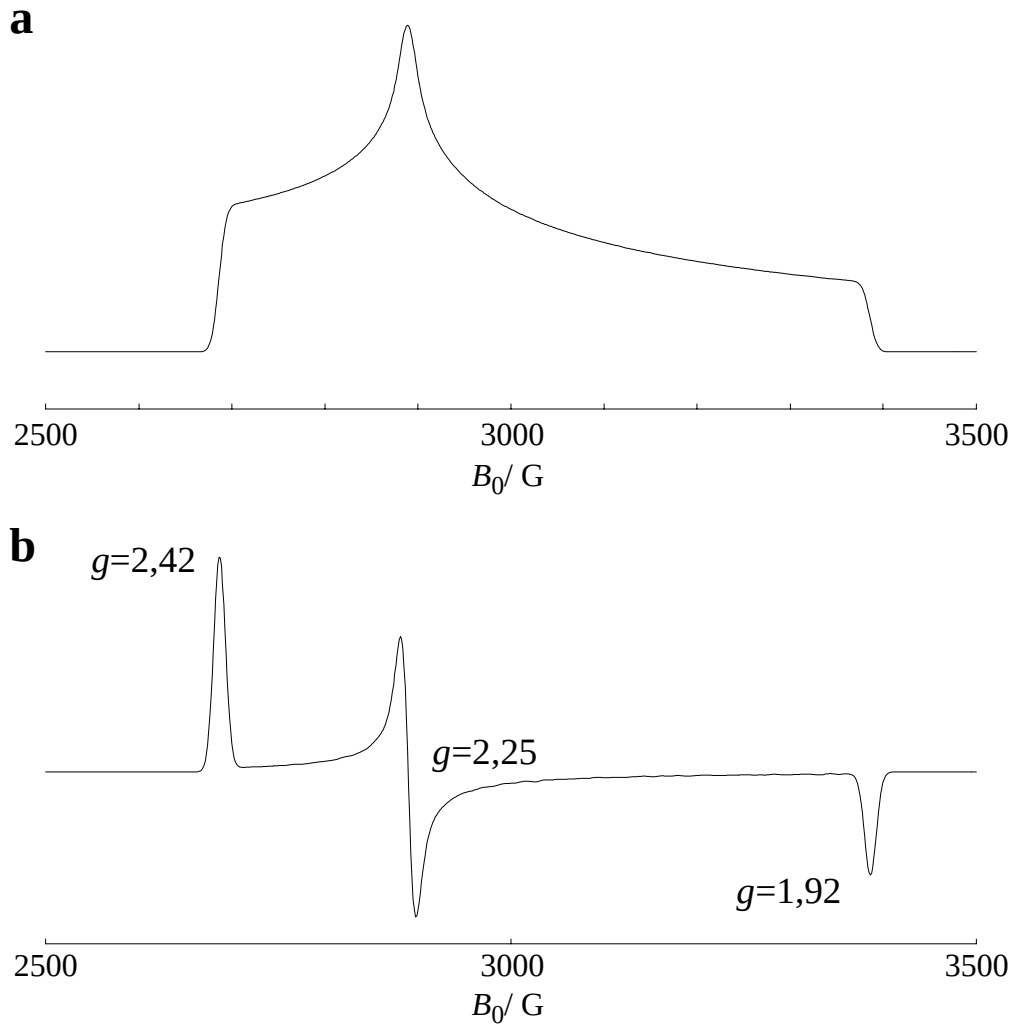


Abb. 2-2 ESR-Spektren mit dominanter anisotroper Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung (Simulation). Die g -Werte entsprechen denen für low-spin Fe^{3+} in Cytochrom P450 von *Pseudomonas putida* (Daten aus Herrick, Stapleton, J. Chem. Phys. 65, 4778 (1976)). a) Absorptionsspektrum, wie es mit echo-detektierter ESR erhalten wird. b) Continuous wave (CW-) ESR-Spektrum.

Die g -Matrix kann prinzipiell berechnet werden, wenn die elektronischen Zustände einer Spezies bekannt sind. Der nötige Formalismus ist in [2.2] eingehend beschrieben, eine kürzere Darstellung findet sich in [2.3]. Wir werden im Folgenden g -Werte als experimentell zu bestimmende Parameter behandeln, die man mit Literaturwerten vergleichen kann, um eine Hypothese über eine beobachtete Spezies (vorläufig) zu bestätigen oder auszuschließen. Insofern können g -Werte als Analogon zur chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie betrachtet werden.

Anisotropie und Symmetrie

Die Beobachtung anisotroper Wechselwirkungen läßt bereits ohne eine aufwendige Analyse der Spektren Rückschlüsse auf die Symmetrie der beobachteten Spezies zu. Umgekehrt kann man aus dem Vorliegen einer bestimmten Symmetrie Restriktionen für die anisotropen Parameter ableiten, die eine Spektrenanalyse erheblich erleichtern. So schließen zum Beispiel kubische, oktaedrische und tetraedrische Symmetrie der Umgebung eines Spins eine Anisotropie der $\mathbf{g}$ -Matrix und des Feinstruktur- ($\mathbf{D}$ -)Tensors aus.¹ Ein weiteres wichtiges Symmetrielement ist eine Drehachse der Zähligkeit drei oder höher. In diesem Fall weisen Tensoren und Wechselwirkungsmatrizen axiale Symmetrie auf ($\eta=0$), die ausgezeichnete Achse (man wählt diese als z -Achse bzw. 3-Achse) ist parallel zur Drehachse. Schließlich gibt es noch eine Symmetrie, die man in der Magnetresonanz generell beobachtet, nämlich diejenige bezüglich einer Umkehr der Magnetfeldrichtung. Deshalb muß man z.B. bei Spektrensimulationen von Proben mit statistischer Orientierungsverteilung immer nur über eine Hälfte der Einheitskugel integrieren.

Für Nebengruppenmetallionen ist die lokale Symmetrie zumeist durch die erste Ligandensphäre bestimmt und die Variationsmöglichkeiten für die Ligandenzahl und -anordnung sind begrenzt. Man kann daher die häufig auftretenden Koordinationstypen nach der Anzahl der d -Elektronen und der Symmetrie der Ligandenanordnung klassifizieren. Für die einzelnen Typen beobachtet man häufig charakteristische Parametersätze. Insbesondere die g -Anisotropie kann beim ersten Blick auf ein Spektrum erkannt werden und man kann die Hauptwerte der g -Matrix im Allgemeinen gut genug abschätzen um sofort den Koordinationstyp zu erkennen. Entsprechende Klassifizierungen findet man in [2.7] und [2.1].

2.3 Wechselwirkung mit weiteren Elektronenspins

2.3.1 Dipol-Dipol-Kopplung

Befinden sich zwei magnetische Dipolmomente in räumlicher Nähe, so besteht zwischen ihnen eine Wechselwirkung mit der Energie $E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_k(\vec{r}_{jk}) = -\vec{\mu}_k \cdot \vec{B}_j(\vec{r}_{kj})$, wobei das Feld $\vec{B}_k$ des Dipols k am Ort des Dipols j vom Abstandsvektor $\vec{r}_{jk}$ (im Folgenden $\mathbf{r}_{jk}$) abhängt. Die Formel für die räumliche Feldverteilung um einen magnetischen Dipol findet sich in Lehrbüchern der Physik (z.B. [2.4]). Man kann die Wechselwirkung also rein klassisch berechnen und den Hamilton-Operator dieser Wech-

1. Das gilt allgemein für Wechselwirkungen, die durch Tensoren zweiten oder niedrigeren Ranges beschrieben werden können. In speziellen Fällen können in der ESR-Spektroskopie Terme höherer Ordnung eine Rolle spielen, diese können auch in kubischer Umgebung eine Anisotropie aufweisen. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in Abragam und Bleaney's Buch [2.7] und eine Einführung auf Seite 36.

selwirkung nach dem Korrespondenzprinzip aufstellen. Hier soll uns nur das Ergebnis interessieren

$$H_{\text{DD}} = \frac{\mu_0}{2\hbar} g_j g_k \mu_{\text{B}}^2 \left(\frac{\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right), \quad (2.6)$$

aus dem sofort deutlich wird, daß die Wechselwirkung proportional zu r^{-3} ist. Sie kann daher zur Abstandsbestimmung genutzt werden, sofern die einzelnen Spins hinreichend genau lokalisiert sind. Gleichung (2.6) läßt sich sehr kompakt in tensorieller Form schreiben:

$$H_{\text{DD}} = \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} = 2\mathbf{S}_1 \mathbf{D} \mathbf{S}_2, \quad (2.7)$$

wobei wir einen Gruppenspin $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ eingeführt haben.¹ Die Matricelemente von $\mathbf{D}$ sind außer von r^{-3} auch von der Lage des Vektors $\mathbf{r}$ im Spin-Koordinatensystem abhängig (siehe unten). Bei einer rein dipolaren Kopplung weist der Tensor axiale Symmetrie auf, die ausgezeichnete Achse ist die Verbindungsachse zwischen den Orten der beiden (streng lokalisiert gedachten) Spins. Ein wichtiger Sonderfall ist derjenige, in dem beide Spins entlang der Magnetfeldrichtung quantisiert sind und $g_j \approx g_k \approx g_e$ gilt (zwei organische Radikale). Wenn außerdem die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung viel größer als die Kopplung ist², kann man alle Terme im Hamilton-Operator vernachlässigen, die nicht entlang der Magnetfeldrichtung (entlang z) liegen. Man findet dann

$$\tilde{H}_{\text{DD}} = \frac{1}{r_{jk}^3} \cdot \frac{\mu_0}{2\hbar} g_e^2 \mu_{\text{B}}^2 \cdot (3\cos^2\theta - 1), \quad (2.8)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Verbindungsachse der Orte beider Spins und der Magnetfeldrichtung ist. In einem Einkristall läßt sich also z.B. neben dem Abstand auch die Orientierung der Verbindungsachse in Bezug auf das Kristall-Koordinatensystem bestimmen.

-
1. Das setzt voraus, daß die Koordinatensysteme beider Spins übereinstimmen.
 2. Man spricht dann von der Hochfeldnäherung.

Gleichung (2.8) kann auch mit dem zweiten Legendre-Polynom $P_2(\cos(\theta))$ ausgedrückt werden, dessen Integral über alle Orientierungen bekanntlich verschwindet. Es gilt sogar allgemein für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, daß ihr Integral über eine Einheitskugel verschwindet; diese Wechselwirkung hat also keinen isotropen Anteil. Eine wichtige Konsequenz dessen ist, daß eine schnelle Bewegung der beobachteten Spezies auf der Zeitskala des ESR-Experiments die Wechselwirkung zu Null ausmittelt. Das ist z.B. in nicht zu viskosen Lösungen der Fall, die Dipol-Dipol-WW trägt dann nur noch zur Relaxation (siehe Kapitel 3), nicht aber zu den beobachteten Frequenzen bei.

Das dipolare Alphabet

Das Problem der Orientierungsabhängigkeit der dipolaren Kopplung läßt sich ganz allgemein lösen. Für ein beliebiges kartesisches Koordinatensystem kann die Orientierung des Verbindungsvektors zwischen den beiden Spins durch die Polarwinkel θ und ϕ beschrieben werden. Damit kann man den Hamiltonian der dipolaren Kopplung mit den drei Parametern ω_D , θ und ϕ ausdrücken, wobei wir

$$\omega_D = \frac{1}{r_{jk}^3} \cdot \frac{\mu_0}{2\hbar} g_j g_k \mu_B^2 \quad (2.9)$$

als dipolare Kopplungskonstante bezeichnen. Es ist praktisch, die einzelnen Terme des Hamiltonians danach zu ordnen, wie sie auf die Magnetquantenzahl $M=m_{S1}+m_{S2}$ des Zweispinsystems wirken. Man erhält dann sechs Terme

$$H_{DD} = \omega_D (A + B + C + D + E + F) ,$$

deren Orientierungsabhängigkeit und Wirkung auf die Magnetquantenzahl in zusammengefaßt ist. Dabei benutzen wir die Shiftoperatoren (auch Leiteroperatoren) $S^+ = S_x + iS_y$ und $S^- = S_x - iS_y$. Abb. veranschaulicht die Wirkung der einzelnen Terme auf den Zustand des Spinsystems.

Table 2-1 Orientierungsabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung (siehe Gl. (2.9) und Abb. 2-3).

Term	Operatoranteil	Orientierungsanteil	ΔM
A	$S_{1z}S_{2z}$	$1 - 3\cos^2(\theta)$	0
B	$\frac{1}{4}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+)$	$1 - 3\cos^2(\theta)$	0
C	$\frac{1}{2}(S_1^+S_{2z} + S_{1z}S_2^+)$	$-3\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi)$	+1
D	$\frac{1}{2}(S_1^-S_{2z} + S_{1z}S_2^-)$	$-3\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi)$	-1

Term	Operatoranteil	Orientierungsanteil	ΔM
E	$\frac{1}{4}S_1^+S_2^+$	$3\sin^2(\theta)\exp(-2i\phi)$	+2
F	$\frac{1}{4}S_1^-S_2^-$	$3\sin^2(\theta)\exp(2i\phi)$	-2

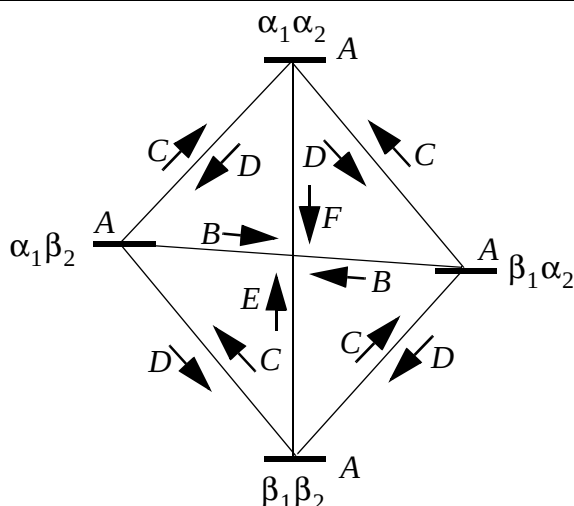


Abb. 2-3 Zuordnung der Buchstaben des dipolaren Alphabets zu den Übergängen eines Systems von zwei Elektronenspins im Hochfeld.

2.3.2 Austausch-Wechselwirkung

Wenn die beiden betrachteten Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im gleichen Orbital haben, so kommt es zur Austauschwechselwirkung zwischen ihnen. Natürlich entspricht dieser Fall einer Elektronenpaar- bzw. Bindungsbildung. Wenn die Bindung stark genug ist, so sind die Spins strikt antiparallel ausgerichtet, die Spinquantenzahl des Gesamtsystems wird Null und das ESR-Signal verschwindet. Eine Austauschwechselwirkung kann man in der ESR-Spektroskopie also genau dann beobachten, wenn eine *schwach* bindende Wechselwirkung zwischen zwei Spezies besteht. Im Gegensatz zur Dipol-Dipol-WW hat die Austausch-WW einen isotropen Anteil,

meist wird sogar nur dieser betrachtet.¹ Für den Hamilton-Operator kann man dann schreiben

$$H_{\text{exch}} = -2J\mathbf{S}_j\mathbf{S}_k, \quad (2.10)$$

manchmal wird J allerdings auch mit umgekehrtem Vorzeichen angegeben oder es wird der Faktor 2 weggelassen. Beim Vergleich von Literaturwerten für J ist also Vorsicht geboten.

Zwei wesentliche Beiträge zur Austausch-Wechselwirkung sind der kinetische Austausch und der Potential-Austausch. Im ersten Fall betrachtet man die Beimischung eines ionischen Zustands (bei dem eines der Elektronen in das Orbital des anderen transferiert ist) zum Grundzustand. Dadurch wird der Singulettzustand der beiden Elektronen stabilisiert, sie haben also eine Tendenz sich bevorzugt antiparallel einzustellen. Man nennt das eine antiferromagnetische Wechselwirkung, in Gleichung (2.10) ist J dann negativ. Der Potential-Austausch ist Ausdruck der (abstoßenden) Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und kann durch das Austausch-Integral

$$\begin{aligned} J_{jk} &= \int \psi_A^*(j)\psi_B^*(k) \frac{e^2}{2\epsilon_0 h r_{jk}} \psi_A(k)\psi_B(j) d\tau_j d\tau_k \\ &= \langle \psi_A(j)\psi_B(k) | \frac{e^2}{2\epsilon_0 h r_{jk}} | \psi_A(k)\psi_B(j) \rangle, \end{aligned} \quad (2.11)$$

beschrieben werden. Er destabilisiert den Singulettzustand, führt also zu positivem J und einer ferromagnetischen Wechselwirkung.

Bindende Wechselwirkungen sind üblicherweise viel kürzer reichweitig als dipolare Wechselwirkungen, d.h. sie fallen schneller ab als mit r^{-3} . In Radikalpaaren in Lösung nimmt man z.B. näherungsweise an, daß die Austauschwechselwirkung mit zunehmendem Abstand der zwei Radikale exponentiell abfällt. In Systemen mit delokalisierten

1. Das hat rein pragmatische Gründe. Man kann den anisotropen Anteil nicht durch eine Messung von der Dipol-Dipol-WW unterscheiden. Das Bestehen einer möglicherweise anisotropen Austausch-WW gefährdet damit allerdings die rein geometrische Interpretation der Dipol-Dipol-WW.

Elektronen kann die Lage jedoch wesentlich komplizierter sein. Abschätzungen von J sind dann häufig schwierig.

2.3.3 Gruppenspins $S > 1/2$ und die Feinaufspaltung

Wenn mehrere entartete Orbitale zur Verfügung stehen, so werden diese zunächst einfach besetzt (Hund'sche Regel). Die Spinquantenzahl S des resultierenden Grundzustandes ist dann größer als $1/2$. Da sich der resultierende Gruppenspin wie ein Elektronenspin mit höherer Spinquantenzahl verhält, spricht man häufig vereinfachend von Elektronenspins $S > 1/2$. Bereits die Spinquantenzahl S selbst ist dann als bestimmender Parameter von Interesse, z.B., weil das Vorliegen eines Hochspin- bzw. Tiefspin-Komplexes eines Nebengruppenmetalls etwas über die Stärke des Ligandenfeldes aussagt. Auch organische Moleküle können einen Triplett-Grundzustand ($S=1$) oder sogar Grundzustände mit noch höherem Elektronenspin aufweisen [2.9,2.10]. Die Spinquantenzahl S ist meist nicht auf den ersten Blick an einem ESR-Spektrum erkennbar, Wege zu ihrer Bestimmung werden in Kapitel 6 diskutiert.

Spins $S > 1/2$ weisen eine Wechselwirkung auf, die der dipolaren Kopplung zweier Spins analog ausgedrückt werden kann

$$H_{\text{ZFS}} = \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} , \quad (2.12)$$

sie wird als Feinaufspaltung, Nullfeldaufspaltung oder seltener als elektronische Quadrupolwechselwirkung bezeichnet. Der Begriff der Nullfeldaufspaltung weist darauf hin, daß diese Wechselwirkung nicht feldabhängig ist. Das gilt natürlich auch für dipolare Wechselwirkungen zwischen Elektronen oder zwischen Elektronenspin und Kernspin (Hyperfeinaufspaltungen), aber die Feinaufspaltung ist meist der dominierende Term im Nullfeld. Der Begriff der elektronischen Quadrupolwechselwirkung rührt daher, daß ein jeglicher Spin $S > 1/2$ nicht nur ein magnetisches Dipolmoment sondern auch ein elektrisches Quadrupolmoment aufweist. Eine entsprechende Wechselwirkung für Kernspins wird daher als (Kern-)Quadrupolwechselwirkung bezeichnet (siehe unten). Für Elektronen rührt $\mathbf{D}$ genau wie die Abweichungen des g -Wertes von g_e von der Spin-Bahn-Kopplung her. Eine sehr instruktive Darstellung des Sachverhalts findet sich in Slichters Buch [2.2]. Der Tensor $\mathbf{D}$ in Gleichung (2.12) ist im Gegensatz zu demjenigen in Gleichung (2.11) ein

chung (2.7) nicht notwendigerweise von axialer Symmetrie. Feinaufspaltungen variieren außerdem erheblich in ihrer Größe, sie können einerseits (z.B. bei nur sehr kleinen Abweichungen von kubischer Symmetrie) so klein sein, daß sie nicht aufgelöst sind, andererseits können sie auch so groß werden, daß sie die Beobachtung eines ESR-Signals verunmöglichen.¹

1. Ähnliches gilt für Kernquadrupolwechselwirkungen in der NMR-Spektroskopie.

Wechselwirkungen höherer Ordnung

Alle Wechselwirkungen die wir im Haupttext dieses Kapitels diskutieren sind maximal quadratisch oder bilinear in den Spinoperatoren, können durch Tensoren zweiten Ranges beschrieben werden und können aus einer Störungsrechnung zweiter Ordnung für einen umfassenderen Hamiltonoperator des gesamten Elektronensystems erhalten werden. In manchen Fällen ist jedoch eine Störungsrechnung bis zu zweiter Ordnung nicht ausreichend und in diesen Fällen sind Wechselwirkungen signifikant, die zum Beispiel biquadratisch in den Spinoperatoren sind [2.8]. Analog zum magnetischen Dipolmoment und elektrischen Quadrupolmoment haben Spins $S > 1$ auch ein magnetisches Oktupolmoment, und es gibt Fälle in denen die entsprechende Oktupolwechselwirkung beobachtbar ist [2.7]. Solche Wechselwirkungen haben "ungewohnte" Symmetrieeigenschaften, zum Beispiel verschwinden sie nicht notwendigerweise in kubischer Symmetrie. Obwohl sie in niedrigen Symmetrien sehr viel kleiner als die im Haupttext diskutierten Terme sind, können sie daher in hoher Symmetrie Aufspaltungsmuster dominieren.

2.4 Wechselwirkungen mit Kernspins

2.4.1 Dipolarer Anteil der Hyperfeinwechselwirkung

In völliger Analogie zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronenspins, tritt auch eine Wechselwirkung der Dipolmomente von Kernspins mit dem Elektronenspin auf. Sie wird als (dipolarer Anteil der) Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet und kann als

$$H_{\text{hfi, DD}} = \sum_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{T}_k \cdot \mathbf{I}_k, \quad (2.13)$$

geschrieben werden, wobei wir bereits berücksichtigt haben, daß der Elektronenspin häufig mit mehreren Kernspins koppelt. Für den Fall, daß der Elektronenspin mit hinreichender Genauigkeit lokalisiert ist (man nennt das die Punkt-Dipol-Näherung)¹, gelten für die einzelnen Summanden auch wieder Gleichungen analog zu (2.6) und (2.8), wobei natürlich das Produkt $g_k \mu_B$ durch $-\gamma_k \hbar$ zu ersetzen ist. Selbst für Protonen ist die Wechselwirkung bei gleichem Abstand damit bereits um einen Faktor von etwa 678 kleiner, alle anderen relevanten Isotope haben noch kleinere magnetogyrische Verhältnisse.

1. Die Kernspins sind auf der Zeitskala der ESR-Spektroskopie fast immer gut lokalisiert.

Diese Abschätzung liefert allerdings ein etwas zu ungünstiges Bild von der Möglichkeit von Abstandsbestimmungen über Hyperfeinwechselwirkungen, diese können nämlich mit Doppelresonanzmethoden häufig mit besserer Auflösung beobachtet werden als Dipol-Dipol-WW zwischen Elektronenspins. Die tendenzielle Aussage bleibt aber richtig, daß Elektronen-Elektronen-Kopplungen weiter “sehen” als Hyperfeinwechselwirkungen und diese wiederum weiter als dipolare Kopplungen zwischen Protonenspins, wie sie z.B. in NMR-Abstandsbestimmungen verwendet werden. Wenn die Punkt-Dipol-Näherung gut ist, ist ferner die Matrix **T** von axialer Symmetrie. Eine rein dipolare Hyperfeinwechselwirkung hat ferner keinen isotropen Anteil, **T** ist wie **D** eine spurlose Matrix.

2.4.2 Fermi-Kontaktanteil der Hyperfeinwechselwirkung

Auch in Lösungen, in denen ja der dipolare Anteil der Hyperfein-WW durch die Brown’sche Molekularbewegung ausgemittelt wird, beobachtet man häufig Kopplungen zu Kernspins. In Analogie zur Austauschwechselwirkung kann man schreiben

$$H_{\text{hfi,iso}} = \sum_k a_{\text{iso},k} \mathbf{S} \mathbf{I}_k . \quad (2.14)$$

Wenn beide Spins entlang des Magnetfelds quantisiert sind, vereinfachen sich die einzelnen Summanden zu $a_{\text{iso},k} S_z I_{kz}$. Die Ursache der isotropen Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin ist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort (deshalb Kontaktwechselwirkung). Da nur s-Orbitale eine solche endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort aufweisen und diese zugleich kugelsymmetrisch sind, ist der Fermi-Kontakt-Term notwendig isotrop. Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung spielt in der Bestimmung der elektronischen Struktur von organischen Radikalen eine wesentliche Rolle. So hat man gefunden, daß in π -Radikalen (das ungepaarte Elektron hält sich in einem π -Orbital auf) die isotrope Hyperfeinkopplung zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am benachbarten Kohlenstoff proportional ist. Darauf gehen wir in Kapitel .. näher ein.

Üblicherweise faßt man beide Anteile der Hyperfein-WW in einem Term zusammen und schreibt

$$H_{\text{hfi}} = \sum_k \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I} , \quad (2.15a)$$

mit

$$\mathbf{A}_k = \mathbf{T}_k + a_{\text{iso}, k} \mathbf{1} , \quad (2.15b)$$

wobei $\mathbf{1}$ eine Einheitsmatrix darstellt.

2.4.3 Kern-Zeeman-Wechselwirkung

Durch die Hyperfeinwechselwirkung ist der Elektronenspin an die Kernspins gekoppelt. Es muß deshalb untersucht werden, inwieweit die restlichen Wechselwirkungen der Kernspins für unseren Spin-Hamilton-Operator von Belang sind. Dabei stellt sich heraus, daß in den üblicherweise benutzten Magnetfeldern drei Wechselwirkungen am Kernspin von ähnlicher Größenordnung sind, die Hyperfein-WW, die Kern-Zeeman-WW und die Kern-Quadrupol-WW. In Lösungen ist das im Allgemeinen nicht weiter von Belang: Da sich die anisotropen Anteile aller Wechselwirkungen ausmitteln, wird die Quantisierungsrichtung der Kernspins allein durch die Kern-Zeeman-Wechselwirkung bestimmt und ist parallel zur Magnetfeldachse. Mit dieser Information kann das Verhalten der Elektronenspins beschrieben werden, ohne dasjenige der Kernspins genauer zu kennen. Anders ist die Lage jedoch im Festkörper, wo die Quantisierungsrichtung der Kernspins durch eine Kombination aller derei Wechselwirkungen bestimmt sein kann. Da diese Quantisierungsrichtung auf die beobachtete Hyperfeinaufspaltung und auf die Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe unten) zurückwirkt, müssen dann die Kern-Zeeman-WW und die Kern-Quadrupol-WW in den Spin-Hamilton-Operator aufgenommen werden. Selbst Wechselwirkungen, die die Quantisierungsrichtung nicht beeinflussen, müssen natürlich dann betrachtet werden, wenn man mittels Doppelresonanzmethoden die Spektren der Kernspins über die Elektronenspins detektiert (siehe Kapitel 5).

Die Kern-Zeeman-WW kann für unsere Zwecke durch den Beitrag

$$H_{\text{NZ}} = -\sum_k \gamma_k \mathbf{B} \mathbf{I}_k, \quad (2.16)$$

beschrieben werden. Damit sehen wir von der chemischen Verschiebung und ihrer Anisotropie ab, die in fast allen Fällen unterhalb der Auflösungsgrenze selbst von Doppelresonanzmethoden liegen. Die Ursache für diese schlechtere Auflösung im Vergleich zur NMR ist die paramagnetische Relaxation der Kernspins (siehe Kapitel 3).

2.4.4 Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Kernspins $I_k > 1/2$ weisen ein elektrisches Quadrupolmoment auf, das mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort wechselwirkt. Diese Wechselwirkung kann ebenfalls in Tensorform geschrieben werden

$$H_{\text{NQ}} = \sum_{I_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k. \quad (2.17)$$

Eine Bestimmung von $\mathbf{P}$ aus ESR-Spektren (im Gegensatz zu Doppelresonanzspektren) ist allerdings nur sehr selten möglich, da diese Wechselwirkung nur zu kleinen Zweitordnungsbeiträgen führt. Für einige Nebengruppenmetallionen (z.B. Cu^{2+}) sind jedoch Hyperfeinwechselwirkungen und die Quadrupolwechselwirkung so groß, daß eine derartige Auswertung z.B. für X-Band-Spektren von Einkristallen möglich wird. Das ist vor allem auch deshalb von Interesse, weil derart große Quadrupolkopplungen mit NMR-Methoden nicht zugänglich sind und NQR-Experimente über einen breiten Frequenzbereich technisch sehr aufwendig und relativ unempfindlich sind.

2.4.5 Kopplungen zwischen Kernspins

Kopplungen zwischen Kernspins gehören zusammen mit den chemischen Verschiebungen zu den Wechselwirkungen, die kleiner sind als typische Linienbreiten in ESR-, ELDOR- (Elektron-Elektron-Doppelresonanz-), ENDOR- (Elektron-Kern-Doppelresonanz-) und ESEEM- (Elektronenspinecho-Enveloppen-Modulations-) Spektren (vgl. Abb. 2-4). Allerdings ist gezeigt worden, daß diese Kopplungen die Linienbreite in

ENDOR-Spektren beeinflussen [2.11] und daß sie unter günstigen Umständen mit speziellen Puls-ENDOR-Experimenten gemessen werden können [2.12].

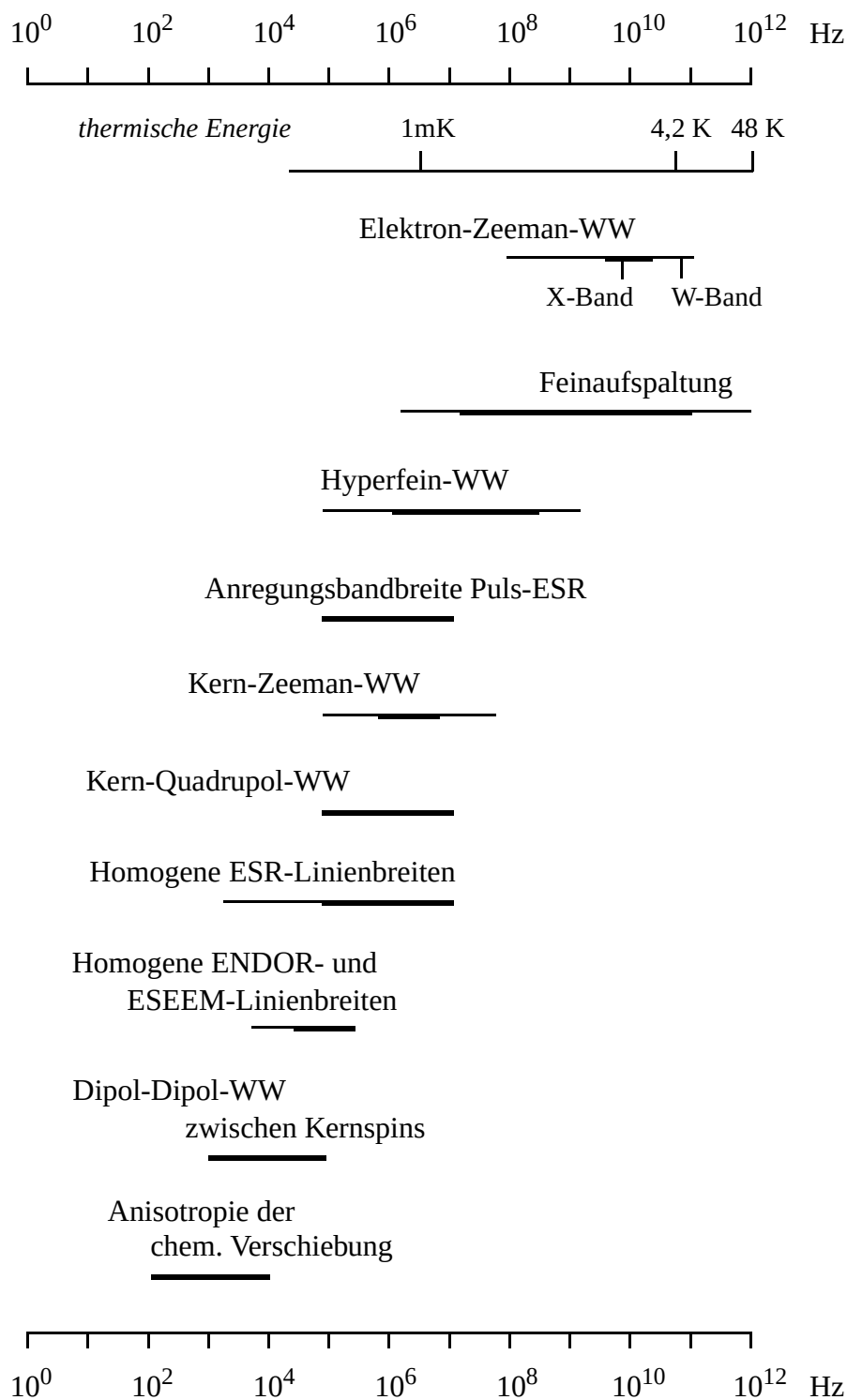


Abb. 2-4 Größenordnungen wichtiger Wechselwirkungen in der ESR-Spektroskopie (logarithmische Skala). Die Temperaturskala entspricht der Beziehung $E=kT$ für die thermische Energie.

2.4.6 Der ESR-Hamilton-Operator

Der gesamte Hamilton-Operator für einen Elektronenspin S , der an n Kernspins I_k gekoppelt ist, kann nach dem oben Gesagten wie folgt zusammengefaßt werden

$$H_{\text{AP}} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} S + S \mathbf{D} S + \sum_k S \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k - \sum_k \gamma_k \mathbf{B} \mathbf{I}_k + \sum_{I_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k . \quad (2.18)$$

Dieser Spin-Hamiltonian ist erstmals von Abragam und Pryce hergeleitet worden [2.13] und wird deshalb häufig als Abragam-Pryce-Spin-Hamiltonian bezeichnet. Bei der Erweiterung auf mehrere Elektronenspins ist die in §2.3.2 beschriebene Austauschwechselwirkung mit zu berücksichtigen. In Lösungen verschwinden der zweite und letzte Term auf der rechten Seite, der vorletzte Term muß nur in Doppelresonanzexperimenten berücksichtigt werden und die restlichen Terme werden isotrop. In ähnlicher Weise lassen sich für andere spezielle experimentelle Situationen Vereinfachungen des kompletten Hamiltonians finden.

2.5 Frequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten

Spektroskopie ist die Charakterisierung eines stofflichen Systems durch Ermittlung von Energiedifferenzen zwischen seinen Zuständen. Dazu werden Übergänge zwischen den Zuständen durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes induziert. Als Ergebnis erhält man ein Spektrum, das sich für eine endliche Zahl diskreter Zustände als Liste von Übergangsfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten beschreiben läßt. Allgemeiner handelt es sich bei einem Spektrum um eine Funktion $I(\nu)$, die die Abhängigkeit eines auf geeignete Weise detektierten Signals I von der Frequenz ν beschreibt. Die Darstellung als Liste ist nämlich dann nicht mehr praktikabel wenn sie infolge mangelnder Auflösung nicht mehr erstellt werden kann oder wenn es sich um unendlich viele Zustände handelt.

Unser Ziel der Systemcharakterisierung erfordert nun, das Spektrum auf die unter §2.2-2.4 eingeführten, anschaulich interpretierbaren Parameter zu reduzieren. Im Allgemeinen ist es jedoch einfacher, zunächst den umgekehrten Weg zu gehen, d.h. die Spek-

tren zu berechnen, die man für bestimmte typische Situationen erwartet. Wir werden das im Folgenden für Fälle wachsender Komplexität tun.

2.5.1 Spektren ohne Zustandsmischung

Der einfachste Fall ist derjenige, in dem es zu keiner Mischung zwischen den Zuständen verschiedener Spins kommt. Ein typisches Beispiel ist ein Radikal in Lösung, das einen Elektronenspin $S=1/2$ trägt, der an mehrere Kernspins gekoppelt ist. Zur Vereinfachung betrachten wir zunächst auch nur einen Kernspin $I=1/2$. Der Hamiltonian kann als

$$H_{\text{liq}} = \omega_S S_z + \omega_I I_z + a_{\text{iso}} (S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y) , \quad (2.19)$$

geschrieben werden, wobei man $\omega_S = 2\pi \cdot \mu_B g B_0 / h$ als Elektronen-Zeemanfrequenz und $\omega_I = 2\pi \cdot \gamma_I B_0$ als Kern-Zeemanfrequenz bezeichnet. Falls $\omega_S \gg \omega_I$, a_{iso} gilt,¹ kann man die $S_x I_x$ - und $S_y I_y$ -Terme weglassen, alle Wechselwirkungen sind dann entlang der z-Richtung orientiert. In diesem Fall sind die Zustände des Systems Produkte von Eigenzuständen der Operatoren S_z und I_z . Einfacher gesagt können beide Spins zunächst unabhängig voneinander betrachtet werden, jeder der Spins kann einen der Zustände α_J ($m_J=+1/2$) oder β_J ($m_J=-1/2$) annehmen, wobei m_J (mit $J=S, I$) die Magnetquantenzahl des Elektrone- bzw. Kernspins ist. Die vier möglichen Zustände des Gesamtsystems sind damit $\alpha_S \alpha_I$, $\alpha_S \beta_I$, $\beta_S \alpha_I$ und $\beta_S \beta_I$. Der Ausdruck für die Energie (in Winkelfrequenzen) läßt sich unmittelbar aus Gl. (2.19) ableiten:

$$\omega(m_S, m_I) = m_S \omega_S + m_I \omega_I + m_S m_I a_{\text{iso}} . \quad (2.20)$$

Abb. 2-5 veranschaulicht diese Gleichung. Nahe der Elektronen-Zeemanfrequenz, d.h. im Frequenzbereich der ESR-Spektroskopie treten die vier in Abb. 2-5a angedeuteten Übergänge auf. Nun gilt aber in der ESR-Spektroskopie die Auswahlregel $\Delta m_S=1$, $\Delta m_I=0$, so daß nur die in der Abb. 2-5 fett und durchgehend gezeichneten Übergänge

1. Man nennt diese Bedingung Hochfeldnäherung, sie ist für Radikale in Lösung im X-Band und bei höheren Feldern fast immer erfüllt, siehe auch §2.5.2.

erlaubt sind (Übergangswahrscheinlichkeit $p_e=1$), die dünn und gepunktet gezeichneten Übergänge sind hingegen strikt verboten (Übergangswahrscheinlichkeit $p_v=0$).

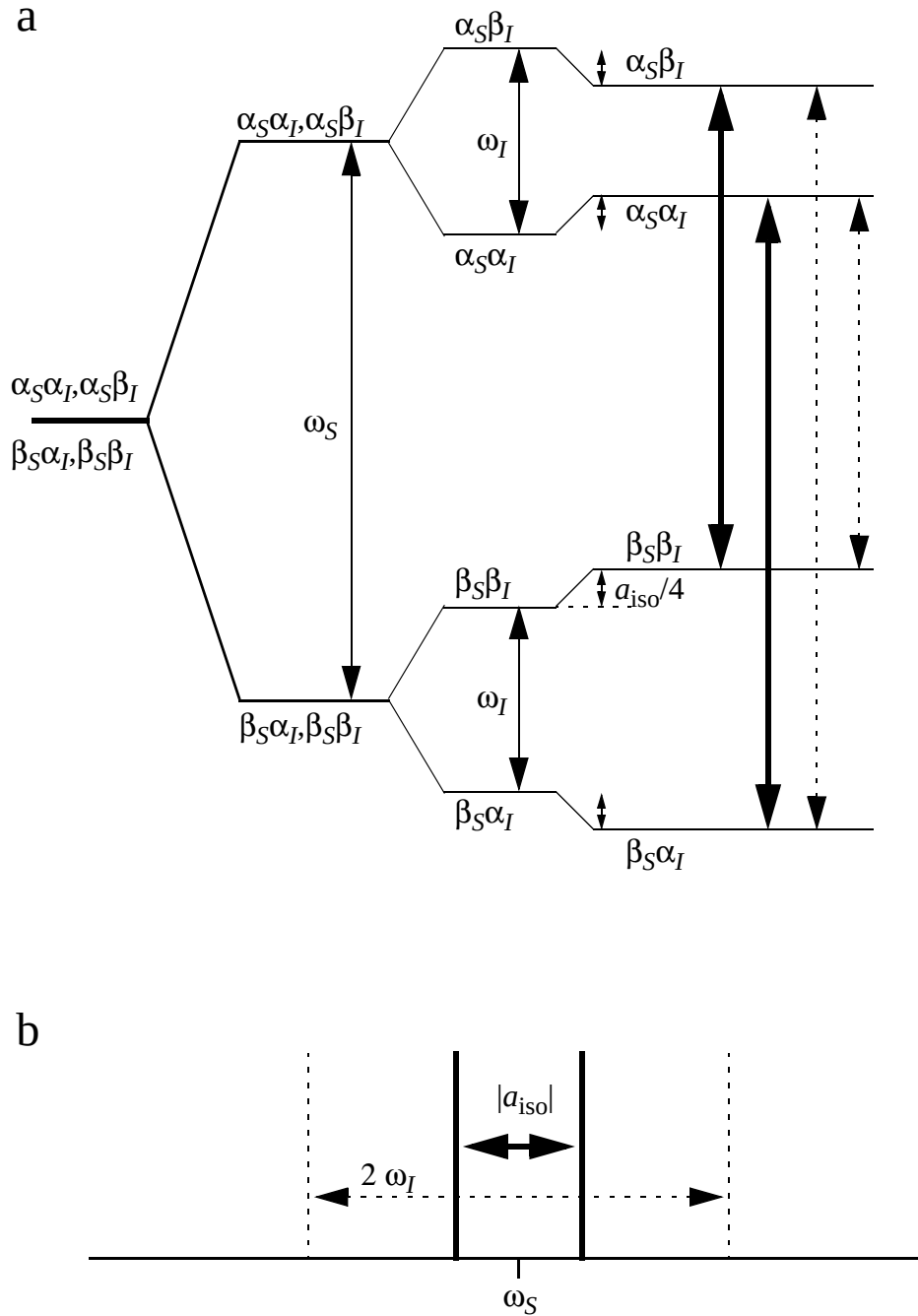


Abb. 2-5 Energieniveauschema (a) und schematisches Spektrum (b) eines Spinsystems bestehend aus einem Elektronenspin $S=1/2$ und einem Kernspin $I=1/2$ mit der isotropen Hyperfeinkopplung a_{iso} . Es wurde eine negative Kern-Zeemanfrequenz angenommen, wie sie für ein positives magnetogyrisches Verhältnis resultiert. Die gepunkteten Übergänge ($\Delta m_S=1$, $\Delta m_I=1$) sind im isotropen Fall strikt verboten.

Für den Fall mehrerer Kerne sind die möglichen Zustände Produkte aus α_S oder β_S mit je einem der möglichen Zustände jedes der N gekoppelten Kernspins. Da ein Kernspin mit der Spinquantenzahl I_k einen von $2I_k+1$ möglichen Zuständen einnehmen kann,

ist die Gesamtzahl der möglichen Zustände $2 \prod_k^N (2I_k + 1)$, mithin die Anzahl der erlaubten Übergänge

$$n_e = \prod_k^N (2I_k + 1) . \quad (2.21)$$

Bei jedem der erlaubten Übergänge bleiben die Kernspinzustände unverändert, man kann also jedem dieser Übergänge einen Vektor von N Magnetquantenzahlen m_{Ik} zuordnen, wir schreiben für diesen Zustandsvektor $\mathbf{m}_I$. Ferner definieren wir noch einen Vektor $\mathbf{a}_{\text{iso}}$ aller N isotropen Kopplungen. Der Energiebeitrag der Hyperfeinfelder ist dann das Skalarprodukt dieser beiden Vektoren und wir können für die Frequenzen der erlaubten Übergänge schreiben

$$\omega(\mathbf{m}_I) = \omega_S + \mathbf{m}_I \cdot \mathbf{a}_{\text{iso}} . \quad (2.22)$$

Aus Gl. (2.21) wird deutlich, daß mit zunehmender Zahl gekoppelter Kernspins die ESR-Spektren sehr schnell unübersichtlich werden. Ein Beispiel ist in Abb. 2-6 gezeigt. Das ist einer der Gründe wegen derer man auf Doppelresonanzexperimente (siehe Kap. 5) zurückgreift.

Ist das Vorzeichen der Hyperfeinkopplung bestimmbar?

Man prüft leicht nach, daß für ein umgekehrtes Vorzeichen von a_{iso} sich zwar das Energieniveauschema ändert, nicht aber die möglichen Übergangsfrequenzen. Lediglich die Bezeichnung der Übergänge unterscheidet sich in den beiden Fällen. Es gibt allerdings einen subtilen Unterschied. Für den in Abb. 2-5 dargestellten Fall einer negativen Kern-Zeemanfrequenz ist bei positivem a_{iso} der Übergang mit kleinerer Frequenz Zuständen mit größeren absoluten Energien zugeordnet, im Fall negativer a_{iso} ist es gerade umgekehrt. Da die Intensität des Signals außer von der Übergangswahrscheinlichkeit auch von der Besetzungsdifferenz der Zustände abhängt, könnte das zu einer unterschiedlichen Intensität der beiden Linien führen. Allerdings kann man zeigen, daß eine Vorzeichenbestimmung auf diesem Wege sehr tiefe Temper-

aturen erfordert, bei gewöhnlichen Temperaturen sind die Besetzungsdifferenzen praktisch ununterscheidbar (siehe §2.5.3).

Phenalenyl-Radikal

S.H. Glarum, J.H. Marshall,
J. Chem. Phys. 44(8), 2884 (1966)

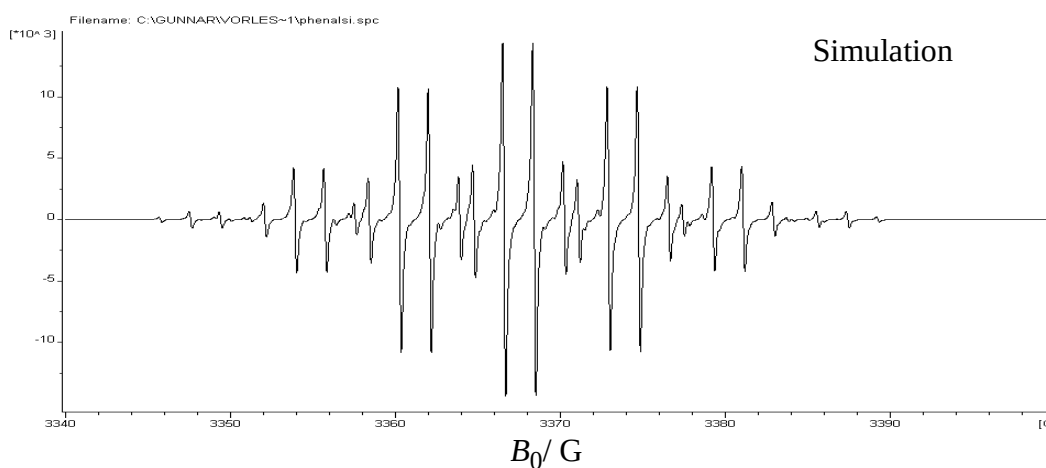
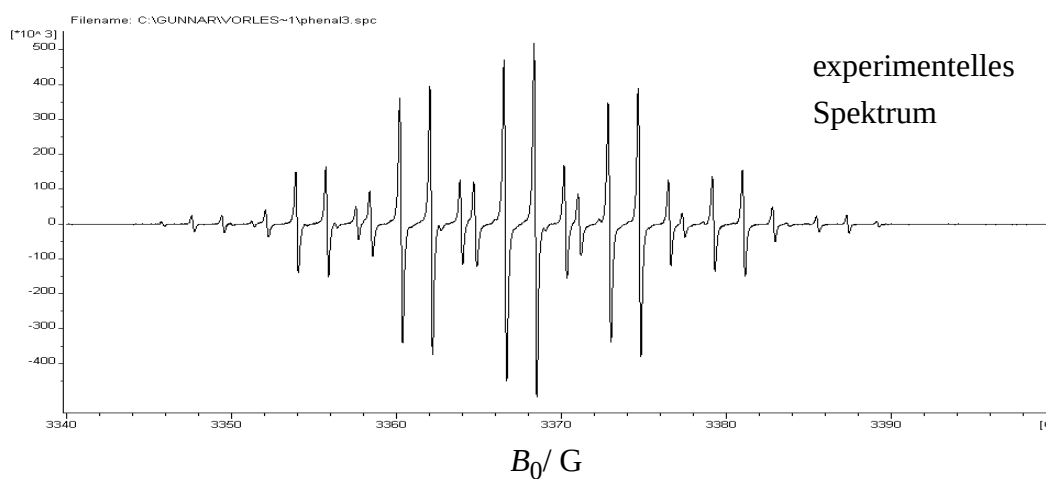
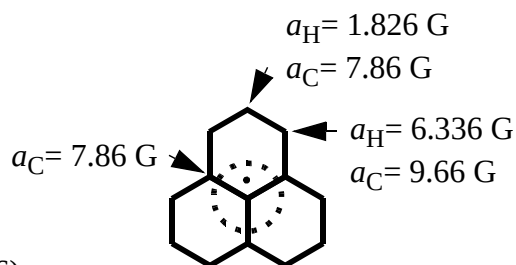


Abb. 2-6 X-Band ESR-Spektrum des Phenalenyl-Radikals und Simulation (Bruker WINEPR SimFonia Software).

2.5.2 Spektren mit Zustandsmischung

Betrachten wir nun wieder den Fall eines Elektronenspins $S=1/2$, der an einen Kernspin $I=1/2$ gekoppelt ist, nun aber im Festkörper. Die Wechselwirkungen sind jetzt anisotrop und es ist bequem, für den Elektronenspin ein Koordinatensystem zu wählen,

dessen Z-Achse die Quantisierungsachse ist. Diese Achse muß nicht notwendig parallel zur Magnetfeldrichtung liegen (siehe S. 24), da aber die g-Anisotropie auf das Wechselfeld ebenso wirkt wie auf das statische Magnetfeld, müssen wir uns zunächst noch keine Gedanken über die Änderung von Übergangswahrscheinlichkeiten machen: Die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung mischt keine verschiedenen Zustände, sie definiert sie. Der Hamiltonian lautet jetzt

$$H_{\text{sol}} = \omega_S S_Z + \omega_I I_z + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} . \quad (2.23)$$

Ausmultiplizieren des Hyperfeinterms liefert neun Summanden $A_{\kappa\lambda} S_\kappa I_\lambda$ mit $\kappa=X,Y,Z$ und $\lambda=x,y,z$. Wenn die Hyperfeinwechselwirkung viel kleiner ist als die Elektron-Zeeman-WW, können wir alle Summanden vernachlässigen, die einen Operator S_X oder S_Y enthalten.¹ Man nennt solche Terme nichtsäkulare und spricht davon, daß man mit der Hochfeldnäherung arbeitet. Der Begriff der Hochfeldnäherung bedeutet in der ESR-Spektroskopie allgemein, daß die Elektronen-Zeemann-Wechselwirkung alle anderen Wechselwirkungen dominiert. In der Hochfeldnäherung folgt aus Gl. (2.23)

$$H_{\text{sol}} = \omega_S S_Z + \omega_I I_z + A S_Z I_z + B S_Z I_x , \quad (2.24)$$

mit $A=A_{ZZ}$ und $B = \sqrt{A_{ZX}^2 + A_{ZY}^2}$. Wir haben hier das Koordinatensystem der I -Spins gewechselt und die x -Achse entlang der Vektorsumme des A_{ZX} - und A_{ZY} -Terms gelegt.² Gl. (2.24) beschreibt nun eine Situation, in der der Kernspin zusätzlich zum statischen Magnetfeld und dem säkularen A -Term der Hyperfein-WW in z -Richtung noch einen Anteil des Hyperfeinfelds in x -Richtung sieht (siehe Abb. 2-7). Diesen Beitrag kann man nur dann vernachlässigen, wenn die Bedingung $|B| \ll |\omega_I \pm A/2|$ erfüllt ist, und das ist allgemein nicht der Fall, wenn die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung von ähnlicher Größenordnung ist wie die Kern-Zeeman-WW. Solche Fälle sind z.B. bei X-Band-

1. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß man eine Vektorsumme aus einem sehr langen Vektor in Z -Richtung und zwei sehr kurzen Vektoren in X - und Y -Richtung bildet. Der resultierende Vektor unterscheidet sich in Länge und Richtung nur unmerklich von dem ursprünglichen Z -Vektor, so daß man die X - und Y -Vektoren von vornherein vernachlässigen kann.

2. Das können wir ohne weiteres tun, wir hatten ja noch keine besondere Festlegung bezüglich der x -Achse des Kernspin-KS getroffen. Nur die z -Achse ist entlang des statischen Magnetfeldes festgelegt.

Frequenzen für Protonen sehr häufig, selbst bei den höchsten heute erreichbaren Frequenzen treten sie immer noch für stark gekoppelte Kerne mit kleinem magnetogyrischem Verhältnis auf. Man spricht dann davon, daß der B -Term ein pseudosäkularer Beitrag zum Hamiltonian ist.

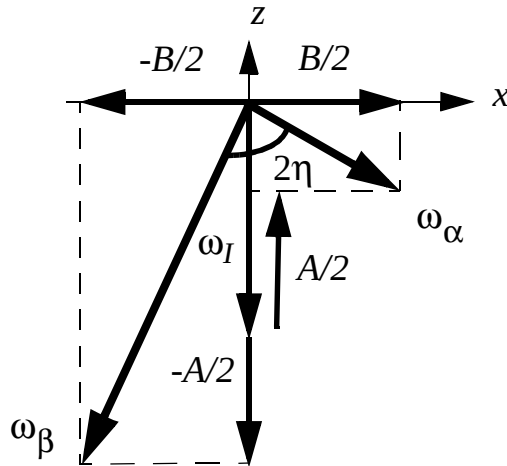


Abb. 2-7 Effektive Felder am Kernspin für eine anisotrope Hyperfeinkopplung mit säkularem Anteil A und pseudosäkularem Anteil B .

Betrachten wir zunächst in einem klassischen Bild was das bedeutet.¹ In den beiden Elektronenspinzuständen α_S und β_S ist das resultierende Feld am Kernspin durch $(\omega_I + A/2)I_z + (B/2)I_x$ bzw. $(\omega_I - A/2)I_z - (B/2)I_x$ gegeben. Der Kernspin richtet sich entlang des effektiven Feldes aus (siehe Abb. 2-7) und hat damit in den beiden Elektronenspinzuständen verschiedene Quantisierungsrichtungen. Nehmen wir an, der Elektronenspin ist im α_S -Zustand und der Kernspin in einem seiner Eigenzustände (bezüglich des effektiven Feldes), z.B. α'_I . Durch Anregung eines ESR-Übergangs ändert sich der Elektronenspinzustand in β_S , dadurch ändert sich auch das effektive Feld am Kernspin und die neuen Eigenzustände des Kernspins sind α''_I und β''_I . Der Kernspin wird sich nach dem Übergang also in einer Überlagerung seiner beiden Zustände befinden. Man kann zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit für den α''_I -Zustand $(1+\cos 2\eta)/2 = \cos^2 \eta$ beträgt und diejenige für den β''_I -Zustand $(1-\cos 2\eta)/2 = \sin^2 \eta$. Dabei ist 2η der Winkel

1. Im Folgenden nehmen wir an, daß die Hyperfeinkopplung betragsmäßig kleiner ist als die Kern-Zeeman-WW, man nennt das den Fall schwacher Kopplung. Der andere Fall ist aber analog.

zwischen den Quantisierungsachsen (siehe Abb. 2-7). Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Übergangswahrscheinlichkeit des erlaubten Übergangs nur noch $p_e = \cos^2\eta$ beträgt, und der “verbotene” Übergang ($\Delta m_S=1, \Delta m_I=1$) nun mit einer Wahrscheinlichkeit $p_v = \sin^2\eta$ erlaubt ist.

Betrachten wir nun noch die Energien. Es ist anhand von Abb. 2-7 leicht einzusehen, daß für die Aufspaltung der Kernspins in Abb. 2-5 die Energie $\omega_I+A/2$ durch

$$\omega_\alpha = \sqrt{(\omega_I + A/2)^2 + B^2/4} \quad (2.25a)$$

und $\omega_I-A/2$ durch

$$\omega_\beta = \sqrt{(\omega_I - A/2)^2 + B^2/4} \quad (2.25b)$$

zu ersetzen sind. ω_α und ω_β sind gleichzeitig die NMR-Frequenzen in diesem System. Damit kann man eine Hyperfeinaufspaltung $a' = |\omega_\alpha - \omega_\beta|$ und eine “korrigierte” Kern-Zeemanfrequenz $\omega_I' = |\omega_\alpha + \omega_\beta|/2$ definieren. Ersetzt man in Abb. 2-5 a_{iso} und ω_I durch diese Werte, so erhält man ein quantitativ richtiges Bild. Die fett dargestellten Spektrallinien haben nun die Intensität $\cos^2\eta$, die gepunkteten sind mit der Intensität $\sin^2\eta$ erlaubt.

Quantenmechanische Betrachtung

Eine strenge Behandlung des oben dargestellten Problems der Zustandsmischung erfordert einen quantenmechanischen Ansatz. Dazu müssen wir zunächst klären, wie man Hamiltonians bzw. Spinoperatoren überhaupt bequem mathematisch beschreibt. Wir hatten bereits gesagt, daß Spins Drehmomente sind, ein Operator S_x entspricht dann offenbar der Drehung des Elektronenspins um die x-Achse. Eine wichtige Eigenschaft von Drehungen ist nun, daß das Resultat zweier aufeinanderfolgender Drehungen um verschiedene Achsen davon abhängt, in welcher Reihenfolge sie ausgeführt werden. Mathematisch ausgedrückt ist $S_x S_y \neq S_y S_x$, das Produkt der zwei Operatoren ist also nicht kommutativ. Um dieses Problem zu quantifizieren, definiert man den Kommutator

$$[S_x, S_y] = S_x S_y - S_y S_x . \quad (2.26)$$

Aus der Heisenberg'schen Unschärferelation erhält man für die Kommutatoren der Komponenten eines quantenmechanischen Drehimpulses

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad (2.27a)$$

$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad (2.27b)$$

$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y. \quad (2.27c)$$

Durch unsere Schreibweise von Hamiltonians in Winkelfrequenzen haben wir das Wirkungsquantum berücksichtigt, so daß für die Spinoperatoren $[S_x, S_y] = iS_z$ und die durch zyklische Vertauschung folgenden Ausdrücke für die anderen Kommutatoren gelten.

W. Pauli stellte fest, daß ein Satz von drei 2×2 -Matrizen gefunden werden kann, der die selben Vertauschungsrelationen erfüllt. Diese Matrizen sind damit geeignete Objekte für die mathematische Darstellung von Spins, sie lauten für $S=1/2$

$$S_z = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (2.28a)$$

$$S_x = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.28b)$$

$$S_y = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.28c)$$

Zudem kann man die Spalten und Zeilen solcher Spinmatrizen mit den möglichen Zuständen (hier α_S und β_S) "durchnummerieren". Offenbar sind diagonale Matricelemente dann einem Zustand zugeordnet, außerdiagonale Matricelemente verbinden zwei Zustände. Allgemein ist die Dimension der Matrizen $2J+1$ für einen Spin J , eine allgemeine Formel für die Matricelemente werden wir weiter unten angeben. Im Moment beschränken wir uns darauf zu sagen, daß die Außerdiagonalelemente von S_x und S_y der Auswahlregel genüge tun und daß diese Operatoren die korrekte Beschreibung für die Ankopplung eines elektromagnetischen Wechselfeldes an das Spinsystem liefern.

Zur Beschreibung eines Systems aus mehreren Spins benötigt man eine neue Matrix, deren Dimension so groß ist wie die größtmögliche Zahl linear unabhängiger Zustände des Spinsystems. Diese Dimension

nennt man die Hilbertraumdimension. Sie ist für N Spins J_k durch $\prod_{k=1}^N (2J_k + 1)$ gegeben. Diese Matrix für

das Gesamtsystem ist das sogenannte Kronecker-Tensorprodukt bzw. äußere Tensorprodukt der Matrizen

der einzelnen Spins. Zum Beispiel erhält man im Zweispinsystem $S=1/2$, $I=1/2$ für die Matrixdarstellung von $S_x I_x$

$$S_x I_x = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

Im Kronecker-Tensorprodukt zweier Matrizen wird jedes Element der Matrix 1 durch das Produkt dieses Elements mit der gesamten Matrix 2 ersetzt. Will man einen Operator darstellen, der nur auf einen Spin wirkt, so muß für den anderen Spin ein Einsoperator gesetzt werden, z.B.

$$S_z = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_S \alpha_I & \alpha_S \beta_I & \beta_S \alpha_I & \beta_S \beta_I \\ 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_S \alpha_I \\ \alpha_S \beta_I \\ \beta_S \alpha_I \\ \beta_S \beta_I \end{bmatrix}. \quad (2.30)$$

Damit haben wir nun alle Werkzeuge bereitgestellt, um den Hamiltonian aus Gl. (2.24) in Matrixform darstellen zu können. Er lautet

$$H_{\text{sol}} = \begin{bmatrix} \frac{\omega_S}{2} + \frac{\omega_I}{2} + \frac{A}{4} & \frac{B}{4} & 0 & 0 \\ \frac{B}{4} & \frac{\omega_S}{2} - \frac{\omega_I}{2} - \frac{A}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\omega_S}{2} + \frac{\omega_I}{2} - \frac{A}{4} & -\frac{B}{4} \\ 0 & 0 & -\frac{B}{4} & -\frac{\omega_S}{2} - \frac{\omega_I}{2} + \frac{A}{4} \end{bmatrix}. \quad (2.31)$$

Um die Energien der Zustände zu erhalten, müssen wir die Eigenwerte und Eigenvektoren dieser Matrix berechnen, oder in anderen Worten, die Matrix diagonalisieren. Das ist in diesem Fall recht einfach, denn die Matrix ist bereits blockdiagonal mit zwei 2×2 -Blöcken. Die Details zum Eigenwertproblem von Matrizen finden Sie in Mathematikbüchern, z.B. im Bronstein [2.14]. Die Lösung läßt sich folgendermaßen schreiben (siehe auch Gl. (2.25ab))

$$\omega_{\alpha\alpha, \alpha\beta} = \frac{\omega_S}{2} \pm \left[\cos(\eta_\alpha) \cdot \left(\frac{\omega_I}{2} + \frac{A}{4} \right) - \sin(\eta_\alpha) \cdot \frac{B}{4} \right], \quad (2.32a)$$

$$\omega_{\beta\alpha, \beta\beta} = -\frac{\omega_S}{2} \pm \left[\cos(\eta_\beta) \cdot \left(\frac{\omega_I}{2} - \frac{A}{4} \right) - \sin(\eta_\beta) \cdot \frac{B}{4} \right], \quad (2.32b)$$

die normierten Eigenvektoren lauten

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} \cos(\eta_\alpha/2) & -\sin(\eta_\alpha/2) & 0 & 0 \\ \sin(\eta_\alpha/2) & \cos(\eta_\alpha/2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\eta_\beta/2) & -\sin(\eta_\beta/2) \\ 0 & 0 & \sin(\eta_\beta/2) & \cos(\eta_\beta/2) \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

und die “Mischungswinkel” sind durch folgende Beziehungen definiert

$$\eta_\alpha = \operatorname{atan}\left(\frac{-B}{2\omega_I + A}\right), \quad (2.34a)$$

$$\eta_\beta = \operatorname{atan}\left(\frac{B}{2\omega_I - A}\right). \quad (2.34b)$$

Um nun die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen zu berechnen, müssen wir S_x in der Eigenbasis unseres Hamiltonians ausdrücken. Wir erhalten

$$S_x = \mathbf{v} \cdot S_x \cdot \mathbf{v}^T = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cos\eta & -\sin\eta \\ 0 & 0 & \sin\eta & \cos\eta \\ \cos\eta & \sin\eta & 0 & 0 \\ -\sin\eta & \cos\eta & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.35a)$$

mit

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot (\eta_\alpha - \eta_\beta). \quad (2.35b)$$

Für den Übergang vom Zustand $\alpha_S \alpha'_I$ zum Zustand $\beta_S \alpha''_I$ finden wir also das Matrixelement $\cos\eta$ anstelle des Matrixelements 1 für den Übergang $\alpha_S \alpha_I \leftrightarrow \beta_S \alpha_I$ im Fall ohne Zustandsmischung. Dieses Matrixelement ist das *Übergangsmoment*, die Übergangswahrscheinlichkeit ist dessen Quadrat.¹ Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind daher

$$p_e = p(\alpha_S \alpha'_I \leftrightarrow \beta_S \alpha''_I) = p(\alpha_S \beta'_I \leftrightarrow \beta_S \beta''_I) = \cos^2\eta, \quad (2.36a)$$

$$p_v = p(\alpha_S \alpha'_I \leftrightarrow \beta_S \beta''_I) = p(\alpha_S \beta'_I \leftrightarrow \beta_S \alpha''_I) = \sin^2\eta. \quad (2.36b)$$

Das dargestellte *grundlegende* Vorgehen ist allgemein anwendbar, wenn man die Zustände, Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten in einem Spinsystem mit gegebenem Hamiltonian berechnen will. Allerdings bereitet die Lösung des Eigenwertproblems Schwierigkeiten, wenn Matrizen größerer Dimension zu diagonalisieren sind. Für Matrizen der Dimension 3×3 ist eine analytische Lösung möglich aber

1. Das Übergangsmoment tritt in einer Beobachtung des Übergangs zweimal auf, einmal bei der Anregung und einmal bei der Detektion.

bereits etwas unübersichtlich, für die Dimension 4×4 ist sie auch noch möglich aber kaum noch sinnvoll zu diskutieren. Größere Matrizen können nur noch numerisch exakt diagonalisiert werden. Auch in diesem Fall steigt der Aufwand schnell mit der Matrixgröße, nämlich etwa mit der dritten Potenz der Matrixdimension. Man greift deshalb häufig auf Näherungslösungen zurück, die man in den meisten Fällen durch Störungsrechnung gewinnt. Auf die Prinzipien der Störungsrechnung können wir in dieser Vorlesung nicht eingehen, eine kurze Einführung in das Grundprinzip und weitere Referenzen finden sich im Anhang 6 des Buches von Weil, Bolton und Wertz [2.3].

Zuletzt gehen wir hier noch auf eine wichtige Besonderheit der Operatoren S_x und S_y für $S > 1$ ein. Zunächst einmal sind die Matrixelemente der drei kartesischen Spinoperatoren S_z , S_x , und S_y für beliebige S durch folgende Formeln gegeben

$$(S_z)_{mm} = \langle m | S_z | m \rangle = m, \quad (2.37a)$$

$$(S_x)_{m, m+1} = \langle m | S_x | m+1 \rangle = \frac{1}{2}[S(S+1) - m(m+1)]^{1/2}, \quad (2.37b)$$

$$(S_x)_{m, m-1} = \langle m | S_x | m-1 \rangle = \frac{1}{2}[S(S+1) - m(m-1)]^{1/2}, \quad (2.37c)$$

$$(S_y)_{m, m+1} = \langle m | S_y | m+1 \rangle = \frac{i}{2}[S(S+1) - m(m+1)]^{1/2}, \quad (2.37d)$$

$$(S_y)_{m, m-1} = \langle m | S_y | m-1 \rangle = -\frac{i}{2}[S(S+1) - m(m-1)]^{1/2}, \quad (2.37e)$$

wobei wir für die Magnetquantenzahl m_S abgekürzt m geschrieben haben. Alle nicht durch diese Formeln erfaßten Matrixelemente sind Null. Eine Herleitung der Formeln wie auch eine gute Einführung in die Quantenmechanik von Spinsystemen überhaupt findet sich in Goldmans Buch [2.15]. Aus den Gleichungen (2.37b-e) erkennt man, daß verschiedenen der Auswahlregel $\Delta m = 1$ genügenden Übergängen verschieden große Matrixelemente entsprechen. Das bedeutet aber nichts anderes als daß diese Übergänge in einem gegebenen elektromagnetischen Wechselfeld verschieden stark angeregt werden und auch verschieden stark an die Detektionsapparatur ankoppeln. Dieser Umstand kann ausgenutzt werden, um die Übergänge voneinander zu unterscheiden.

2.5.3 Besetzung von Zuständen und Dichtematrix

Wir haben uns bisher mit der Frage befaßt, welche Zustände mit welchen Energien ein Spinsystem prinzipiell einnehmen kann und mit welcher Wahrscheinlichkeit wir Übergänge zwischen diesen Zuständen induzieren und beobachten können. Zusätzlich müssen wir allerdings noch wissen, in welchem Zustand sich das System vor dem Experiment befindet. Das erscheint zunächst problematisch, denn es handelt sich um ein Quan-

tensystem, von dem wir prinzipiell nicht wissen können, in welchem Zustand es sich vor einer Beobachtung befindet. Wir dürfen noch nicht einmal annehmen, daß es sich überhaupt in einem definierten Zustand befindet. Das Problem verschwindet jedoch, sobald wir eine große Anzahl gleichartiger Spinsysteme¹ betrachten. In der ESR-Spektroskopie arbeiten wir in der Regel mit Ensembles von mehr als 10^{10} gleichartigen Spinsystemen, so daß die Wahrscheinlichkeitsaussagen der Quantenmechanik über die Meßergebnisse jeder experimentell erreichbaren Genauigkeit genügen.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall eines Ensembles von N gleichartigen Spins $S=1/2$ und nehmen wir an, daß sich dieses Ensemble im thermischen Gleichgewicht² befindet. Es gibt genau zwei Eigenzustände α_S und β_S , deren Besetzungszahlen n_α und n_β sein sollen, wobei natürlich $N=n_\alpha+n_\beta$ erfüllt sein muß. Nach den Gesetzen der Thermodynamik gehorchen diese Besetzungszahlen einer Boltzmann-Verteilung

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp \left\{ \frac{-h[\omega(\alpha) - \omega(\beta)]}{2\pi kT} \right\}. \quad (2.38)$$

Wenn die Energiedifferenz sehr viel kleiner ist als kT , können wir die Exponentialfunktion in eine Reihe an der Stelle Null entwickeln und erhalten

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = 1 - \frac{h\Delta\omega}{2\pi kT}, \quad (2.39)$$

und in der gleichen Näherung für die Besetzungsdifferenz

$$\Delta n = n_\alpha - n_\beta = -\frac{h\Delta\omega}{4\pi kT} \cdot N. \quad (2.40)$$

Die benutzte Näherung nennt man in der Magnetresonanz Hochtemperaturnäherung. In der ESR-Spektroskopie bei X-Band-Frequenzen ist die Hochtemperaturnäherung im praktisch zugänglichen Temperaturbereich ($T > 1.5$ K) erfüllt, in der Hochfeld-ESR-Spektroskopie (z.B. im W-Band) allerdings nur noch bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur, nicht

1. "Gleichartig" bedeutet, daß die Systeme durch den gleichen Hamiltonian beschrieben werden und- falls dieser orientierungsabhängig ist- sie auch die gleiche Orientierung aufweisen.

2. Wie das System dieses Gleichgewicht erreicht wird in Kapitel 3 diskutiert.

aber bei Flüssig-Helium-Temperatur (siehe Abb. 2-4). Als Beispiel für eine Besetzungsdifferenz berechnen wir für $\Delta\omega = 2\pi \cdot 9 \text{ GHz}$ (X-Band) bei Raumtemperatur (298 K) $\Delta n = 1.45 \times 10^{-3} \cdot N$. Eine Absorption elektromagnetischer Strahlung rührt nur von dieser Besetzungsdifferenz her, da die Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Richtungen eines Übergangs gleich sind. Die Besetzungsdifferenz führt auch zu einem makroskopischen magnetischen Moment der Probe, man bezeichnet diese Magnetisierung als longitudinale Magnetisierung (entlang des Magnetfeldes) und die Besetzungsdifferenz als Polarisation.

Durch Umkehren von Gl. (2.38) können wir eine Spintemperatur T_S definieren

$$T_S = -\frac{2\pi k}{h\Delta\omega} \cdot \ln\left(\frac{n_\alpha}{n_\beta}\right). \quad (2.41)$$

Das ist deshalb praktisch, weil wir damit Spin-Thermodynamik betreiben können: Wir können für zwei gegebene Ensembles von Spinsystemen voraussagen, in welche Richtung ein Energiefluß zwischen den Ensembles stattfinden wird (nämlich in die Richtung, die zu einem Temperatúrausgleich führt) und wann sie sich miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden. Interessanterweise läßt Gl. (2.41) negative Temperaturen zu, sie treten dann auf, wenn der energetisch höherliegende Zustand stärker besetzt ist als der tieferliegende Zustand. Diese Situation bezeichnet man auch als Spininversion.

Aus dem Gesagten folgt, daß sich in der ESR-Spektroskopie Spinsysteme im thermischen Gleichgewicht in einer Überlagerung verschiedener Zustände befinden, die Zustände sind sogar nahezu gleichbesetzt. Es ist aber noch von Interesse, ob diese Überlagerung kohärent ist, d.h., ob zwischen den Spins in den beiden Zuständen eine feste Phasenbeziehung existiert. Eine solche Kohärenz entspricht transversaler Magnetisierung, d.h., einem Magnetisierungsvektor der in der x-y-Ebene mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \Delta\omega$ präzediert. Das wiederum entspricht einem (zirkular polarisierten) elektromagnetischen Wechselfeld der Frequenz ω_L , welches man durch Einkoppeln in einen Schwingkreis detektieren kann. Eine Kohärenz ist nun aber ein Ordnungszustand, d.h., solange es Kohärenz gibt, ist die Entropie noch nicht maximal und das (Ensemble von) Spinsystem(en) ist daher nicht im thermischen Gleichgewicht. Der Zustand des

Spinsystems im thermischen Gleichgewicht ist daher ein Zustand reiner Polarisation. Zugleich ist aber klar, daß ein ESR-Experiment temporär Kohärenz erzeugen wird, denn diese detektieren wir ja als Signal.

Für größere Systeme ist eine mathematisch bequeme Darstellung der Besetzungszahlen der Zustände (man nennt sie auch Populationen) und der Kohärenzen erforderlich. Für ein System mit n Eigenzuständen eignet sich dafür eine $n \times n$ -Matrix., die wir als Dichtematrix ρ bezeichnen. Die Spalten und Zeilen numeriert man mit den einzelnen Eigenzuständen durch. Dann entsprechen Diagonalelemente einem Zustand, in die Diagonale können wir also die Besetzungszahlen eintragen. Die Diagonalelemente werden also immer reell sein. Außerdiagonalelemente verbinden zwei verschiedene Zustände, sie eignen sich also zur Bezeichnung von Kohärenzen. Da Kohärenzen durch eine Amplitude und eine Phase gekennzeichnet sind, brauchen wir für ihre Darstellung komplexe Zahlen. Die Matrixelemente ρ_{kl} und ρ_{lk} entsprechen der Überlagerung der gleichen Zustände, man darf also annehmen, daß es zwischen ihnen eine feste Beziehung gibt. Es erweist sich als mathematisch bequem, diese Beziehung als $\rho_{kl} = \rho_{lk}^*$ festzulegen, d.h., die beiden Elemente sind komplex konjugiert. Damit wird die Dichtematrix eine hermitesche Matrix, mit der es sich besonders einfach rechnen läßt. Für unser Zweiniveausystem können wir also als allgemeine Dichtematrix angeben

$$\rho = \begin{bmatrix} n_\alpha & c(\cos\phi - i\sin\phi) \\ c(\cos\phi + i\sin\phi) & n_\beta \end{bmatrix}, \quad (2.42)$$

wobei c die Amplitude der Kohärenz und ϕ ihre Phase ist. Für formale Rechnungen ist es praktisch, nur die Besetzungsdifferenz der Diagonalelemente zu berücksichtigen¹ und außerdem die Dichtematrix zu normieren. Wir bezeichnen derartige Matrizen mit dem

1. Wir ziehen also ein Vielfaches der Einheitsmatrix ab. Das ist möglich, da die Einheitsmatrix invariant unter Rotationen ist, also unter allen Einwirkungen auf das System eine Erhaltungsgröße ist.

Buchstaben σ , für die Dichtematrix σ_0 im Gleichgewichtszustand unseres Zweiniveausystems finden wir dann

$$\sigma_0 = \begin{bmatrix} -1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{bmatrix}. \quad (2.43)$$

Dichteoperatoren und der Gleichgewichtszustand für größere Systeme

In ausführlicheren quantenmechanischen Rechnungen erweist es sich oft als günstig, Basiswechsel vorzunehmen, d.h. an verschiedenen Stellen der Rechnung den Zustand des Systems als Überlagerung von Basiszuständen verschiedener Sätze zu beschreiben. Ein einfaches Beispiel ist ein Experiment, in dem man durch zeitweises Anlegen einer äußeren Störung den Hamiltonian verändert. Es treten dann zwei Sätze von Eigenzuständen auf, derjenige in Abwesenheit und derjenige in Anwesenheit der Störung. Die Dichtematrix ist natürlich basissatzabhängig, so daß man sie am besten als Operator auffaßt und wie einen solchen behandelt. In der Tat hat der Dichteoperator ja die gleiche Dimension wie die oben eingeführten Operatoren des Spinsystems und kann daher auch in solche zerlegt werden (wie der Hamiltonian). Zum Beispiel ist die in Gleichung (2.43) gegebene Dichtematrix einfacher durch $-S_z$ zu beschreiben.

Wir haben nun eine einfache Möglichkeit, den Gleichgewichts-Dichteoperator für ein beliebiges System herzuleiten. Wie oben erläutert sind alle Kohärenzen Null und die Populationen können nur von den Energiedifferenzen der Zustände abhängen. Die Energien aller Zustände finden wir durch Diagonalisieren des Hamiltonians. Man kann dann leicht zeigen, daß der Dichteoperator

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{hH}{2\pi kT}\right) \quad (2.44a)$$

mit

$$Z = \text{Spur} \left\{ \exp\left(-\frac{hH}{2\pi kT}\right) \right\} \quad (2.44b)$$

einer Boltzmann-Verteilung genügt. Die Spur ist die Summe der Diagonalelemente, Z ist eine Zustandssumme und Z wird 1, wenn wir die Rechnung in der Eigenbasis ausführen und der Hamiltonian keine Energieterme enthält, die eine konstante Verschiebung aller Niveaus des Spinsystems bewirken. Im Allgemeinen werden Spin-Hamiltonians in dieser Weise definiert. In der *Hochtemperaturnäherung* kann man die reduzierte Dichtematrix σ_0 als

$$\sigma_0 = -C \cdot H, \quad (2.45)$$

schreiben, wobei C eine Normierungskonstante ist. In der Hochfeldnäherung brauchen wir für die Besetzungszahlen nur die dominante Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung zu berücksichtigen und finden

$$\sigma_0 = -S_z , \quad (2.46)$$

wie schon für das einfache Zweiniveausystem.

2.5.4 Spindynamik und Bewegungsgleichung

Der bisher eingeführte theoretische Apparat genügt bereits, um grundlegende ESR-Experimente zu beschreiben. Insbesondere Puls-ESR-Experimente beruhen aber darauf, das Spinsystem einige Zeit evolvieren zu lassen und dann das Signal in Abhängigkeit von dieser Zeit zu analysieren. Um solche Experimente beschreiben zu können, müssen wir wissen wie sich der Zustand des Spinsystems¹ mit der Zeit verändert. Dabei sehen wir zunächst von Relaxationsphänomenen ab (siehe Kapitel 3). Es ist dann offensichtlich, daß sich die Diagonalelemente der Dichtematrix nicht verändern können, da sie die Besetzung von Eigenzuständen beschreiben. Ein quantenmechanisches System verbleibt in einem Eigenzustand, solange keine Störung auftritt (ein solche Störung wäre übrigens durch eine Änderung des Hamiltonians zu beschreiben, dadurch würden sich auch die Eigenzustände ändern). Die Kohärenzen können ebenfalls ihre Amplitude nicht verändern, ihre Phase evolviert aber mit der Frequenz des Übergangs zwischen den beiden kohärent überlagerten Zuständen. Dieses Verhalten läßt sich in der Gleichung

$$\sigma(t) = \exp(-iHt) \cdot \sigma(0) \cdot \exp(iHt) , \quad (2.47)$$

zusammenfassen, in der die Exponentialmatrizen nur Diagonalelemente aufweisen, die durch $\cos(\omega_k t) - i \sin(\omega_k t)$ (erster Faktor) bzw. $\cos(\omega_k t) + i \sin(\omega_k t)$ (letzter Faktor) gegeben sind. ω_k ist dabei die Energie des k -ten Eigenzustands. Gl. (2.47) nennt man die Bewegungsgleichung für das Spinsystem unter dem Hamiltonian H .

1. Als "Zustand des Spinsystems" bezeichnen wir ab jetzt den durch die Dichtematrix beschriebenen Zustand eines Ensembles gleichartiger Spinsysteme.

Liouville-von-Neumann-Gleichung

Es ist wiederum von Vorteil, die Rechnungen mit beliebigen Basiszuständen durchführen zu können. Allgemein gilt (siehe z.B. [2.16]) die Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[H(t), \sigma(t)] \quad . \quad (2.48)$$

In den meisten Fällen können wir das Experiment in Teile zerlegen, in denen der Hamiltonian in einer geeigneten Repräsentation nicht zeitabhängig ist. In diesen Fällen kann Gl. (2.48) formal integriert werden und man erhält Gl. (2.47). Allerdings ist in einer beliebigen Basis der Hamiltonian nicht mehr diagonal und die Berechnung der Exponentialmatrizen ist keinesfalls mehr trivial. In numerischen Rechnungen ist die Berechnung der Matrix $U = \exp(-iHt)$ jedoch oft eine brauchbare Alternative zur Diagonalisierung. Man nennt die Matrix U einen Propagator (ein Operator, der das Spinsystem in der Zeit propagiert) und findet $\exp(-iHt) = U^{-1} = U^\dagger$. Die Matrix $U^\dagger$ nennt man die adjungierte Matrix von U , man erhält sie durch Transponieren von U und konjugiert komplex Nehmen aller Elemente.

Produktoperatorformalismus

Rechnungen mit der Bewegungsgleichung werden schnell unübersichtlich wenn sie in Matrixform ausgeführt werden müssen. Wir hatten aber bereits gesagt, daß sich der Dichteoperator und die Hamiltonians in Produkte von Spinoperatoren zerlegen lassen. Insbesondere für Spins 1/2 findet man eine einfache vollständige Basis, indem man alle möglichen Produkte bildet, die für jeden Spin J_k genau einen der Operatoren $J_{kx}, J_{ky}, J_{kz}, \mathbf{1}_k$ enthalten. Dabei ist $\mathbf{1}_k$ der Einsoperator des k -ten Spins. Man nennt diese Basis die Basis der kartesischen Produktoperatoren. Sie enthält für n Spins 1/2 genau 4^n Elemente, was der Anzahl der Elemente in einer Hilbertraummatrix entspricht. Für das System $S=1/2, I=1/2$ besteht sie z.B. aus den 16 Operatoren $\mathbf{1}, S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z, S_x I_x, S_x I_y, S_x I_z, S_y I_x, S_y I_y, S_y I_z, S_z I_x, S_z I_y$ und $S_z I_z$. Man findet nun für beliebige zwei dieser Operatoren A und B

$$\exp(-i\phi B)A\exp(i\phi B) = A\cos\phi - i[B,A]\sin\phi \quad , \quad (2.49)$$

wobei sich die Kommutatoren aus den auf Seite 48f. gegebenen Relationen leicht berechnen lassen (Operatoren verschiedener Spins kommutieren grundsätzlich, d.h. ihr Kommutator ist Null). Ferner kann man

den Hamiltonian als $H = \sum_k c_k B_k$ schreiben, und so lange die einzelnen B_k untereinander kommutieren,

gilt

$$\exp\left(-i\sum_k c_k B_k\right) = \prod_k \exp(-ic_k B_k) \quad , \quad (2.50)$$

d.h., man kann die einzelnen Terme nacheinander anwenden. Das ist zum Beispiel immer möglich, wenn der Hamiltonian diagonal ist, denn verschiedene diagonale Matrizen kommutieren grundsätzlich miteinander. Das Verfahren ist im Buch von Ernst, Bodenhausen und Wokaun [2.17] eingehender erläutert. Wir werden im Kapitel 6 ein Beispiel behandeln. Eine Erweiterung für Spins $> 1/2$ ist prinzipiell möglich, der Formalismus verliert dann aber viel von seiner Einfachheit und Eleganz.

Literatur:

- [2.1] J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon, Oxford, 1990.
- [2.2] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd- Ed., Springer, Berlin, 1990.
- [2.3] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [2.4] F.K. Kneubühl, *Repetitorium der Physik*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.

Weiterführende Literatur:

- [2.5] J.E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, 1978.
- [2.6] G. Berendt, E. Weimar, *Mathematik für Physiker*, Bd. 1, Physik Verlag, Weinheim, 1980.
- [2.7] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publ. 1970.
- [2.8] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, 1990.
- [2.9] E. Wasserman, R.W. Murray, W.A. Yager, A.M. Trozzolo, G. Smolisnky, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5076 (1967).
- [2.10] K. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6607 (1997).
- [2.11] A. Schweiger, M. Rudin, Hs.H. Günthard, *Mol. Phys.* 41, 63 (1980).
- [2.12] H. Thomann, M. Bernardo, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5806 (1996).
- [2.13] A. Abragam, M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* A205, 135 (1951); A206, 164 (1951); A206, 173 (1951).
- [2.14] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajev, *Taschenbuch der Mathematik*, BSB B.G. Teubner, Leipzig, 1983.

- [2.15] M. Goldman, *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Clarendon, Oxford, 1988.
- [2.16] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Reading, 1994.
- [2.17] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, 1987.

Relaxation und Dynamik

3.1 Ursachen der Relaxation

Im vorigen Kapitel hatten wir bereits erwähnt, daß ein angeregtes Spinsystem nach einer gewissen Zeit wieder einen thermischen Gleichgewichtszustand erreicht, in dem die Population der Zustände durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist und in dem die Überlagerung verschiedener Zustände strikt nichtkohärent ist. Diese Prozesse können nicht durch den im vorherigen Kapitel beschriebenen Spin-Hamiltonian erklärt werden (siehe §2.5.4). Man bezeichnet die Relaxation der Populationen in Richtung der Boltzmannverteilung (Gleichgewichtspolarisation) als longitudinale Relaxation und die Relaxation der Kohärenzen in Richtung auf ihr Verschwinden als transversale Relaxation.

Ein möglicher Prozeß für die longitudinale Relaxation wäre die spontane Emission, d.h. der ohne äußere Einwirkung erfolgende Rücksprung eines Spins vom angeregten auf das tieferliegende Energieniveau. Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission skaliert allerdings mit der dritten Potenz der Übergangsfrequenz und ist für Frequenzen von weniger als etwa 1 THz bedeutungslos. Sie kann allerdings in der optischen Spektroskopie eine Rolle spielen und damit auch bei der optischen Detektion von ESR-Übergängen.

Nachdem wir alle Wechselwirkungen *im* Spinsystem als Ursachen der longitudinalen Relaxation ausgeschlossen haben, müssen wir uns der Wechselwirkung des Spinsystems

mit seiner Umgebung zuwenden, die wir beim Aufstellen des Spin-Hamiltonians zunächst in guter Näherung vernachlässigt hatten. Ein Energieaustausch eines Spins mit der Umgebung hat zwei Voraussetzungen. Zunächst muß die Umgebung Freiheitsgrade besitzen, welche die für den Spinflip benötigte oder von ihm abgegebene Energie bereitstellen oder aufnehmen können. Außerdem muß es eine Wechselwirkung geben, die diese Freiheitsgrade an das Spinsystem ankoppelt, d.h., die den Energieaustausch zwischen dem Freiheitsgrad und einem magnetischen Moment vermitteln kann. Geeignete Energiequanten im Festkörper sind diejenigen von Gitterschwingungen¹, man nennt sie Phononen. Die longitudinale Relaxation führt deshalb nach hinreichend langer Zeit zu einem Temperatenausgleich zwischen dem Gitter und den Spins, sie wird deshalb auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Wenn sie monoexponentiell verläuft, ordnet man ihr die Relaxationszeit T_1 zu. Die Temperatur des Gitters ist wiederum die thermodynamische Temperatur, so daß das Gleichgewicht dadurch gekennzeichnet ist, daß die Spintemperatur (siehe Gl. (2.41)) gleich der thermodynamischen Temperatur ist.

Der Zerfall einer Kohärenz zwischen Zuständen eines Spinsystems erfordert dagegen keinen Energieaustausch mit der Umgebung. Um das zu sehen, nehmen wir zwei gleichartige Elektronenspins an, von denen sich der erste im α -Zustand, der zweite im β -Zustand befindet. Eine Wechselwirkung zwischen den Spins soll nun in der Lage sein, gleichzeitig den ersten Spin in den β -Zustand und den zweiten Spin in den α -Zustand zu überführen.² Dieser Prozeß, den man einen Spin-Flip-Flop-Prozeß nennt, ist offenbar energieerhaltend in Bezug auf das System beider Spins. Allgemein ändern sich in Gegenwart von Spin-Flip-Flop-Prozessen die Populationen nicht. Der Wechsel von Spins zwischen den Zuständen zerstört aber deren feste Phasenbeziehung, also die Kohärenz. Damit zerfällt auch die transversale Magnetisierung. Man bezeichnet diese Art der Relaxation auch als Spin-Spin-Relaxation und ordnet ihr die Relaxationszeit T_2 zu, sofern sie monoexponentiell verläuft. Wie wir bereits in Kapitel 2 dargestellt haben, beobachten ESR-Experimente die transversale Magnetisierung bzw. Kohärenz. Deren Lebensdauer bestimmt damit die Genauigkeit, mit der Energiedifferenzen zwischen

1. Man spricht allgemein von Gitterschwingungen, weil die Theorie zunächst für kristalline Proben entwickelt wurde. Tatsächlich können auch andere Freiheitsgrade des Systems mit passenden Übergangsfrequenzen beitragen.

2. Der B-Term des "dipolaren Alphabets" hat z. B. diese Eigenschaft, siehe S. 31.

Zuständen gemessen werden können, also die minimale Linienbreite, die wir bei idealen Meßbedingungen in den Spektren erwarten dürfen. Man versucht daher unter Bedingungen zu arbeiten, unter denen die Spin-Spin-Relaxation möglichst langsam ist. Die Spin-Gitter-Relaxation hat ebenfalls einen (indirekten) Einfluß auf die Linienbreiten, da ja einfache Spin-Flip-Prozesse ebenso wie Spin-Flip-Flop-Prozesse die Kohärenz zerstören. Es ist sofort einsichtig, daß in dieser Hinsicht ein Spin-Flip-Flop doppelt so effektiv ist wie ein einzelner Flip, so daß man annehmen darf, daß allgemein die Beziehung $T_2 \leq 2T_1$ gilt. In den meisten Fällen ist allerdings die transversale Relaxation nicht ausschließlich durch Spin-Gitter-Relaxation verursacht, so daß das Gleichheitszeichen nur sehr selten gilt.

Abgrenzung des Spinsystems

Es könnte scheinen, als wären wir nach der Betrachtung der Wechselwirkungen im Spinsystem und der Wechselwirkungen mit der Umgebung nun bei einer *vollständigen* Beschreibung der Prozesse angelangt. Das ist im Prinzip auch richtig, setzt aber voraus, daß der Spin-Hamiltonian das gesamte Spinsystem umfaßt. In Gasen und Lösungen ist es häufig eine sehr gute Näherung, das Spinsystem auf ein Molekül zu beschränken oder allenfalls noch Effekte wie Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigen. Die schnellen Molekülbewegungen mitteln alle anisotropen Wechselwirkungen wie z.B. dipolare Kopplungen aus. Die isotropen Wechselwirkungen sind kurzreichweitig und wie die Verteilung der Elektronen nahezu ausschließlich auf das Molekül beschränkt. In Festkörpern ist die Lage allerdings komplizierter: die dipolaren Wechselwirkungen skalieren zwar invers zur dritten Potenz des Abstandes, für eine statistische Verteilung gekoppelter Spins nimmt allerdings auch deren Anzahl auf einer Kugelschale bestimmten Abstands mit dem Quadrat des Abstandes zu. Es läßt sich daher nur sehr schwer eine Grenze des Spinsystems definieren. Das gilt insbesondere dann, wenn die Spins gleichartig sind. Man hat dann überhaupt keine Berechtigung mehr, eine Grenze zu ziehen, da man immer innerhalb und außerhalb der Grenze Spins hätte, die stark miteinander koppeln.

Dieses Problem ist in der NMR-Spektroskopie dramatischer als in der ESR-Spektroskopie. Auch in Festkörpern sind häufig die einzelnen Elektronenspins relativ gut voneinander isoliert (nur sehr schwach gekoppelt) und die Kopplungen zwischen den Kernspins sind auf der Energieskala der ESR-Spektroskopie in den meisten Fällen vernachlässigbar. Für reine Nebengruppentransitionsmetallkomplexe und stabile Radikale ist die Isolation nicht gegeben, diese verdünnt man daher häufig mit einer geeigneten diamagnetischen Matrix. Dennoch tritt das prinzipielle Problem der Abgrenzung des Spinsystems im Festkörper natürlich auch in der ESR-Spektroskopie auf.

Im Allgemeinen löst man das Problem pragmatisch und iterativ. Man versucht anhand des Spektrums zu erraten, welche Wechselwirkungen aufgelöst sind, d.h. zu klar erkennbaren Strukturen im Spektrum Anlaß geben. Diese Wechselwirkungen nimmt man in den Spin-Hamiltonian auf und behilft sich zur Simulation der restlichen Wechselwirkungen mit einer unspezifischen Linienverbreiterung. Zumeist wird dafür eine Gauss'sche Linienform angenommen, mitunter auch eine Linearkombination aus Gauss- und Lorentz-Form. Man versucht dann, durch Anpassung der Parameter eine Übereinstimmung des theoretischen Spektrums mit dem experimentellen zu erreichen, gelingt das nicht, so muß u.U. das Spinsystem erweitert werden.

Bei dieser Art des Herangehens ist natürlich die Linienbreite nicht mehr durch die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt. Wir werden später (§3.5) sehen, daß die Annahme einer monoexponentiellen Spin-Spin-Relaxation im Festkörper und damit auch die Annahme einer wohldefinierten Relaxationszeit T_2 oft problematisch ist. Die Ursache dafür ist genau das Vorliegen eines ausgedehnten dipolaren Kopplungsnetzwerks, dessen Auswirkungen experimentell nur selten sauber von den Auswirkungen der Spin-Spin-Relaxation getrennt werden können.

3.2 Die Bloch-Gleichungen

Die Auswirkung der Relaxation auf die Spin-Dynamik läßt sich am einfachsten für ein System mit nur zwei Zuständen verstehen. Wir hatten bereits im Kapitel 2 gesehen, daß wir der Spinpolarisation für ein großes Ensemble von Spins ein makroskopisches magnetisches Moment in z-Richtung, die longitudinale Magnetisierung zuordnen können. Der Kohärenz entspricht ein transversales magnetisches Moment. Diese beiden Momente lassen sich zu einem Vektor zusammenfassen, dessen Bewegung im Magnetfeld man klassisch beschreiben kann. In Abwesenheit der Relaxation ist die Komponente in z-Richtung eine Erhaltungsgröße, die Komponente in der xy-Ebene präzediert mit der Larmorfrequenz um die Magnetfeldachse. Die Larmorfrequenz entspricht der Energiedifferenz der beiden Eigenzustände, also in unserem Fall der Elektronen-Zeeman-Frequenz ω_S . Diese Sachverhalte lassen sich mit folgenden Differentialgleichungen ausdrücken

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_S M_y, \quad (3.1a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_S M_x, \quad (3.1b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 . \quad (3.1c)$$

Führen wir jetzt die in §3.1 begründete Relaxation der Magnetisierungskomponenten mit Erordnungsprozessen ein¹, so erhalten wir

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_S M_y - \frac{M_x}{T_2} , \quad (3.2a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_S M_x - \frac{M_y}{T_2} , \quad (3.2b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^{\text{GGW}} - M_z}{T_1} . \quad (3.2c)$$

Nehmen wir nun zunächst an, daß wir das System in einen Zustand gebracht haben, in dem transversale Magnetisierung und eine Abweichung der longitudinalen Magnetisierung vom Gleichgewichtswert M_z^{GGW} existieren. Einen solchen Zustand erreichen wir z.B. durch Anwendung eines Mikrowellenpulses mit dem Flipwinkel 90° in der Puls-ESR-Spektroskopie (siehe Kap. 6). Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung ergibt sich dann als Lösung des Differentialgleichungssystems (3.2a-c) als

$$M_x(t) = \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) [\cos(\omega_S t) M_x(0) - \sin(\omega_S t) M_y(0)] , \quad (3.3a)$$

$$M_y(t) = \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) [\cos(\omega_S t) M_y(0) + \sin(\omega_S t) M_x(0)] , \quad (3.3b)$$

$$M_z(t) = M_z^{\text{GGW}} + \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) [M_z(0) - M_z^{\text{GGW}}] . \quad (3.3c)$$

1. Man kann die folgenden Gleichungen auch als rein empirisch betrachten und gar keine Annahmen über die *Ursachen* der Relaxation machen. Das Auftreten zweier verschiedener Relaxationszeiten ist dann dadurch begründet, daß das Magnetfeld eine der Raumrichtungen (die z-Richtung) auszeichnet.

Zur Beschreibung eines Experiments mit kontinuierlicher Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes der Frequenz ω_{mw} sind die Gleichungen (3.2a-c) allerdings noch zu erweitern. Sie lauten dann ¹

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_S M_y - \omega_1 \sin(\omega_{\text{mw}} t) M_z - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3.4a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_S M_x + \omega_1 \cos(\omega_{\text{mw}} t) M_z - \frac{M_y}{T_2}, \quad (3.4b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 [\sin(\omega_{\text{mw}} t) M_x - \cos(\omega_{\text{mw}} t) M_y] + \frac{M_z^{\text{GGW}} - M_z}{T_1}, \quad (3.4c)$$

wobei die sogenannte Nutationsfrequenz (auch Rabi-Frequenz) $\omega_1 = 2\pi \cdot \mu_B g_e B_1 / h$ die Stärke des Mikrowellenfeldes charakterisiert. ² Diese Gleichungen sind von Felix Bloch, einem der Entdecker der NMR aufgestellt worden und werden ihm zu Ehren Bloch-Gleichungen genannt. Ihre Lösung stellen wir bis zur Diskussion der CW-ESR-Spektroskopie im Kapitel 4 zurück.

Spin-Relaxation im elektromagnetischen Wechselfeld

Bei der Diskussion der Bloch-Gleichungen haben wir gesehen, daß durch das *statische* Magnetfeld eine Raumrichtung ausgezeichnet wird, so daß sich für diese Richtung eine andere Relaxationszeit ergibt. Es stellt sich die Frage, ob es im elektromagnetischen *Wechselfeld* zu einem ähnlichen Effekt kommt. Die Antwort auf diese Frage ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn Experimente beschrieben werden sollen, in denen über längere Zeit starke elektromagnetische Wechselfelder angelegt werden. Im allgemeinen werden solche Felder in der *xy*-Ebene angelegt. Zunächst scheint die Richtung des Wechselfeldes von geringer Bedeutung zu sein, da es ja in der Regel viel kleiner ist als das statische Feld. Im Resonanzfall wird dieses Argument jedoch hinfällig. Der Spin präzediert dann nicht mehr um die Richtung des statischen Feldes, sondern um diejenige des Wechselfeldes. Zur Beschreibung dieses Prozesses ist es sinnvoll, mit einem Koordinatensystem zu arbeiten, in dem die Richtung des Wechselfeldes konstant bleibt. Ein solches

-
1. Wir nehmen hier ein zirkular polarisiertes Wechselfeld an. Dieser Punkt wird im Kapitel 4 kurz diskutiert.
 2. Wir haben hier eine (nahezu) isotrope Elektron-Zeeman-Wechselwirkung mit g -Werten nahe g_e angenommen. Für eine stark anisotrope Wechselwirkung wird die vom Elektronenspin erfahrene Feldstärke des Wechselfeldes genauso orientierungsabhängig wie diejenige des statischen Feldes. Das verkompliziert die Bloch-Gleichungen und ihre Lösung.

KS rotiert mit der Resonanzfrequenz um die z-Achse und wird deshalb als rotierendes Koordinatensystem bezeichnet (siehe auch §4.3). In diesem System werden die Spins nur noch senkrecht zur Richtung des Wechselfeldes mit T_2 relaxieren. In Feldrichtung erfordert die Relaxation den Austausch eines Energiebeitrages ω_1 zwischen dem Spinsystem und der Umgebung. Diese Art der Relaxation nennt man Relaxation im rotierenden Koordinatensystem und bezeichnet die zugehörige Relaxationszeit mit dem Symbol $T_{1\rho}$.

3.3 Kreuzrelaxation und Bewegungsgleichung

Bei der Behandlung größerer Spinsysteme werden die Differentialgleichungssysteme schnell unübersichtlich und es ist bequemer, zu einer Matrixschreibweise überzugehen, d.h. die Relaxation mit in die Bewegungsgleichung aufzunehmen. Dabei stößt man auf folgendes Problem. Sobald mehrere Übergänge existieren, sind Relaxationsprozesse denkbar, die Kohärenz auf einem Übergang in Kohärenz auf einem anderen Übergang umwandeln. Man spricht in diesem Fall von Kreuzrelaxation. Kreuzrelaxationsterme können jedoch nicht in einer Matrix von derselben Dimension wie die Dichtematrix dargestellt werden, da es keine Elemente gibt, die zwei Kohärenzen (also drei oder vier Zustände) miteinander verbinden. Untersucht man das Problem genauer, so findet man, daß die Dimension der Matrizen zur Formulierung einer Bewegungsgleichung mit Relaxation so groß sein muß wie die Anzahl der Elemente der Dichtematrix. Für ein System mit n Zuständen und der Hilbertraumdimension $n \times n$, erhält man eine Relaxationsmatrix Γ der Dimension $n^2 \times n^2$. Der Raum, der diesen Matrizen entspricht, wird Liouville-Raum genannt. Die Bewegungsgleichung mit Relaxation (engl. *quantum mechanical master equation*) lautet dann

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[H, \sigma(t)] - \hat{\Gamma} \{ \sigma(t) - \sigma_{\text{GGW}} \} . \quad (3.5)$$

Operatoren wie $\hat{\Gamma}$, die ein beliebiges Element einer Dichtematrix in ein beliebiges anderes Element überführen können, werden Superoperatoren genannt. Wir gehen hier nicht auf die Details der Matrixdarstellung und die algebraischen Besonderheiten von Gl. (3.5) ein, Einführung finden sich in Ernst/Bodenhausen/Wokaun [3.6] und in Muus/Atkins [3.5].

Für eine ganze Reihe von Experimenten ist es unnötig, die Relaxation von Kohärenzen im Detail zu betrachten. Dadurch vereinfacht sich die Beschreibung der Systemdynamik erheblich. Ein in der ESR sehr wesentliches Beispiel dafür sind Doppelresonanztechniken mit kontinuierlicher Einstrahlung, wir werden das im Kapitel 5 diskutieren.

3.4 Relaxation in Lösungen und Gasen

3.4.1 Allgemeine Betrachtungen

Moleküle in Gasen und Lösungen befinden sich in schneller Bewegung. Zur Relaxation muß eine Kopplung zwischen dieser mechanischen Bewegung der Moleküle und dem magnetischen Moment der Spins vorliegen. Die Art dieser Kopplung und ihre Stärke bestimmen die Relaxationszeiten. Allgemein wird zur Induktion eines Spinflips ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld benötigt, wobei die Geschwindigkeit der Änderung der Übergangsfrequenz für den Spinflip entsprechen muß. In Lösungen und Gasen kommen dafür die anisotropen Wechselwirkungen in Betracht, die wir beim Aufstellen des Spin-Hamiltonians in §2.5.1 vernachlässigt hatten, weil sie durch die Molekularbewegung ausgemittelt werden. Die Orientierungsabhängigkeit dieser Wechselwirkungen sorgt dafür, daß der Spin bei einer Bewegung des Moleküls im Magnetfeld oder bei Relativbewegungen von Molekülteilen bzw. verschiedenen Molekülen dipolare und quadrupolare Felder sieht, die sich mit der Zeit ändern. Diese Felder werden dann besonders effektiv für die Relaxation sein, wenn eine Molekülbewegung gerade mit einer charakteristischen Korrelationszeit abläuft, die der Übergangsfrequenz entspricht. Häufig handelt es sich dabei um die temperaturabhängige Rotationskorrelationszeit τ_c . Auch wenn die Rotationskorrelationszeit größer oder kleiner ist als die Übergangsfrequenz, wird sich natürlich ein gewisser Anteil der Moleküle mit der passenden Geschwindigkeit bewegen, dieser Anteil wird allerdings abnehmen, je weiter $1/\tau_c$ von der Übergangsfrequenz entfernt ist.

Die oben angestellten qualitativen Überlegungen gelten für die NMR wie für die ESR und lassen sich auf verschiedenem theoretischem Niveau quantifizieren. Genau wie für die resonante Absorption elektromagnetischer Wellen kann man für die Relaxation Über-

gangswahrscheinlichkeiten berechnen, die aber nun von der Frequenz des Übergangs und von τ_c abhängen werden. Die grundlegenden Gedanken dazu wurden von Bloembergen, Purcell und Pound entwickelt [3.7]. Eine umfassendere, halbklassische Theorie wurde von Redfield und Abragam eingeführt, die am besten zugänglichen Darstellungen beider Herangehensweisen finden sich in den Büchern von Slichter [3.3] und Abragam [3.2]. Auch rein quantenmechanische Beschreibungen sind versucht worden, führen allerdings zu den gleichen Ergebnissen wie halbklassische Theorien. Für langsame Bewegungen hat sich die stochastische Liouville-Gleichung [3.8] (engl. *stochastic Liouville equation*, SLE) als besonders erfolgreich erwiesen. Auf dieser Basis ist von Freed eine wohlfundierte Theorie für die Relaxation von Elektronenspins in (hochviskosen) Lösungen entwickelt worden [3.9-3.11]. Eine Zusammenfassung der in der ESR-Spektroskopie wichtigsten theoretischen Konzepte auf hohem theoretischen Niveau findet sich in Muus/Atkins [3.5]. Auf die Herleitungen im Rahmen dieser Theorien können wir hier nicht weiter eingehen, wir beschränken uns im Folgenden auf die wichtigsten Konzepte und Ergebnisse.

Betrachten wir zunächst die Wirkung des (stochastisch) zeitabhängigen Feldes auf das Ensemble von Spins mit der Übergangsfrequenz ω_0 . Wir können die Frage stellen, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Spin, der zur Zeit $t=0$ im Zustand α ist, sich zur Zeit $t=t_1$ im Zustand β befinden wird. Um diese Frage zu beantworten, müssen wir die Zeitabhängigkeit des Feldes charakterisieren. Zur Charakterisierung eines stochastischen Prozesses eignet sich die sogenannte Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$. Sie gibt an, wie stark das Feld zum Zeitpunkt t mit dem Feld zum Zeitpunkt $t+\tau$ korreliert ist. Hier genügt es zu bemerken, daß offensichtlich $G(0)>0$ gilt, und daß für Zeiten, die viel länger als die typische Korrelationszeit τ_c des betrachteten Bewegungsprozesses sind, G den Wert Null annimmt. Aus dieser mathematischen Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Feldes kann man durch Fourier-Transformation eine Beschreibung des Frequenzverhaltens des stochastischen Prozesses gewinnen. Die Fouriertransformierte von $G(t)$ wird als spektrale Dichtefunktion $J(\omega)$ bezeichnet. Ihre Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c ist in Abb. 3-1 schematisch dargestellt.

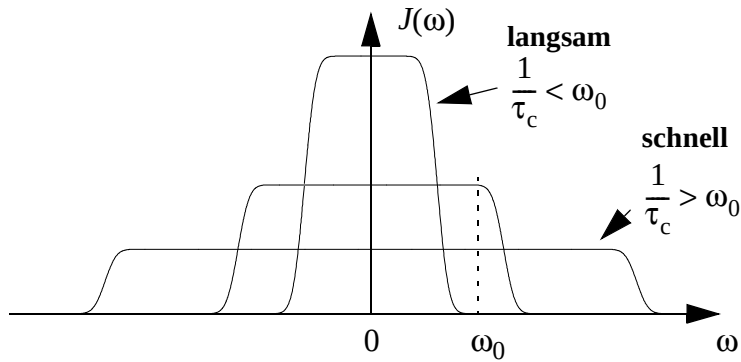


Abb. 3-1 Abhängigkeit der spektralen Dichte eines stochastischen Prozesses von der Frequenz ω und der Korrelationszeit τ_c (adaptiert von Slichter [3.3]). In erster Näherung ist $J(\omega) = \text{const.}$ für $\omega < 1/\tau_c$ und $J(\omega) = 0$ für $\omega > 1/\tau_c$.

Für Frequenzen, die deutlich kleiner sind als $1/\tau_c$, nimmt $J(\omega)$ einen konstanten Wert an. Da außerdem das Integral von $J(\omega)$ nicht von τ_c abhängt, wird der Plateauwert für kürzer werdende τ_c abnehmen. Qualitativ erwarten wir die schnellste Relaxation (die kürzeste Relaxationszeit T_1), wenn die spektrale Dichte bei der Übergangsfrequenz $J(\omega_0)$ maximal wird. Diese Bedingung wird in der Nähe von

$$\tau_c = \frac{1}{\omega_0} \quad (3.6)$$

erfüllt. Für längere τ_c ist die spektrale Dichtefunktion bei ω_0 bereits abgefallen, für kürzere τ_c verringert sich der Plateauwert. Eine genauere Rechnung zeigt, daß die Abhängigkeit von T_1 von τ_c durch den in Abb. 3-2 schematisch dargestellten Verlauf beschrieben wird.¹ Dieser Umstand erlaubt es, durch temperaturabhängige Messung von T_1 einen Bewegungsvorgang genauer zu charakterisieren- man kann offenbar die Temperatur herausfinden, bei der die typische Korrelationszeit der Bewegung dem Kehrwert der Übergangsfrequenz gleich ist. Eine unmittelbare Folgerung ist außerdem, daß die Empfindlichkeit solcher Relaxationsmessungen bezüglich der Geschwindigkeit der untersuchten Bewegungen von der Spektrometerfrequenz abhängt und damit innerhalb

1. Wir lassen hier außer Acht, daß bestimmte Relaxationsmechanismen auch kooperative Flips von zwei Spins (Flip-Flip bzw. Flop-Flop) induzieren können. In diesem Fall trägt natürlich auch die spektrale Dichte $J(2\omega_0)$ zur Relaxation bei. Wie sich aus dem dipolaren Alphabet (siehe S. 31) ersehen läßt, ist das für Relaxation durch dipolare Wechselwirkung zwischen Elektronenspins der Fall.

einer Art von Magnetresonanzspektroskopie vom Magnetfeld. Vergleicht man moderne NMR- und ESR-Spektrometer, so findet man, daß der Gewinn an "Zeitauflösung" durch die höhere Frequenz etwas mehr als zwei Größenordnungen beträgt.

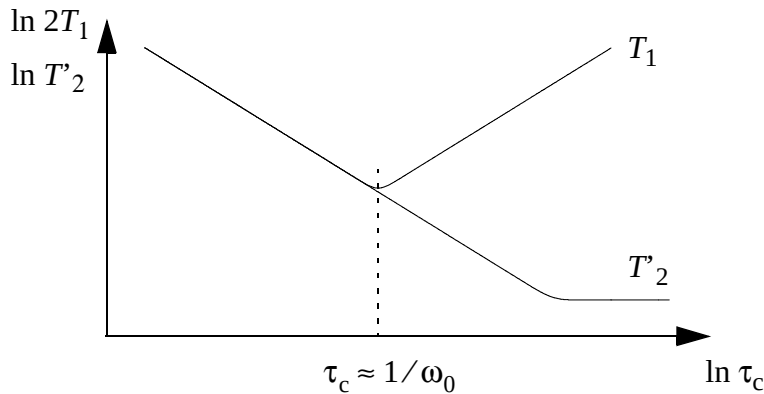


Abb. 3-2 Abhängigkeit der Relaxationszeiten T_1 und T'_2 von der Korrelationszeit eines stochastischen Prozesses (adaptiert von Slichter). Man beachte, daß $1/T_2 = 1/T'_2 + 1/(2T_1)$ gilt.

All unsere bisherigen Betrachtungen in diesem Abschnitt haben sich auf einen Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und seiner Umgebung, d.h., auf longitudinale Relaxation bezogen. Auch für die transversale Relaxation werden fluktuierende Felder benötigt, die die Spin-Flip-Flop-Prozesse induzieren. Da diese Prozesse jedoch energierhaltend sind, ist jetzt nicht mehr die spektrale Dichte bei der Übergangsfrequenz sondern die spektrale Dichte bei der Frequenz Null von Interesse. Da $J(0)$ mit der Korrelationszeit wächst, sollte die Spin-Spin-Relaxation umso schneller werden, je langsamer die Bewegung wird (siehe Abb. 3-2). Allerdings kann offensichtlich ein bewegungsinduzierter Relaxationsprozeß nicht schneller sein als die Bewegung selbst, d.h. es gilt wenigstens näherungsweise $T_2 \geq \tau_c$. Beide Überlegungen zusammengekommen zeigen, daß die Spin-Spin-Relaxationszeit T'_2 für lange τ_c einen konstanten Wert annehmen muß (siehe Abb. 3-2). Im Bereich kurzer Korrelationszeiten ist noch zu beachten, daß die longitudinale Relaxation auch zur Dephasierung der Spins (zum Zerfall der Kohärenz) beiträgt. Es gibt also mindestens zwei Beiträge zu der durch die Bloch-Gleichungen phänomenologisch eingeführten transversalen Relaxationszeit T_2 . Der durch T'_2 beschriebene Prozeß wird dabei mitunter auch als säkulare Verbreiterung und der Beitrag durch longitudinale Relaxation als Lebenszeit-Verbreiterung bezeichnet. Wie schon

weiter oben angedeutet, findet man für isotrop fluktuierende Felder, d.h. für die typische Situation in Flüssigkeiten

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} . \quad (3.7)$$

In dieser Situation ist die Linienbreite auf halber Höhe durch $2/T_2$ gegeben. Ferner ersieht man aus Abb. 3-2, daß für schnelle Bewegung (kleine τ_c) $T'_2 = 2T_1$ gilt, womit aus Gl. (3.7) $T_1 = T_2$ folgt. Das beobachtet man normalerweise auch in niedrigviskosen Lösungen.

Die anhand eines Zweiniveausystems gegebene Darstellung der Relaxation läßt sich prinzipiell auf Systeme mit mehreren Niveaus erweitern, indem man sie auf alle möglichen Übergänge des Systems anwendet. Zu beachten ist dabei, daß die Relaxationsprozesse auf den einzelnen Übergängen im Allgemeinen miteinander gekoppelt sind, weil die Population eines bestimmten Zustandes durch das Geschehen auf verschiedenen Übergängen beeinflußt wird. Oft kann dann durch die Separation von schnellen und langsamen Prozessen eine wesentlich einfachere Beschreibung gefunden werden als durch eine vollständige Rechnung.¹

3.4.2 Relaxationsmechanismen

Die in §3.4.1 gegebene generelle Beschreibung muß zur Anwendung auf ein konkretes System noch präzisiert werden. Dazu muß untersucht werden, welche Art fluktuierender Felder den Hauptbeitrag zur Relaxation liefert und welche Art von Übergängen durch diese Felder induziert werden kann. Neben verschiedenen Feldern (die den verschiedenen anisotropen Termen des Hamilton-Operators entsprechen) müssen auch verschiedene Bewegungsvorgänge in Betracht gezogen werden, z.B. kann bei bestimmten Temperaturen die Bewegung des Gesamtmoleküls die Relaxation dominieren, während bei anderen Temperaturen die Bewegung einer funktionellen Gruppe den Hauptbeitrag liefert. Wir können hier nur Faustregeln für das Auffinden der relevanten Prozesse geben.

1. Das Vorgehen ist demjenigen in der chemischen Reaktionskinetik ähnlich.

Bei Raumtemperatur in normalviskosen Lösungsmitteln ist der relevante Bewegungsprozeß zumeist die durch eine Rotationskorrelationszeit charakterisierte Bewegung des Gesamtmoleküls. Der relaxationsrelevante anisotrope Term des Hamiltonians ist im Allgemeinen derjenige mit der größten Wechselwirkungsenergie, siehe dazu Abb. 2-4. Für Systeme mit einem effektiven Spin $S > 1/2$ ist das fast immer die dipolare Kopplung zwischen den einzelnen Elektronenspins bzw. die Nullfeldaufspaltung. Dieser Term führt zu einer so schnellen Relaxation, daß solche Systeme im Allgemeinen in Lösung gar nicht beobachtet werden können (siehe auch Kap. 4). Für Systeme mit $S = 1/2$ ist im Fall organischer Radikale der größte Term häufig der anisotrope Anteil der Hyperfeinwechselwirkung, während für Nebengruppenmetallionen oft die Anisotropie der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung (g -Anisotropie) dominiert. Die letztere Situation trifft auch auf organische Radikale zu, die nahezu entartete Molekülorbitale aufweisen.

Neben den bisher diskutierten anisotropen Wechselwirkungen können auch isotrope Wechselwirkungen zur Relaxation beitragen, sofern sie durch Bewegungsprozesse moduliert werden. So können der isotrope g -Wert und die isotropen Hyperfeinkopplungen durch Stöße zwischen Molekülen oder beim Vorliegen intramolekularer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen auch durch die Brown'sche Molekülbewegung beeinflusst werden. Auch ein dynamisches Reaktionsgleichgewicht, z.B. bei einer intramolekularen Umlagerung, kann eine solche Modulation isotroper Wechselwirkungen erzeugen.

Ein weiterer grundlegender Relaxationsmechanismus ist Spinaustausch mit einem schneller relaxierenden System. Nehmen wir dazu an, daß es in der Probe zwei Sorten von Elektronenspins gibt, von denen eine sehr schnell relaxiert, z.B. weil sie ein $S > 1/2$ -System ist. Wir lassen außer Acht, ob wir diese schnell relaxierende Spezies überhaupt direkt beobachten können, nehmen aber an, daß sie sich wenigstens zeitweise der langsamer relaxierenden Spezies so weit annähert, daß eine Austauschwechselwirkung auftritt. Dann kann bildlich gesprochen ein Elektron der beobachteten langsam relaxierenden Spezies auf die schneller relaxierende Spezies übergehen, dort seinen Spinzustand wechseln und zurückkommen, was für den Beobachter wie eine Beschleunigung der Relaxation der langsam relaxierenden Spezies aussieht. Dieser Prozeß ist von eminenter praktischer Bedeutung, weil Sauerstoff als Triplettspezies ($S = 1$) in sehr vielen Systemen

die Rolle der schnell relaxierenden Spezies übernehmen kann. Daraus folgt einerseits, daß es zum Erzielen optimaler Auflösung in der ESR-Spektroskopie erforderlich sein kann, sauerstofffrei zu arbeiten. Andererseits kann man in Systemen, die besonders empfindlich auf Sauerstoff reagieren, Sauerstoffkonzentrationen über die Abnahme der Relaxationszeit messen. Das letztere Verfahren wird als ESR-Oxymetrie bezeichnet.

In Gasen bei genügend geringem Druck ist die Molekülrotation quantisiert und es muß ein Hamiltonian formuliert werden, der Spin- und Molekülrotationsterme enthält. In einem solchen System führt die Molekülrotation nicht zur Relaxation sondern zu einer definierten Evolution des Systems. Die Evolution kann im Prinzip durch Lösung der Bewegungsgleichung für den Gesamthamiltonian beschrieben werden. Relaxation kommt dann nur durch Stöße zwischen Molekülen und mit Gefäßwänden zustande, wobei wir jede Annäherung als Stoß verstehen müssen, die den Hamiltonian der einzelnen Moleküle signifikant verändert.¹

3.5 Relaxation im Festkörper

3.5.1 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung

Für isotrope Systeme wie Lösungen und Gase errechnen wir aus dem Spin-Hamiltonian eine endliche Anzahl von Übergangsfrequenzen. Die Spektrallinien bei diesen Frequenzen haben die Breite $2/T_2$ auf halber Höhe. Eine ähnliche Situation mit diskreten Linien ergibt sich für Einkristalle. Hier gibt es eine begrenzte Zahl von Lagen für die beobachtete Spezies, jede dieser Lagen ist durch ein lösungsähnliches Spektrum gekennzeichnet. In ungeordneten Festkörpern, z.B. mikrokristallinen Pulvern, amorphen System und Gläsern, sind dagegen alle Orientierungen gleichverteilt und diese kontinuierliche Orientierungsverteilung führt wegen der Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter zu einer Linienverbreiterung. In einfachen Fällen ergeben sich dabei charakteristische Linienformen (siehe Abb. 2-2). Eine Vielzahl kleiner anisotroper Wechselwirkungen führt jedoch zu einer Gauß'schen Verteilung der Resonanzfrequenzen, die Linie wird symmetrisch und Verbreiterungseffekte durch Relaxation können nicht mehr mit einem einfachen Blick auf das Spektrum erkannt werden.

1. Entsprechend ist der Stoßquerschnitt anzunehmen.

Obwohl die Spektren in den Fällen von Relaxations- und Anisotropieverbreiterung also ähnlich aussehen können, gibt es einen grundlegenden physikalischen Unterschied, den man experimentell ausnutzen kann. Strahlt man bei einer Frequenz innerhalb einer relaxationsverbreiterten Linie auf das System ein, so wird die gesamte Linie beeinflusst, sie verhält sich homogen. Wenn man stark genug einstrahlt, kann man die gesamte Linie zum Verschwinden bringen (sättigen), siehe Abb. 3-3a. Regt man dagegen eine orientierungsverbreiterte Linie an, so wird die Einstrahlung immer nur für einen Teil der beitragenden Spins resonant sein, nur der Anteil der Linie, der von diesen Spins herrührt, kann auch gesättigt werden. Man brennt sozusagen ein Loch in die Linie (*engl.* hole burning), sie verhält sich inhomogen, siehe Abb. 3-3b.

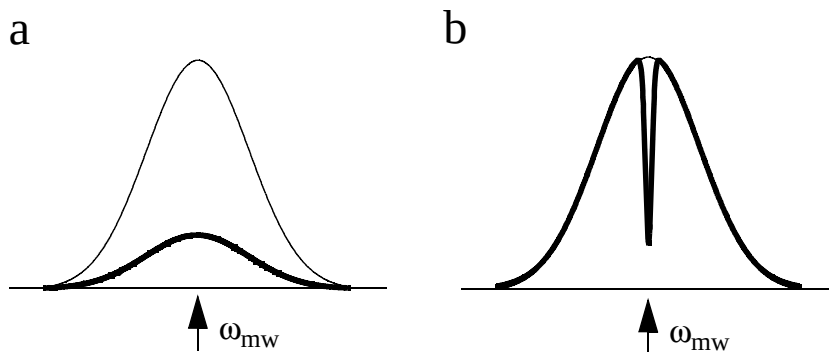


Abb. 3-3 Homogene (a) und inhomogene (b) Linienverbreiterung. Einstrahlung auf die homogene Linie führt zur Sättigung der gesamten Linie, bei Einstrahlung auf die inhomogene Linie wird ein Loch gebrannt.

Eine inhomogene Linie kann man sich als aus vielen homogenen Linien mit verschiedenen Resonanzfrequenzen zusammengesetzt denken.¹ Die Breite des gebrannten Lochs entspricht dann der homogenen Linienbreite. Da sich also durch geeignete Experimente² eine homogene Linienbreite auch im Festkörper bestimmen lässt, liegt es nahe diese Linienbreite mit der transversalen Relaxationszeit T_2 zu assoziieren. Das wird häufig auch getan. Allerdings entspricht diese Verwendung des Symbols nicht mehr seiner Definition über die Bloch-Gleichungen, und man spricht deshalb besser von der Phasengedächtniszeit T_m (*engl.* phase memory time). Homogene Linienverbreiterung kann im

1. Außer anisotropen Wechselwirkungen können auch nicht aufgelöste Hyperfeinkopplungen und Magnetfeldinhomogenitäten eine inhomogene Linienverbreiterung bewirken.

2. Wir werden im Kapitel 6 weitere solcher Experimente diskutieren.

Übrigen auch durch zeitlich konstante dipolare Kopplungen zwischen vielen gleichartigen Spins erzeugt werden, wobei es sich strenggenommen nicht um einen Relaxationsprozeß handelt. Die zeitliche Entwicklung des Spinsystems ist in diesem Fall völlig deterministisch und kann prinzipiell durch Lösen der Bewegungsgleichung für den Spin-Hamilton-Operator beschrieben werden. Der Signalzerfall kann zumindest partiell rückgängig gemacht werden, was für Relaxationsprozesse nicht der Fall ist. Aus all diesen Gründen ist T_2 im Festkörper keine wohldefinierte Größe und ist einer theoretischen Behandlung häufig nicht zugänglich. Wir beschränken uns deshalb auf die Bemerkung, daß die transversale Relaxation in Festkörpern im Allgemeinen sehr viel schneller ist als die longitudinale und werden im Folgenden hauptsächlich T_1 diskutieren.

3.5.2 Relaxationsmechanismen

In kristallinen Festkörpern kommen als Freiheitsgrade für den Energieaustausch mit dem Spinsystem hauptsächlich Gitterschwingungen in Betracht. Gitterschwingungsmoden kann man Energien zuordnen, der Übergang zwischen zwei Moden erfolgt dann unter Abgabe oder Aufnahme eines Energiebetrags, den man auch als Phonon bezeichnet.¹ Die Ankopplung der Phononen an das Spinsystem erfolgt durch eine Modulation des Kristallfeldes, die sich den Spins wiederum über die Spin-Bahn-Kopplung mitteilt. Die Dichte der Phononen bei einer bestimmten Frequenz übernimmt jetzt die Rolle der spektralen Dichte des stochastischen Prozesses in Lösungen. Sie ist ebenfalls temperaturabhängig. Dem für Lösungen diskutierten Prozeß der longitudinalen Relaxation entspricht ein Spinflip unter Abgabe oder Aufnahme eines Phonons. Dieser Prozeß wird im Festkörper als direkter Prozeß bezeichnet. Man findet für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit für Spins $S=1/2$ [3.12]

$$\frac{1}{T_{1D}} \sim \omega_0^3 B_0^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right), \quad (3.8)$$

woraus sich in der Hochtemperatur- und Hochfeldnäherung $T_{1D} \sim B_0^{-4} T^{-1}$ ableiten läßt. Die Zunahme der Relaxationsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist also für den direk-

1. Ein Phonon ist also das “akustische Äquivalent” zu einem Photon.

ten Prozeß sehr gering. Entsprechend hat man gefunden, daß er die Relaxation nur bei sehr niedrigen Temperaturen dominiert.

Wenn man die Ankopplung der Gitterschwingungen an das Spinsystem störungstheoretisch behandelt, so ergibt sich der direkte Prozeß als Lösung des Problems in einer Behandlung bis zur ersten Ordnung. Eine Behandlung bis zur zweiten Ordnung zeigt, daß auch Prozesse auftreten können, die zwei Phononen benötigen. In Anlehnung an die optische Spektroskopie kann man solche Prozesse als Raman-Prozesse bezeichnen. Bildlich gesprochen nimmt das Spinsystem dabei ein hochenergetisches Phonon auf, geht dabei in einen virtuellen angeregten Zustand über und gibt sofort ein anderes hochenergetisches Phonon ab. Nur die Differenz der beiden Phononenenergien muß der Frequenz des ESR-Übergangs entsprechen. Zunächst erschien dieser Prozeß als sehr unwahrscheinlich. Die Phononen sind jedoch Boltzmann-verteilt, d.h., das Maximum der Phonondichte liegt etwa bei kT . Bei höheren Temperaturen wird die geringe Wahrscheinlichkeit eines Zwei-Phononen-Prozesses durch die höhere Phonondichte hochenergetischer Phononen überkompensiert, zumal ja nun Phononen in einem ganzen Energieband anstelle von solchen mit einer definierten Energie zur Relaxation beitragen können. Die Temperaturabhängigkeit von Raman-Prozessen kann zwischen $T_{1R} \sim T^{-5}$ und $T_{1R} \sim T^{-9}$ liegen.

Zwei-Phononen-Prozesse können ausgesprochen effizient werden, wenn sie nicht über ein virtuelles angeregtes Niveau, sondern über einen tatsächlich vorhandenen angeregten Zustand verlaufen können. Es ist sofort ersichtlich, daß die Anforderungen an das "Zusammentreffen zweier passender Phononen" dann nicht mehr so streng sind. Wenn das Spektrum der Phononen wesentlich breiter ist als die inverse Lebensdauer des angeregten Zustandes, kann man diesen Prozeß sogar als einen direkten Prozeß in einem System mit mehr als zwei Spinzuständen betrachten. Dieser Prozess wurde zuerst von Orbach beschrieben und wird deshalb als Orbach-Prozeß bezeichnet. Wenn der angeregte Zustand um einen Betrag Δ höher liegt als der Grundzustand des Systems und

wenn $kT \ll \Delta$ gilt, so findet man für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit [3.12]

$$\frac{1}{T_{10}} \sim \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right). \quad (3.9)$$

Das ist insofern bemerkenswert, als sich aus der Messung der Temperaturabhängigkeit die Energiedifferenz Δ bestimmen läßt, die mit anderen Messungen schwer zugänglich sein kann.

Quantitative Berechnungen für die oben beschriebenen Relaxationsmechanismen können in der Kristallfeldtheorie vorgenommen werden, Anwendungen befassen sich zumeist mit Nebengruppenmetallionen oder mit Defektzentren in Kristallen. Für Gläser ist die Lage wesentlich komplexer. Da aber die Ankopplung der Phononen an das Spinsystem ein lokales Phänomen ist, geht man häufig davon aus, daß die Relaxation in Gläsern mit den für Kristalle gültigen Modellen beschrieben werden kann, wobei man eine Verteilung der Modellparameter annehmen muß. In organischen Molekulkristallen können Bewegungsfreiheitsgrade vorliegen, deren Relaxationsbeiträge sich nicht mit den oben beschriebenen Mechanismen erklären lassen, sondern für die eine Behandlung analog derjenigen für Lösungen nötig ist. In noch stärkerem Maße gilt das für Polymere knapp unterhalb der Glas temperatur. Das Relaxationsverhalten paramagnetischer Spezies in solchen Proben entspricht demjenigen in einer hochviskosen Lösung. Die Relaxationstheorie von Freed für langsam taumelnde Moleküle [3.9-3.10] (*engl.* slowly tumbling molecules) ist für diesen Fall adäquat, sie ist ebenfalls von Freed auch auf anisotrope Lösungen erweitert worden [3.11].

3.6 Zugänge zur Dynamik

3.6.1 Magnetresonanz und Bewegung

In §3.4 hatten wir gesehen, daß die Bewegung paramagnetischer Spezies sowohl relativ zum Magnetfeld als auch relativ zueinander zu Relaxationseffekten führt. Außerdem hatten wir bereits in §2.5.1 darauf hingewiesen, daß die schnelle Bewegung der Teilchen in Flüssigkeiten anisotrope Wechselwirkungen “ausmittelt”. Da neben der Bestimmung

der Struktur auch die Charakterisierung der Dynamik ein wichtiger Anwendungsbereich der Spektroskopie ist, gehen wir an dieser Stelle näher darauf ein, wie sich Moleküldynamik und Bewegung von Molekülen in Bezug auf das Magnetfeld auf ESR-Experimente auswirken.

Zunächst einmal können wir Bewegungen in translatorische und rotatorische Bewegungen untergliedern. Da der in Kapitel 2 eingeführte Spin-Hamiltonian translationsinvariant ist, haben translatorische Bewegungen des gesamten Spinsystems keinen Einfluß auf das ESR-Experiment. Mitunter ist allerdings die Charakterisierung translatorischer Bewegungen von Interesse, da sie die mikroskopische Grundlage von Diffusionsprozessen sind. Um ein Magnetresonanzexperiment zu entwerfen, das auf Translationsbewegungen empfindlich ist, muß die Translationsinvarianz des Spin-Hamiltonians aufgehoben werden. Die einfachste Möglichkeit dazu ist die Einführung eines Magnetfeldgradienten in z-Richtung.¹ Die theoretische Behandlung wird am einfachsten, wenn dieser Feldgradient linear ist. Eine Bewegung der paramagnetischen Spezies führt dann zu einer Änderung ihrer Resonanzfrequenz, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\mu_B g}{\hbar} \cdot \frac{dB}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (3.10)$$

Insbesondere mit Pulstechniken (siehe Kapitel 6) ist es relativ einfach möglich, eine solche zeitliche Änderung der Resonanzfrequenz zu messen. Translatorische Relativbewegungen zwischen den Spins eines Spinsystems, z.B. zwischen zwei gekoppelten Elektronenspins verändern den Hamiltonian auch beim Vorliegen eines homogenen Magnetfeldes. Solange es sich um rein dipolare Kopplungen handelt, kann dieser Prozeß durch die Zeitabhängigkeit des Spin-Spin-Abstandsvektors beschrieben werden. Beim Vorliegen von Austauschkopplungen oder von Fermi-Kontaktwechselwirkungen zwischen Kernspins und Elektronenspins wird eine volle quantenmechanische Behandlung des Problems nötig.

1. Feldgradienten in x- oder y-Richtung führen in der Hochfeldnäherung nur zu nichtsäkularen Beiträgen zum Hamiltonian- zumindest, was die Elektronenspins betrifft.

Rotatorische Bewegungen des gesamten Spinsystems haben einen Einfluß auf das ESR-Experiment, sobald mindestens eine der Wechselwirkungen im Spin-Hamiltonian anisotrop ist und das ist der Normalfall. Auch in diesem Fall wird die Resonanzfrequenz zeitabhängig, wobei allerdings der funktionale Zusammenhang im Allgemeinen wesentlich komplizierter ist als der durch Gl. (3.10) gegebene. Rotatorische Relativbewegungen zwischen Spins eines Spinsystems haben in der Regel auch einen Einfluß auf den Hamiltonian. Eine Ausnahme bildet eine Wechselwirkung mit axialer Symmetrie, wenn die Drehung um die Symmetrieachse erfolgt.

Außer nach ihren Symmetrieeigenschaften können Bewegungen auch nach ihrer charakteristischen Zeitkonstante τ_c klassifiziert werden. Betrachten wir hierbei zunächst solche Bewegungen, die schnell auf der Zeitskala der ESR-Spektroskopie sind, d.h. für die $1/\tau_c \gg \nu_0$ gilt.¹ In diesem Fall kann man mit einem durch die Bewegung ausgemittelten Spin-Hamiltonian arbeiten, alle restlichen dynamischen Effekte sind (nur noch) relaxationswirksam. Die Art der Ausmittelung wird von der Trajektorie der Bewegung und den Spezifika der Wechselwirkung bestimmt. Wenn die Bewegung alle Raumrichtungen gleichmäßig abtastet, d.h. wenn die Orientierungsverteilung im zeitlichen Mittel isotrop ist, spricht man von einer isotropen Bewegung. Eine solche Bewegung ist z.B. die Brown'sche Molekularbewegung in Flüssigkeiten. Schnelle isotrope Bewegungen mitteln alle anisotropen Beiträge zum Hamiltonian aus. Ein weiterer wichtiger Bewegungstyp sind Sprungprozesse, bei denen dem System eine begrenzte Anzahl von Vorzugsorientierungen zur Verfügung stehen, zwischen denen es mit einer Zeitkonstante τ_c "springt". Die einzelnen Orientierungen können gleichbesetzt sein, es kann aber auch unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten dafür geben, das System in einer bestimmten Orientierung anzutreffen.² In jedem Fall bestimmt die Symmetrie der Verteilung die Symmetrie des ausgemittelten Hamiltonians. Oft sind die Vorzugsorientierungen über eine Symmetrieoperation miteinander verbunden. Ist dies eine mindestens dreizählige Drehachse, so werden alle Wechselwirkungsterme im ausgemittelten Hamiltonian axialsymmetrisch mit der Drehachse als Vorzugsachse. Ein letzter wichtiger Bewegungstyp sind

1. ν_0 ist die ESR-Resonanzfrequenz.

2. Das System kann in den einzelnen Vorzugsorientierungen eine verschieden große Gesamtenergie haben. Die Verteilung ist dann eine Boltzmann-Verteilung.

Kleinwinkelbewegungen, d.h. begrenzte Auslenkungen um eine bestimmte Ruhelage. Auch eine schnelle Kleinwinkelbewegung verändert in der Regel nicht die grundlegende Symmetrie des Hamiltonians gegenüber derjenigen in Ruhe, führt aber zu einer Verringerung der Anisotropie und möglicherweise zu einer quantitativen Änderung der Asymmetrie der Wechselwirkungen. Während Ausmittlungen von winkelabhängigen Wechselwirkungen durch eine Orientierungsverteilung anschaulich keine Probleme bereiten, ist bei der Betrachtung von Ausmittlungen abstandsabhängiger Wechselwirkungen Vorsicht geboten. Diese Wechselwirkungen sind in der Regel mindestens der dritten Potenz des Abstandes invers proportional, d.h. die kürzeren Abstände tragen überproportional zum gemittelten Wechselwirkungsparameter bei. Eine gemittelter "ESR-Abstand" ist daher kleiner als das tatsächliche zeitliche Mittel des Abstands- um wieviel genau kann man nur bei einer genauen Kenntnis des Bewegungsprozesses angeben.

Für $1/\tau_c \approx \nu_0$ werden, wie bereits in §3.4.1 erläutert, die stärksten Effekte auf die Spin-Gitter-Relaxation erwartet. In diesem Regime kommt es auch nur noch zu einer teilweisen Ausmittlung anisotroper Wechselwirkungen. Die Linienform in ESR-Spektren ist dann stark von τ_c und damit von der Temperatur abhängig. Wenn im Grenzfall sehr langsamer Bewegung anisotrope Wechselwirkungen im Spektrum aufgelöst sind, so kann die Untersuchung der temperaturabhängigen Linienformänderungen auch Aufschluß über die Art des Bewegungsprozesses (siehe vorheriger Absatz) geben. Die entsprechende Theorie [3.9-3.11] und Computerprogramme zur Simulation von Spektren wurden von der Freed-Gruppe entwickelt.

Im Bereich sehr langsamer Bewegungen, $1/\tau_c \ll \nu_0$, würde man für ein Zweiniveausystem ($S=1/2$ ohne gekoppelte Kernspins) als einzigen Bewegungseffekt longitudinale Relaxation erwarten. Allgemein beginnt jedoch der Bereich langsamer Bewegung erst bei $1/\tau_c \ll (\Delta\nu)_{\min}$, wobei $(\Delta\nu)_{\min}$ der kleinsten im Ruhespektrum noch aufgelösten Energiedifferenz entspricht.¹ Anhaltspunkte für solche Energiedifferenzen gibt Abb. 2-4, eine untere Grenze ist durch die transversale Relaxationszeit T_2 oder die Phasen-

1. Es kann sich dabei um die Aufspaltung zweier Spektrallinien oder auch um den Abstand zweier Linienformsingularitäten (Maxima, Minima, Wendepunkte) handeln.

gedächtniszeit T_m gegeben. Für typische Proben ist die ESR-Spektroskopie auf Bewegungen in einem Bereich von $\tau_c = 10^{-10} \dots 10^{-5}$ s empfindlich. Doppelresonanzmethoden wie ENDOR haben eine höhere Auflösung und können daher auch durch etwas langsamere Bewegungen beeinflusst werden.

Will man noch langsamere Bewegungen mittels ESR-Spektroskopie charakterisieren, so muß man auf spezielle Experimente zurückgreifen. Eine physikalische Grenze ist dabei nur durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 gegeben, d. h. Bewegungen mit $\tau_c \gg T_1$ können durch keinerlei ESR-Experiment mehr nachgewiesen werden. Bewegungen mit $T_1 > \tau_c \gg T_2$ weist man am besten mit folgendem allgemeinen Verfahren nach. Zuerst präpariert man das Spinsystem in einen definierten Nichtgleichgewichtszustand bezüglich der Besetzungen seiner Zustände. Danach läßt man eine Mischzeit t_{mix} vergehen, die im erwarteten Zeitbereich der Bewegung liegt. Anschließend untersucht man den Zustand des Systems unter dem durch die Bewegung veränderten Hamiltonian. Durch Messungen bei verschiedenen Mischzeiten kann dann häufig ein recht genaues Bild vom Bewegungsprozeß gewonnen und seine Geschwindigkeit bestimmt werden. Maßgeschneiderte Methoden zur Untersuchung der Dynamik können vor allem in der Puls-ESR entwickelt werden. Dieses Gebiet ist ebenfalls von der Gruppe um Freed vorangetrieben worden [3.14], wir werden im Kapitel 6 näher darauf eingehen.

3.6.2 Sättigungstransfer-ESR

Neben der Analyse der Linienformen in CW-ESR-Spektren ist die Sättigungs-Transfer-ESR [3.13,3.15] (*engl.* saturation transfer ESR) die am weitesten verbreitete Methode zur Charakterisierung der Dynamik paramagnetischer Spezies. Sie gehört zu den nur durch die longitudinale Relaxation beschränkten Methoden, die im letzten Absatz von §3.6.1 allgemein beschrieben sind. Sie ist deshalb besonders für langsame Bewegungen geeignet. Das Experiment beruht auf der in §3.5.1 erläuterten Möglichkeit, in eine inhomogen verbreiterte Linie ein spektrales Loch zu brennen. Das spektrale Loch wird dadurch verursacht, daß Spins mit einer schmalen Verteilung von Resonanzfrequenzen eine Nichtgleichgewichtspolarisation aufweisen. Durch eine Bewegung der paramagnetischen Spezies werden sich nun die Resonanzfrequenzen der betroffenen Spins ändern.

Je nach der Art der Bewegung führt das nur zu einer Verbreiterung des spektralen Lochs (z.B. Kleinwinkelbewegung), zu einer Verschiebung und Verbreiterung oder zum Entstehen von Löchern an definierten anderen spektralen Positionen (das kann der Fall bei einer Sprungbewegung sein). Als Beispiel ist in Abb. der Fall der W-Band-ESR eines Nitroxid-Radikals dargestellt. Das Spektrum ist durch die Anisotropie der Elektron-Zeman-Wechselwirkung dominiert, nahe am rechten Rand des Spektrums sind nur noch Spins von Radikalen in Resonanz, für die die Z-Richtung des Molekül-Koordinatensystems nahezu mit der Magnetfeldrichtung übereinstimmt. Jegliche Bewegung¹ wird nun dazu führen, daß die Magnetfeldachse in X- oder Y-Richtung ausgelenkt wird, die Spins also bei niedrigerem Feld in Resonanz sind. Das spektrale Loch verschiebt sich nach links, im Allgemeinen wird es sich außerdem verbreitern.² Das veränderte Lochmuster kann nun mit geeigneten Verfahren detektiert werden [3.13].

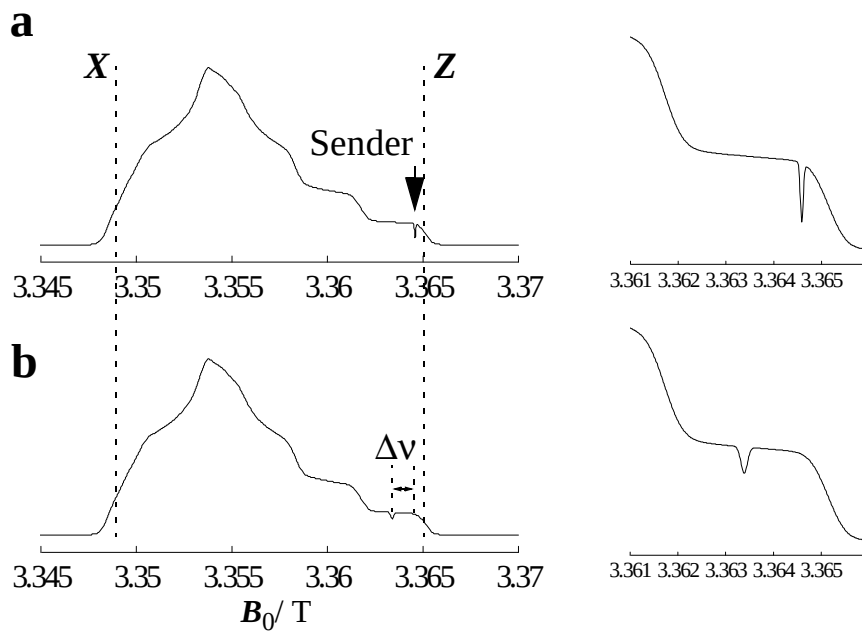


Abb. 3-4 Schematische Darstellung der Sättigungstransfer-ESR an einem Nitroxid-Radikal bei W-Band-Frequenzen. a) Ein spektrales Loch wird bei einem Feld gebrannt, an dem Spins in Resonanz sind, für die die Z-Achse des Molekül-KS nahezu mit der Magnetfeldachse übereinstimmt. b) Durch eine Bewegung des Radikals hat sich die Orientierung der Radikale verändert, das Resonanzfeld hat sich verringert und seine Verteilung hat sich verbreitert.

1. Ausgenommen natürlich eine Rotation um die Z-Achse des Molekül-KS.
2. Für eine Rotationsdiffusion mit sehr kleinen Winkelschritten kann man zeigen, daß exakt in Z-Richtung der Effekt der Bewegung verschwindet [3.13]. Auf dieses Detail gehen wir hier nicht ein, außerdem haben wir in Abb. 3-4 den Effekt überzeugt.

Literatur:

- [3.1] C.P. Poole, H. A. Farach (Hrsg.), *Handbook of Electron Spin Resonance*, AIP Press, New York, 1994; Kap. III.
- [3.2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford, 1983.
- [3.3] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., Springer, Berlin, 1990.
- [3.4] J. A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 1994.
- [3.5] L.T. Muus, P.W. Atkins (Hrsg.), *Electron Spin Relaxation in Liquids*, Plenum, New York, 1972.

Weiterführende Literatur:

- [3.6] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, 1987.
- [3.7] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [3.8] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **26** Suppl. 1, (1969).
- [3.9] J.H. Freed, G.V. Bruno, C.F. Polnaszek, *J. Phys. Chem.* **75**, 3385 (1971).
- [3.10] J.H. Freed, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 265 (1972).
- [3.11] C.F. Polnaszek, G.V. Bruno, J.H. Freed, *J. Chem. Phys.* **58**, 3185 (1973).
- [3.12] R. Orbach, H.J. Stapleton in *Electron Paramagnetic Resonance* (Hrsg. S. Geschwind), Plenum, New York, 1972, S. 121.
- [3.13] J.S. Hyde, L.R. Dalton in “*Spin Labeling II- Theory and Applications*” (Hrsg. L.J. Berliner), Academic Press, New York, 1979, Ch. 1.
- [3.14] J. Gorcester, G.L. Millhauser, J.H. Freed in “*Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*” (Hrsg. L. Kevan, M.K. Bowman), Wiley, New York, 1990, Ch. 3.
- [3.15] M.A. Hemminga, P.A. de Jager, in “*Biological Magnetic Resonance*” (Hrsg. L.J. Berliner, J. Reuben), Vol. 8, Plenum, New York, 1989, Kap. 3.

4.1 Ein einfaches CW-ESR-Spektrometer

Im Kapitel 2 haben wir diskutiert, bei welchen Frequenzen ein Spinsystem Energie aus einem elektromagnetischen Wechselfeld absorbiert. Um das entsprechende Spektrum zu detektieren, müßte man die Probe in ein bestimmtes Magnetfeld bringen, und ihre Absorption als Funktion der eingestrahnten Frequenz messen. Allerdings läßt sich eine elektronische Schaltung für die empfindliche Detektion eines Signals nur für ein sehr schmales Frequenzband aufbauen. Dieses Problem löst man dadurch, daß man die Frequenz festhält und die Absorption als Funktion des statischen Magnetfeldes mißt. Dadurch wird zwar die Analyse der Spektren etwas erschwert, man erhält aber im Prinzip die gleiche Information als würde man die Frequenzabhängigkeit der Absorption messen.

Bei der Messung der Absorption der Probe muß man beachten, daß die thermische Polarisation der Elektronenspins im Allgemeinen sehr klein ist (siehe §2.5.3) und daß sie in vielen Proben sehr stark verdünnt sind. Man muß daher erwarten, daß nur ein sehr kleiner Teil der eingestrahnten Mikrowelle absorbiert wird. Um die kleine Differenz genau zu messen, baut man das Spektrometer so auf, daß es in Abwesenheit von Absorption in eine Balance gebracht werden kann. In der Balance ist das Signal Null, so daß die Störung durch die Absorption empfindlich detektiert werden kann. Außerdem ist es günstig, das elektromagnetische Wechselfeld durch einen Resonator zu überhöhen.

Diese Ideen führen zum Prinzip der Reflektionskavität (*engl.* reflection cavity). Eine Kavität ist ein Hohlraum, dessen Abmessungen in der Größenordnung der Wellenlänge des Wechselfeldes liegen. Im X-Band (9.5 GHz) sind das etwa 3 cm, im W-Band (95 GHz) 3 mm. Für eine geeignete Geometrie des Hohlraums bildet sich bei Einstrahlung von Mikrowellen der passenden Frequenz in demselben eine stehende Welle. Das Einstellen der exakten Frequenz bezeichnet man als Abstimmen (*engl.* tuning). In einem idealen Resonator würde im abgestimmten Zustand überhaupt keine Absorption stattfinden und das Feld würde unendlich überhöht werden (Resonanzkatastrophe). Reale Resonatoren weisen kleine Mikrowellenverluste auf (siehe unten). Es wird daher ein kleiner Teil der Mikrowelle absorbiert und dem Resonator läßt sich eine Impedanz (ein Wechselstromwiderstand) zuordnen. Durch ein geeignetes, abstimmbares Kopplungselement kann man erreichen, daß die Impedanz des Resonators derjenigen in der Zuleitung angepaßt ist. In diesem abgeglichenen Zustand ¹ findet kein Energieaustausch zwischen der Mikrowellenquelle und dem Resonator statt ², der Resonator reflektiert keine Mikrowelle. Man sagt, der Resonator ist kritisch gekoppelt. Sobald man nun durch Veränderung des Magnetfeldes einen Übergang in Resonanz bringt, wird zusätzlich Mikrowelle absorbiert, d.h., die Impedanz des Resonators wird größer. Dadurch ist die Schaltung nicht mehr abgeglichen und es wird Mikrowelle am Resonator reflektiert. Diese Reflektion ist das Signal, das nun zu detektieren ist.

Wenn der Detektor sich in der Zuleitung zwischen Mikrowellenquelle und Resonator befinden würde, so wäre er ständig in einem großen Mikrowellenfeld und es müßte trotz des Reflektionsaufbaus eine kleine Änderung eines großen Signals gemessen werden. Man kann sich aber zunutze machen, daß Mikrowellen eine Laufrichtung haben. Mit einem Zirkulator gelingt es, die zum Resonator laufende und die vom Resonator kommende Mikrowelle voneinander zu trennen (siehe Abb. 4-1). Nur die reflektierte Mikrowelle läuft also zum Detektor. Als Detektor wird meist eine Mikrowellendiode benutzt.

Der Aufbau mit der Diode hat allerdings den Nachteil, daß Rauschen über einen breiten Frequenzbereich in das Signal eingeht. Dem kann man abhelfen, indem man das

1. Im Englischen bezeichnet man diesen Abgleich als *matching*.

2. Nur beim Einschalten wird der Resonator in einer Zeitspanne von wenigen Nanosekunden bis Mikrosekunden "aufgeladen".

Signal mit einer bestimmten Frequenz moduliert. Rauschen mit anderer Frequenz kann dann durch eine phasenempfindliche Detektion ausgeschlossen werden, wodurch sich die Empfindlichkeit erheblich erhöht. Das Signal kann am bequemsten dadurch moduliert werden, daß man das Magnetfeld moduliert. Dazu genügt ein kleines Zusatzfeld, das man durch Spulen außerhalb des Resonators erzeugt und das typischerweise mit 100 kHz moduliert ist. Diese Feldmodulationstechnik hat neben der Empfindlichkeitssteigerung weitere Konsequenzen. Zunächst beobachtet man die Änderung des Signals mit der Feldänderung, d.h. die erste Ableitung der feldabhängigen Absorption. Das ist einerseits ein Vorteil, da abgeleitete Spektren besser aufgelöst sind. Da mathematisches Ableiten das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtern würde, entspricht die Messung eines abgeleiteten Spektrums in gewisser Weise einer Empfindlichkeitssteigerung. Andererseits muß man die Amplitude der Feldmodulation der Linienbreite anpassen, um eine maximale Empfindlichkeit zu erhalten (siehe §4.3). Für sehr breite Linien scheitert das, da aus technischen Gründen Modulationsamplituden von mehr als etwa 40 G (4 mT) kaum realisierbar sind. In solchen Fällen kann die Echodetektion des ESR-Signals günstiger sein, da in diesem Fall die Absorption und nicht ihre Ableitung detektiert wird. Im Prinzip könnte man auch CW-ESR-Spektrometer bauen, die direkt die Absorption messen, der Aufwands für das Detektionssystem wäre dann allerdings größer, ohne daß für den größten Teil aller Proben Vorteile entstünden.

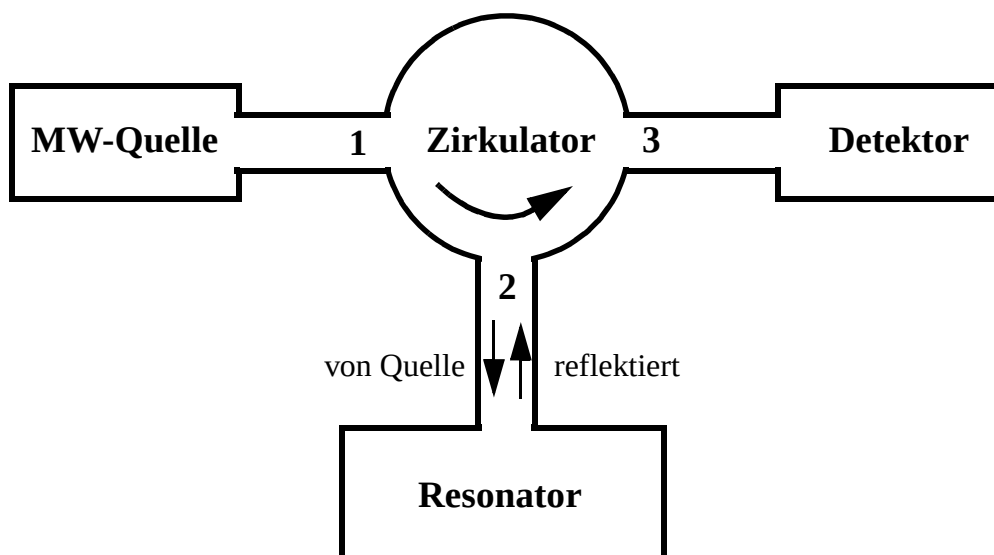


Abb. 4-1 Schaltung für die Messung mit einer Reflektionskavität. Der Zirkulator stellt sicher, daß Mikrowelle, die bei 1 eintritt nur bei 2 austreten kann und Mikrowelle, die bei 2 eintritt, nur bei 3 austreten kann.

Um die Linienform nicht zu verfälschen und quantitative Messungen vornehmen zu können, sollte der Detektor linear arbeiten. Dabei ist zu beachten, daß eine Mikrowellen-Diode ihren linearen Bereich nicht in der Nähe eines Nullsignals sondern in der Umgebung eines sogenannten Arbeitspunktes aufweist. Man legt deshalb ein konstantes Grundsignal an, so daß sich die Diode in Abwesenheit von Resonanz an ihrem Arbeitspunkt befindet. Dieses Grundsignal erzeugt man, indem man etwas Mikrowelle von der Quelle abzweigt und über einen sogenannten Referenzarm zum Detektor leitet. In den Referenzarm ist ein Abschwächer (*engl.* attenuator) eingebaut. Dieser wird so eingestellt, daß die Diode den Strom abgibt, der ihrem Arbeitspunkt entspricht, typisch sind das 200 mA.

Das Signal wird nach der Detektion verstärkt. Es ist an dieser Stelle immer noch mit der Frequenz der Feldmodulation moduliert. Diese modulierte Komponente wird mit dem phasensensitiven Detektor (PSD) gemessen. Das resultierende Signal ist nun eine Gleichspannung, die mit einem Analog-Digital-Wandler (*engl.* analog-digital converter, ADC) digitalisiert und in einem Computer gespeichert wird. Von dort aus erfolgen Weiterverarbeitung oder Ausdrucken des Spektrums. Der aus dem oben Gesagten folgende Gesamtaufbau des Spektrometers ist in Abb. 4-2 wiedergegeben.

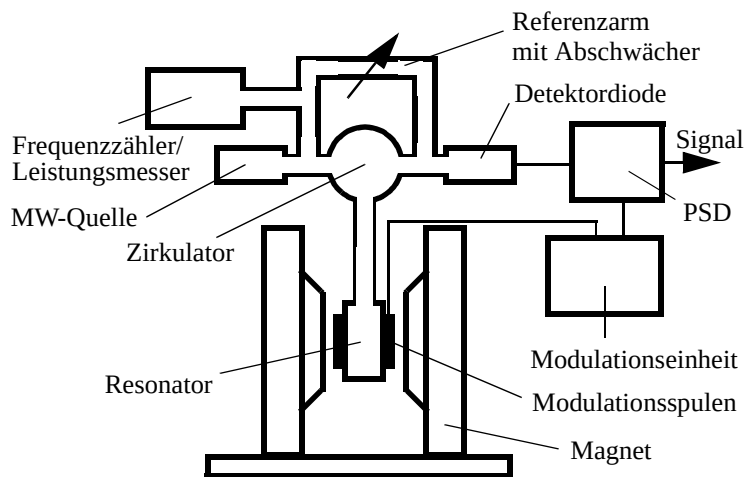


Abb. 4-2 Prinzipskizze eines CW-ESR-Spektrometers. Das Signal geht zum Analog-Digital-Konverter des Steuer- und Auswertecomputers, der auch das Zusammenspiel der einzelnen Baugruppen koordiniert. Die Probe befindet sich im Resonator.

4.2 Grundbegriffe der Hochfrequenztechnik

Ein modernes kommerzielles ESR-Spektrometer läßt sich mit einem Minimum an Kenntnissen in der Hochfrequenztechnik bedienen. Dieses Minimum an Wissen ist jedoch unbedingt erforderlich, um die Messungen gefahrlos und korrekt durchführen zu können. Zunächst einmal sind zwei Eigenschaften hochfrequenter elektromagnetischer Wellen wichtig, sie breiten sich ungehindert im freien Raum aus und sie werden an leitfähigen Materialien reflektiert. Die Erdatmosphäre kann im hier betrachteten Frequenzfenster zwischen 500 MHz und 500 GHz nahezu als freier Raum betrachtet werden. Ohnehin werden ESR-Spektrometer mit Teilen aufgebaut, die für die Nachrichten- und Radartechnik entwickelt worden sind, so daß die Leistungsverluste in der Atmosphäre für die kurzen Weglängen in der Spektroskopie sicher vernachlässigbar sind.

Ferner führt die Reflektion elektromagnetischer Wellen, die senkrecht auf eine leitfähige Oberfläche fallen zu einer stehenden Welle, da der elektrische Feldvektor im Leiter Null sein muß. Elektromagnetische Wellen dringen allerdings etwas in einen Leiter ein. Die Eindringtiefe δ (*engl.* skin depth) ist durch die Beziehung

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} \quad (4.1)$$

gegeben, wobei ω die Kreisfrequenz, μ die Permeabilität (Induktionskonstante) und σ die elektrische Leitfähigkeit sind. Bei der Tiefe δ ist der elektrische Strom auf den Anteil $1/e$ (etwa 36.9%) seines Wertes an der Oberfläche abgeklungen. Die Eindringtiefe ist in der ESR-Spektroskopie z.B. von Interesse wenn man Spektren von Leitungselektronen aufnehmen will. Man überzeugt sich anhand von Gl. (4.1) leicht davon, daß nur ein sehr kleiner oberflächennaher Teil der Probe zum Signal beiträgt. An massiven Proben elektrischer Leiter findet man daher normalerweise keine ESR-Signale. Um so feiner die Probe verteilt ist, um so größer wird ihre spezifische Oberfläche bis schließlich die einzelnen Teilchen nur noch die Größenordnung der Eindringtiefe haben. An Metallkolloiden oder Nanopartikeln kann man daher ESR-Spektroskopie der Leitungselektronen betreiben.

Zur Leitung elektromagnetischer Wellen im Mikrowellenbereich benutzt man bevorzugt Hohlleiter, die die Reflektionseigenschaften der Wellen an Metalloberflächen aus-

nutzen. Ein rechteckiger Hohlleiter besitzt eine Breite a , die für eine optimale Wellenleitung der halben Wellenlänge entsprechen sollte.¹ Die Höhe b ist unkritischer, sie muß allerdings ausreichend sein, damit es bei hohen Leistungen nicht zu Überschlängen zwischen den Wänden kommt. Die Eigenschaften von Hohlleitern verschlechtern sich, wenn die Oberfläche verschmutzt oder korrodiert. Hohlleiter sollte man deshalb nie für längere Zeit offen stehen lassen. Das Verbinden von Hohlleitern erfordert spezielle Dichtungen (z.B. dünne Silberfolie), anderenfalls treten an der Verbindungsstelle Reflexionen auf.

Etwas höhere Leitungsverluste als Hohlleiter haben Koaxialkabel, die aus einem Innenleiter, einem Dielektrikum, einer Abschirmung und einer äußeren Isolation bestehen. Koaxialkabel gibt es in halbstarren (*engl.* semi-rigid) und flexiblen Ausführungen. Sie lassen sich einfacher handhaben als Hohlleiter und haben geringere Abmessungen. Zu beachten ist, daß die Kabel möglichst nicht zu stark gebogen werden (es ist ein minimaler Kurvenradius spezifiziert), da sonst die Abschirmung deformiert wird. Eine weitere empfindliche Stelle sind die Stecker. Die Steckerverschraubungen sind stets mit einem Drehmomentenschlüssel anzuziehen, um eine Beschädigung des Steckers durch zu große Kraftanwendung zu vermeiden. Beim mehrfachen Verschrauben und Lösen von Koaxverbindungen kommt es aber auch bei sorgfältigem Arbeiten unweigerlich zum Abrieb leitfähigen Materials, welches das Dielektrikum verschmutzt. Das führt wiederum dazu, daß an der Verbindung Reflexionen auftreten. Dem Problem läßt sich abhelfen, indem man die offenliegende Fläche des Dielektrikums von Zeit zu Zeit mit einem Q-Tip und Ethanol reinigt.

Das offene Ende eines Mikrowellenleiters wirkt wie eine Antenne, d. h. daß daraus Mikrowelle in den freien Raum abgestrahlt wird. Mikrowellenstrahlung höherer Leistung ist gesundheitsschädlich, da sie zur lokalen Erwärmung des Körpergewebes führt. Auf diesem Prinzip beruhen Mikrowellenöfen für die Küche. Eine starke Radarstation kann durchaus einen Vogel beim Durchflug durch ihr Mikrowellenfeld töten! Man sollte es sich deshalb zur Gewohnheit machen, Verbindungen von Mikrowellenleitern nur im abgeschalteten Zustand² zu lösen.

1. Bei höheren Frequenzen kann es günstig sein, überdimensionierte Hohlleiter zu benutzen, z.B. im W-Band (95 GHz) Hohlleiter für das Q-Band (35 GHz).

Wir hatten bereits in §4.1 darauf hingewiesen, daß man zur Überhöhung des elektromagnetischen Wechselfeldes in der Magnetresonanz die Probe in einen Schwingkreis einbringt. In der NMR-Spektroskopie kann man solche Schwingkreise wie in der radiofrequenztechnik allgemein üblich aus Spulen und Kondensatoren aufbauen, wobei die Probe im Innern der Spule sitzt. Dadurch befindet sie sich zugleich an einem Ort hohen magnetischen und kleinen elektrischen Feldes. In der ESR-Spektroskopie im Mikrowellenbereich ist dieses Prinzip nicht mehr nutzbar, da die Bauteile von der gleichen Dimension wie die Wellenlänge sind und daher Strahler sein würden. dafür wird es möglich, einen von elektrisch leitfähigen Flächen begrenzten Hohlraum von den Dimensionen der Wellenlänge zu bauen, in dem sich eine stehende Welle ausbildet. Solche Hohlräume nennt man Resonanzkavitäten. Typische Dimensionen für eine Rechteckkavität sind $\lambda/2 \times b \times \lambda$, wobei b die Dimension in Richtung des äußeren Magnetfeldes ist und so gewählt wird, daß man gerade die Probenhalterung und eventuell einen Dewar für die Arbeit bei tiefen oder hohen Temperaturen in der Kavität unterbringt.¹ Eine solche Kavität wird als TE_{102} -Resonator² bezeichnet (siehe [4.2]). Sie hat folgende wichtige Eigenschaften: 1. Die magnetischen Feldlinien des Wechselfeldes verlaufen im Zentrum der Kavität senkrecht zur b -Achse also zum äußeren Magnetfeld. 2. Im Zentrum der Kavität gibt es eine Fläche parallel zur b -Achse, in der das elektrische Wechselfeld minimal und das magnetische Wechselfeld maximal sind. Die Bedeutung der ersten Eigenschaft sollte bei Studium von Kapitel 2 klar geworden sein. Ein maximales magnetisches Wechselfeld am Probenort optimiert die Absorption und damit das ESR-Signal. Das elektrische Wechselfeld interagiert mit elektrischen Dipolen in der Probe und dadurch tritt ein Verlust an Mikrowelle auf. Dieser Verlust erhöht die Impedanz der Kavität, wodurch die Überhöhung des Feldes schlechter wird und das Signal sich verringert. Um die Ver-

2. Dazu zählt auch der “standby”-Betrieb.

1. Um so kleiner b ist, um so kleiner kann man auch den Polschuhabstand des Magneten wählen. Je kleiner wiederum der Polschuhabstand, desto höher das erreichbare Feld bei sonst gleichen Parametern des Magneten. Auf jeden Fall sollte B kleiner sein als $\lambda/2$.

2. Genauer: Kavität, die im TE_{102} -Mode benutzt wird.

lusteigenschaften bzw. die Überhöhung des Feldes zu charakterisieren, definiert man die Resonatorgüte (*engl.* quality factor Q)

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R} , \quad (4.2)$$

wobei ω_0 die Frequenz, L die Induktivität und R der ohmsche Anteil der Impedanz der Kavität sind. Man unterscheidet die Güte Q_0 der unbeladenen Kavität (ohne Probe) und die Güte Q_L der beladenen Kavität. Um möglichst empfindlich messen zu können, versucht man Q_L so groß wie möglich zu machen. Dazu müssen also die dielektrischen Verluste klein sein. Für Feststoffe oder unpolare Lösungsmittel genügt es, ein Probenröhrchen zentrisch in die TE_{102} -Kavität einzuführen. Für stark polare Lösungsmittel, insbesondere Wasser führt das zu entweder zu unakzeptablen Verlusten oder man muß den Innendurchmesser des Röhrchens so weit verringern, daß die Probenmenge sehr klein wird. Die Ursache ist, daß sich Probe außerhalb der Ebene befindet, die bezüglich des elektrischen Anteils feldfrei ist. Man löst das Problem durch eine sogenannte Flachzelle (typische Dicke im X-Band 0.3 mm) und bringt die Zellebene mit der (elektrisch) feldfreien Ebene des Resonators in Übereinstimmung.

Eine wesentlich höhere Güte Q_0 als für eine Rechteckkavität kann für eine Zylinderkavität im TE_{011} -Mode erhalten werden. Allerdings gibt es in diesem Fall keine Möglichkeit, ohne drastischen Güteverlust eine größere Menge einer Probe in den Resonator zu bringen, die starke dielektrische Verluste aufweist. Weitere Resonatortypen werden wir im Zusammenhang mit der Puls-ESR im Kapitel 6 diskutieren.

Bei sehr hohen ESR-Frequenzen (etwa ab 300 GHz) befindet man sich im Grenzbereich zwischen Mikrowellen und fernem Infrarot. Die elektromagnetischen Wellen können dann bereits wie Licht zu Strahlen hinreichend kleinen Durchmessers gebündelt und durch den freien Raum geleitet werden. In diesem Fall spricht man von quasioptischen Techniken. Darauf können wir im Rahmen dieser Vorlesung nicht eingehen.

4.3 Praxis der CW-ESR-Spektroskopie

4.3.1 Berechnung des ESR-Signals

In §3.2 haben wir die Bloch-Gleichungen (Gl. (3.4a-c)) eingeführt, die das Verhalten eines Überganges zwischen zwei Zuständen eines Spinsystems bei resonanter Anregung beschreiben. Dabei hatten wir ein zirkular polarisiertes MW-Feld angenommen. In der Praxis benutzt man fast immer ein linear polarisiertes Feld, $B_x = \cos(\omega_0 t)$. Dieses linear polarisierte Feld kann man sich aus zwei zirkular polarisierten Anteilen $B_{x'r} = \cos(\omega_0 t) + i \sin(\omega_0 t)$ und $B_{x'l} = \cos(\omega_0 t) - i \sin(\omega_0 t)$ zusammengesetzt denken. Aus Symmetriegründen wechselwirkt nur rechtshändig zirkular polarisierte Komponente mit den Elektronenspins. Die andere Komponente ist nichtresonant und kann hier in guter Näherung vernachlässigt werden. Das Differentialgleichungssystem Gl. (3.4a-c) ist insofern unbequem, als es auf der rechten Seite explizit zeitabhängige Faktoren enthält. Dem kann man abhelfen, indem man die gesamte Betrachtung in ein Koordinatensystem verlegt, das mit der Frequenz ω_{mw} um die z-Achse rotiert.¹ Die Bloch-Gleichungen lauten im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\Omega M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2}, \quad (4.3a)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = \Omega M_{x'} + \omega_1 M_z - \frac{M_{y'}}{T_2}, \quad (4.3b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\omega_1 M_{y'} + \frac{M_z^{GGW} - M_z}{T_2}, \quad (4.3c)$$

wobei $\Omega = \omega_S - \omega_{mw}$ als Resonanzoffset bezeichnet wird. Wir suchen den Gleichgewichtszustand der sich bei einer kontinuierlichen Mikrowelleneinstrahlung ergibt. Er ist durch

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = \frac{dM_{y'}}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \text{ gekennzeichnet. Durch Einsetzen dieser Bedingung in Gl.}$$

1. Dieses KS ist kein Inertialsystem. Die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen ändern sich im rotierenden Koordinatensystem um den Betrag ω_{mw} . Solange man das im Auge behält, entstehen aber keine Probleme.

(4.3a-c) erhält man ein lineares Gleichungssystem für die drei Magnetisierungskomponenten. Die Lösungen sind

$$M_{x'} = -M_z^{\text{GGW}} \frac{\omega_1 \Omega T_2^2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} , \quad (4.4a)$$

$$M_{y'} = M_z^{\text{GGW}} \frac{\omega_1 T_2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} , \quad (4.4b)$$

$$M_z = M_z^{\text{GGW}} \frac{1 + \Omega^2 T_2^2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} . \quad (4.4c)$$

In Abhängigkeit von der Phase der Mikrowelle kann man $M_{x'}$, $M_{y'}$ oder eine Mischung beider detektieren. Man bezeichnet das zu $M_{x'}$ proportionale Signal als Dispersionssignal und das zu $M_{y'}$ proportionale als Absorptionssignal. Die Frequenzabhängigkeit beider Signale und ihrer ersten Ableitungen ist in Abb. dargestellt. Das Dispersionssignal ist in Phase mit der eingestrahlten Mikrowelle und deshalb vom Phasenrauschen der Quelle stärker beeinflusst. Außerdem ist die Dispersionslinie breiter als die Absorptionslinie (das Resonanzoffset Ω steht im Zähler). Abgesehen von speziellen Anwendungen arbeitet man deshalb mit dem Absorptionssignal. Solange $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ gilt, ist die Linienform des Absorptionssignals unabhängig von der Leistung der eingestrahlten Mikrowelle. Diese Linienform wird als Lorentzlinie bezeichnet. Wie schon im Kapitel 3 angedeutet, beträgt die Linienbreite auf halber Höhe $2/T_2$ (überprüfen Sie das anhand von Gl. (4.4b)!). Es ist auch offensichtlich, daß für $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ die Größe des Signals proportional zur Mikrowellenfeldstärke ist.

Den Fall in dem die Bedingung $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ nicht mehr gilt, bezeichnet man als Sättigung des Signals. In diesem Bereich wächst zunächst das Signal weniger als proportional mit der Feldstärke und beginnt breiter zu werden. Schließlich wird eine maximale Signalintensität erreicht, bei der die Linienform allerdings schon verfälscht ist. Für noch

höhere Leistungen überkompensiert der ω_1^2 -Term im Nenner den ω_1 -Term im Zähler und das Signal wird kleiner. Das maximale Signal für resonante Einstrahlung beträgt

$$M_{x'}^{\max}(\Omega = 0) = \frac{M_z^{\text{GGW}}}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (4.5)$$

Wenn T_1 sehr viel länger ist als T_2 kann also nur ein kleiner Teil der Gleichgewichtsmagnetisierung in einem CW-ESR-Experiment genutzt werden. Wie wir in Kapitel sehen werden, ist auch in der Puls-ESR das bei gegebener Meßzeit erreichbare Signal-Rauschverhältnis der Wurzel aus T_1 indirekt proportional..

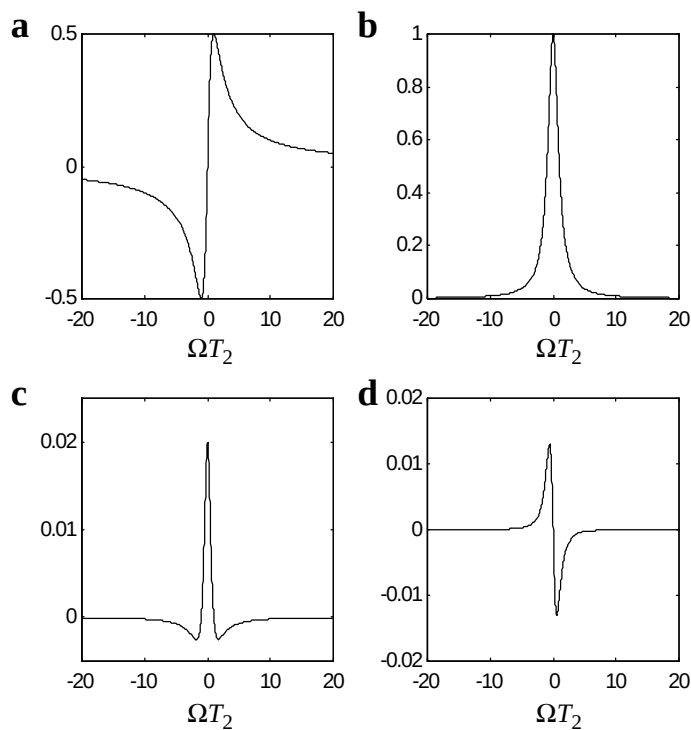


Abb. 4-3 Linienformen, die aus der Lösung der Blochgleichung folgen. a) Dispersionslinie ($M_{x'}$). b) Absorptionslinie ($M_{y'}$). c) Ableitung der Dispersionslinie. d) Ableitung der Absorptionslinie. Diese Linienform wird üblicherweise in Lösungs-ESR-Spektren beobachtet.

Wenn T_2 sehr kurz wird, werden die Linien so breit, daß selbst an den Wendepunkten (Maxima und Minima der Ableitung) mit dem maximalen Hub ΔB_{pp} der Feldmodulation keine merkliche Signaländerung mehr erzeugt werden kann. Dieser Fall tritt ein, wenn

$$\frac{1}{T_2} \gg \frac{\mu_B}{\hbar} \Delta B_{pp} \quad (4.6)$$

gilt. In diesem Fall erhält man kein CW-ESR-Spektrum, obwohl die Probe paramagnetisch ist. Das Problem läßt sich in den meisten Fällen durch Messung bei hinreichend tiefen Temperaturen lösen. Dabei muß häufig in Kauf genommen werden, daß nur (schlechter aufgelöste) Festkörper-Spektren erhalten werden. In manchen Fällen kann die nötige Temperatur unterhalb der Siedetemperatur von flüssigem Helium bei Normaldruck (4.2 K) liegen. Temperaturen $T > 1.5$ K können durch Anlegen von Unterdruck über einem Reservoir von flüssigem Helium erzeugt werden.

4.3.2 Durchführung der Messung

Aus dem oben Gesagten folgen eine Reihe praktischer Erfordernisse, die man beachten muß um ein korrekte Spektren zu erhalten und das ESR-Spektrometer zu schonen. Zunächst einmal darf die volle Mikrowellenleistung nur dann anliegen, wenn der Resonator auf die Mikrowellenfrequenz abgestimmt und kritisch gekoppelt ist. Anderenfalls würde nämlich die gesamte Leistung oder zumindest ein großer Teil reflektiert und würde über den Zirkulator am Detektor anliegen. Das kann zur Verschlechterung oder sogar Zerstörung des Detektors führen. Aus diesem Grunde haben Mikrowellenbrücken¹ einen Abstimmmodus (*engl.* tune) und einen Arbeitsmodus (*engl.* operate). Im Abstimmmodus ist der Detektor geschützt. Schließlich gibt es noch einen Bereitschaftsmodus (*engl.* standby), in dem die Mikrowellenquelle läuft, aber keine Leistung am Resonator anliegt. Diese Modus benutzt man, wenn man den Resonator vom Spektrometer trennen, aber nach dem Umbau weitermessen will. Dadurch bleibt die Quelle auf Betriebstemperatur. Anderenfalls würde sie für eine gewisse Zeit nach dem Einschalten eine

1. So nennt man die Schaltung zur Erzeugung, Verteilung und Detektion der Mikrowelle.

erhöhte Phasendrift zeigen. Man wartet deshalb mit dem Abstimmen auch mindestens 15 Minuten nach Einschalten des Spektrometers.

Zum Abstimmen sucht man am besten zuerst bei leerem Resonator die Resonanz (im folgenden als Mode bezeichnet). Üblicherweise ändert man dazu die Arbeitsfrequenz (X-Band-Quellen sind über etwa 1 GHz hinweg abstimmbare), es gibt aber auch Geräte, bei denen man wie an einem NMR-Spektrometer die Frequenz des Schwingkreises, hier also des Resonators verändert und die Mikrowellenfrequenz festhält. Den Mode oder Dip beobachtet man mit einem Oszilloskop oder bei neueren Spektrometern auf dem Computerbildschirm. Wenn man den Dip gefunden hat, kann man im Tune-Mode die Probe in den Resonator einfügen. Dabei verschiebt sich der Dip (die Probe verändert durch ihre dielektrischen Eigenschaften die Resonanzfrequenz des Resonators). Man verfolgt ihn durch Nachstellen der Frequenz. In vielen Fällen kann man die optimale Probenposition dadurch erkennen, daß die Verschiebung des Dips gegenüber dem leeren Resonator maximal ist. Bei dieser Position bringt man den Dip zunächst in die Mitte der Anzeige und beginnt dann mit dem Abgleichen. Beim Abgleichen ist das Kopplungselement geeignet einzustellen. Oft handelt es sich dabei um eine Iris, deren Öffnung verändert wird. Der Resonator ist kritisch gekoppelt, wenn der Dip oder Mode am tiefsten ist. Anhand der Breite des Dips kann man die Resonatorgüte abschätzen. Wenn der Dip sich beim Einbringen der Probe stark verbreitert oder gar verschwindet sind die dielektrischen Verluste zu groß. Man sollte dann eine Flachzelle oder ein Röhrchen mit geringerem Innendurchmesser benutzen.

Nachdem der Resonator kritisch gekoppelt ist, schaltet man in den Operate-Modus. In diesem Modus darf die Probe nicht berührt werden, weil sich dadurch Resonanzfrequenz und Kopplung des Resonators ändern können und es zur starken Reflektion kommen kann. Gegebenfalls¹ ist zusätzlich zum Operate-Modus die Automatische Frequenzregelung (*engl.* automatic frequency control, AFC) einzuschalten. An der AFC-Anzeige beobachtet man ein Fehlersignal, wenn die Frequenz nicht genau der Mittenfrequenz des Dips entspricht. Man regelt die Frequenz so nach, daß das Fehlersignal Null wird. Anschließend schaltet man den Referenzarm ein und/oder öffnet den Abschwächer des Referenzarms so weit, daß der Diodenstrom dem Arbeitswert (typisch 200 mA)

1. Vor allem bei älteren Spektrometern.

entspricht. Jetzt verringert man die Mikrowellenleistung so weit, bis sich der Diodenstrom nicht mehr ändert und stellt ihn wiederum auf 200 mA ein. Dann überprüft man die Phase. Sie ist richtig eingestellt, wenn der Diodenstrom bei gegebener Einstellung des Abschwächers maximal ist. Bei korrekt eingestellter Phase und 200 mA Diodenstrom erhöht man jetzt langsam die Mikrowellenleistung und beobachtet die Anzeige des Diodenstroms. Wenn sie vom Mittenwert 200 mA abweicht, regelt man das Kopplungselement nach. Bei einer Probe mit geringen dielektrischen Verlusten erhöht man sukzessive die Mikrowellenleistung bis zur Maximalleistung und regelt die Kopplung nach. Wenn man die Mikrowellenleistung dann wieder verringert, muß der Diodenstrom auf 200 mA bleiben. Gelingt eine solche Abstimmung nicht, so beendet man den Prozeß bei einer etwas niedrigeren Leistung als der Maximalleistung. Diese Leistung sollte man dann allerdings auch bei der Messung nicht überschreiten. Während des gesamten Abstimmprozesses sollte die Probe *nicht* absorbieren.¹ Im Allgemeinen ist es deshalb sinnvoll, zum Abstimmen das Magnetfeld Null zu setzen.

Schließlich stellt man die Anfangsbedingungen für eine Messung ein (typisch 20 dB Abschwächung der Mikrowellenleistung, 1 G Modulationsamplitude) und sucht im Feldbereich, in dem man Resonanz erwartet nach einem Signal. Findet man kein Signal, versucht man zunächst höhere Modulationsamplituden, danach höhere Mikrowellenleistung, schließlich beides zusammen. Findet man immer noch kein Signal, so verringert man nun die Mikrowellenleistung (das Signal könnte gesättigt sein) und testet zuletzt mit niedriger Leistung und großer Modulationsamplitude.² Findet man immer noch kein Signal, wiederholt man zuletzt den Prozeß mit einer Testprobe. Liefert diese ein Signal, so enthielt die ursprüngliche Probe keinerlei paramagnetische Spezies oder alle Spezies relaxierten bei der gegebenen Temperatur zu schnell. Dieser Fall ist seltener als man denkt.

Hat man ein Signal gefunden, so testet man zunächst, ob sich die Signalform bei Verringerung der Mikrowellenleistung oder der Modulationsamplitude³ verändert. Ist das

-
1. Starke Proben in Resonanz verfälschen die Abstimmung erheblich.
 2. Im Festkörper kann eine Linie auch bei sehr langsamer Relaxation breit sein.
 3. Die Modulationsamplitude muß deutlich kleiner sein (etwa um einen Faktor 5) als die Linienbreite, anderenfalls wird die Linienform verfälscht. Will man die Linienform nicht auswerten, kann man aber etwas "übermodulieren".

nicht der Fall, so erhöht man die Modulationsamplitude bis auf etwa ein Fünftel der Linienbreite der schmalsten Linie im Spektrum. Anschließend erhöht man die Mikrowellenleistung so lange, bis man eine Linienformveränderung bemerkt. Man mißt dann bei der größten Modulationsamplitude und Mikrowellenleistung, bei der die Linienform noch unverfälscht ist, um maximale Empfindlichkeit zu erhalten. Dieser etwas kompliziert erscheinende Prozeß kann natürlich für starke Signale erheblich abgekürzt werden, weil man dann die Empfindlichkeit nicht optimieren muß.

4.3.3 Spezielle Methoden der CW-ESR

Es ist eine Reihe spezieller Methoden der CW-ESR entwickelt worden, um über das reine Spektrum hinausgehende Information zu erhalten. Von diesen Methoden werden wir Doppelresonanzmethoden im Kapitel 5 und Sättigungstransfer-ESR im Zusammenhang mit Spin-Sonden und Spin-Markern im Kapitel 14 behandeln. Die Sättigungserholungsmethodik (*engl.* saturation recovery) zur Messung von Relaxationszeiten ist konzeptionell der Puls-ESR verwandt und wird im Kapitel 6 mit behandelt. Relaxationszeiten können auch durch Beobachtung des Sättigungsverhaltens des ESR-Signals ermittelt werden, die Grundlage dazu bilden die Gleichungen (4.4a-b). Puls-ESR-Methoden erlauben allerdings zumeist einen direkteren Zugriff auf Relaxationszeiten und leiden nicht an dem Problem, daß die Feldstärke am Probenort genau bekannt sein muß um genaue Werte zu erhalten. Unter den nicht in dieser Vorlesung nicht behandelten CW-ESR-Methoden sollen noch kurz Doppelmodulationstechniken¹ und die Detektion longitudinaler Magnetisierung (d.h. von M_z) erwähnt sein.

Literatur:

- [4.1] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [4.2] C.P. Poole, *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Wiley, New York, 2. Aufl. 1983.

1. Diese Methode kann nachweisen, ob eine Linie homogen oder inhomogen verbreitert ist. Wiederum bieten aber Puls-Methoden einen direkteren Zugang.

Doppelresonanz- Methoden: ENDOR und ELDOR

5.1 ENDOR-Spektroskopie

5.1.1 Warum Doppelresonanz?

In vielen Fällen ist die Auflösung von ESR-Spektren nicht ausreichend, um alle relevanten Parameter des Spin-Hamiltonians zu bestimmen und damit ein möglichst umfassendes Bild über die Umgebung des Elektronenspins zu erhalten. Eine wesentliche Ursache dafür ist die große Anzahl von Übergängen in einem Spinsystem, in dem ein Elektronenspin mit mehreren Kernspins gekoppelt ist. Wie wir in Kapitel 2 gesehen hatten, wächst diese Anzahl der Übergänge *multiplikativ*, für n Kernspins mit den Spinquantenzahlen I_k hatten wir für die Anzahl n_e der erlaubten Elektronenspin-Übergänge erhalten (Gl. (2.21))

$$n_e = \prod_k^N (2I_k + 1) . \quad (5.1)$$

Die Situation vereinfacht sich erheblich, wenn man die Kernspinübergänge anstelle der Elektronenspinübergänge betrachtet. Typischerweise ist nämlich jeder Kernspin nur mit

einem Elektronenspin signifikant gekoppelt (siehe Abb. 5-1). Betrachtet man mehrere Kernspins, so wächst jetzt die Anzahl der erlaubten Übergänge nur noch additiv

$$n_n = 2(2S + 1) \cdot \sum_{k=1}^n I_k . \quad (5.2a)$$

In Lösungen wird zudem die Kern-Quadrupolwechselwirkung ausgemittelt, so daß die Übergänge $m_I \leftrightarrow m_I - 1$ mit verschiedenen m_I entarten. Man beobachtet dann nur noch

$$n_n^{\text{liq}} = n(2S + 1) \quad (5.2b)$$

Übergangsfrequenzen.

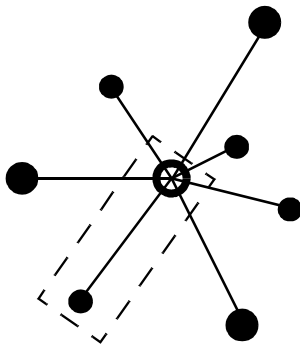
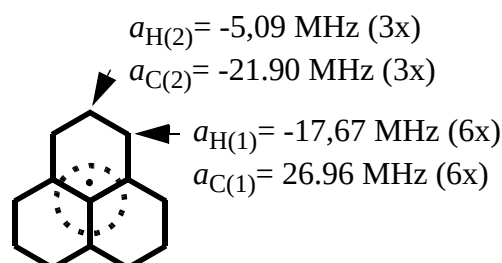


Abb. 5-1 Topologie eines typischen Spinsystems in der ESR-Spektroskopie. Der Elektronenspin (offener Kreis) “sieht” mehrere Kernspins, jeder Kernspin jedoch nur einen Elektronenspin. Die Wechselwirkungen zwischen Kernspins sind vernachlässigbar klein (siehe Abb. 2-4).

Diese Erkenntnis legt nahe, NMR-Spektren statt ESR-Spektren zu beobachten, um die Hyperfeinkopplungen zu bestimmen. Dabei will man allerdings nicht auf die höhere Empfindlichkeit der ESR-Spektroskopie verzichten. Man beobachtet die NMR-Übergänge deshalb indirekt über ein ESR-Experiment. Da man dazu die Resonanzbedingung sowohl für die Elektronenspins als auch für die Kernspins erfüllt, spricht man von einem Doppelresonanzexperiment, genauer von Elektronen-Kern-Doppelresonanz (*engl. electron nuclear double resonance, ENDOR*). Bereits für Lösungen kann ein ENDOR-Experiment zu erheblichen Spektrenvereinfachungen führen, wie der Vergleich des simulierten ENDOR-Spektrums für das Phenalenyl-Radikal in Abb. 5-2 mit dem ESR-Spektrum in Abb. 2-6 zeigt. Noch wesentlicher ist die durch ENDOR erreichbare Auflösungssteigerung jedoch in ungeordneten Festkörpern, wo die einzelnen Übergänge

einander infolge der Anisotropieverbreiterung fast immer stark überlagern. In diesem Fall können aus ESR-Spektren bestenfalls die großen Hyperfeinkopplungen direkter Nachbarn des Elektronenspins ermittelt werden, während ENDOR auch die Kopplungen weiter entfernter Kerne zugänglich macht.

Phenalenyl-Radikal



Ch. Hass, B. Kirste, H. Kurreck, G. Schlömp, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7375 (1983)

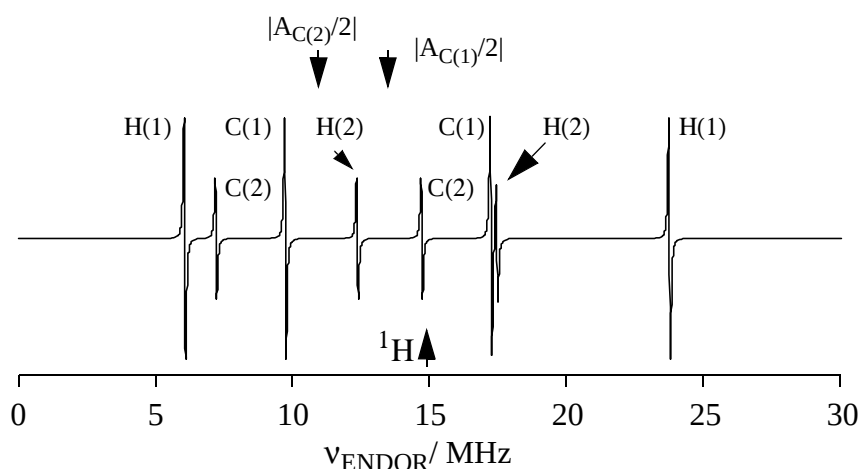


Abb. 5-2 ENDOR-Spektrum des Phenalenyl-Radikals (schematisch). Für die Abbildung wurde eine Anreicherung der C-Positionen 1 und 2 mit ^{13}C angenommen, in der Originalarbeit wurden zwei Messungen mit selektiver Anreicherung an diesen Positionen durchgeführt. Die (relativen) Vorzeichen der Kopplungen wurden durch TRIPLE-Messungen ermittelt (siehe unten).

5.1.2 Prinzip des CW-ENDOR-Experiments

Das erste ENDOR-Experiment wurde 1956 von George Feher an einem dotierten Silicium-Einkristall durchgeführt [5.1]. Dadurch konnte Feher die Siliciumkopplungen von Donor-Zentren nachweisen, die im ESR-Spektrum nicht aufgelöst waren. Das Isotop ^{29}Si hat einen Kernspin $I=1/2$ und eine Häufigkeit von etwa 4,7%. Allgemein beruhen CW-ESR-Experimente darauf, daß man die Sättigung eines ESR-Überganges unter starker Mikrowelleneinstrahlung (zumindest teilweise) aufheben kann, indem man auf

einen Kernspinübergang eines gekoppelten Kerns einstrahlt. Um das zu sehen, können wir die Relaxationsprozesse in einem Vier-Niveau-System betrachten, das einem Spinsystem aus einem Elektronenspin $S=1/2$ und einem Kernspin $I=1/2$ besteht (siehe Abb. 5-3). In einem solchen System gilt für die Relaxationszeiten häufig $T_{1e} < T_x \ll T_{1n}$. Die Relaxationszeit T_{xx} des Doppelquantenüberganges ist in Lösungen in der Regel deutlich länger als diejenige (T_x) des Nullquantenüberganges.

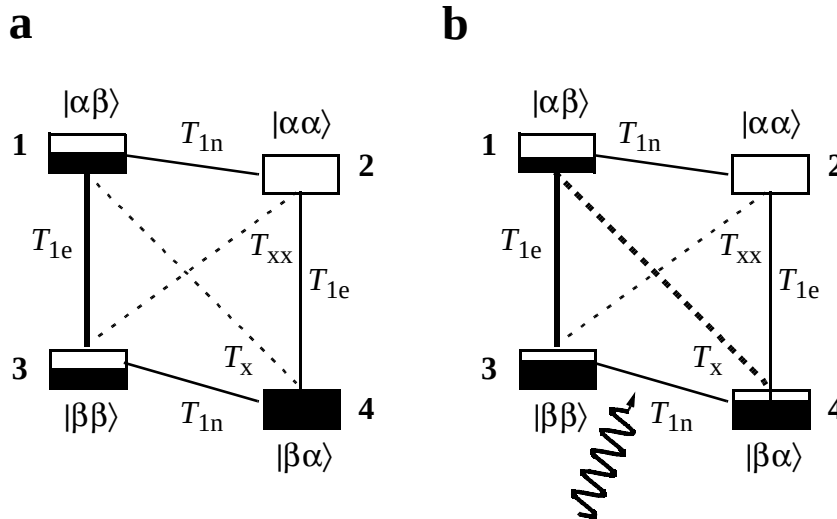


Abb. 5-3 Veranschaulichung des CW-ENDOR-Experiments. Aktive Relaxationspfade sind als fette Linien gezeichnet. a) Vier-Niveau-System mit erlaubten und verbotenen (.....) Übergängen unter sättigender Mikrowelleneinstrahlung auf den Übergang $1 \leftrightarrow 3$. Der Füllgrad der Rechtecke symbolisiert Populationsunterschiede. Für die Relaxationszeiten gilt $T_{1e} < T_x \ll T_{1n}$ b) Sättigende Radiofrequenz-Einstrahlung auf den Übergang $3 \leftrightarrow 4$ führt zum Ausgleich der Populationsunterschiede beider Zustände. Dadurch erscheint der ESR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$ nicht mehr gesättigt.

Nehmen wir zunächst an, daß der Elektronenspinübergang $1 \leftrightarrow 3$ durch Mikrowelleneinstrahlung teilweise oder völlig gesättigt ist. Das entspricht einer Mikrowellenleistung, für die der Term $\omega_1^2 T_1 T_2$ im Nenner von Gl. (4.4a-c) signifikant ist, d.h. der Bedingung

$$\omega_1 > 1/\sqrt{T_1 T_2}. \quad (5.3)$$

In diesem Zustand ist das Niveau 3 schwächer populierte als das Niveau 4.¹ Das in Abb. 5-3 dargestellte Verhalten tritt auf, wenn $T_{1e}^2 \ll T_x T_{xx}, T_{1n}^2$ gilt. Anderenfalls wird

wenigstens ein Teil der Nichtgleichgewichtspolarisation auf den Übergang $2 \leftrightarrow 4$ übertragen. Wenn wir nun resonant auf den Kernspinübergang $3 \leftrightarrow 4$ einstrahlen, so gleichen wir zumindest teilweise die Populationsunterschiede zwischen den beiden Niveaus aus. In der Abb. 5-3 haben wir sättigende RF-Einstrahlung, d.h. einen vollständigen Populationsausgleich angenommen. Für die Feldstärke ω_2 des Radiofrequenzfeldes muß

$$\omega_2^2 > \frac{1}{T_x T_{xx}} \quad (5.4)$$

gelten um einen meßbare Polarisationsänderung zu erzielen.¹ Außerdem muß natürlich der Populationsübertrag durch das Radiofrequenzfeld auch größer sein als derjenige durch longitudinale Kernspinrelaxation mit der Relaxationszeit T_{1n} – diese Bedingung ist jedoch in fast allen Fällen leichter zu erfüllen als die Bedingung (5.4). Der Gesamteffekt ist, daß die Elektronenspins auf dem Übergang $1 \leftrightarrow 3$ unter sättigender RF-Einstrahlung nun mit der Relaxationszeit $T_{\text{rf}} = T_{1e} T_x / (T_{1e} + T_x)$ anstelle von T_{1e} relaxieren.² Falls T_x nicht wesentlich länger als T_{1e} ist, wird dadurch die Sättigung des ESR-Überganges (teilweise) aufgehoben. Der daraus folgende Signalanstieg ist das ENDOR-Signal. Die Situation für die Kombination anderer ESR- und NMR-Übergänge ist analog. Wann immer also die Radiofrequenz resonant mit einem Kernspinübergang ist, werden wir bei einer günstigen Balance der Relaxationszeiten eine Zunahme des ESR-Signals beobachten.³ Damit können wir das NMR-Spektrum also indirekt über ein ESR-Experiment messen. Es ist noch zu beachten, daß die Intensität einer ENDOR-Linie von T_{1n} und T_x (bzw. T_{xx}) abhängt, so daß aus den Intensitäten in der Regel nicht auf die Anzahl der beitragenden Kerne geschlossen werden kann. Ferner muß der NMR-Übergang

1. Im Gleichgewichtszustand ist die Populationsdifferenz der beiden Niveaus gegenüber Populationsdifferenzen auf ESR-Übergängen vernachlässigbar.

1. Relaxation zwischen $|1\rangle$ und $|3\rangle$ auf dem Pfad $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ (T_x), $|4\rangle \rightarrow |2\rangle$ (T_{1e}), $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ (T_{xx}) wäre sonst effizienter als der RF-unterstützte Prozeß..

2. Es handelt sich sozusagen um eine Parallelschaltung von Relaxationspfaden, die einer Parallelschaltung von Widerständen vergleichbar ist.

3. Wir haben den einfachsten und zugleich häufigsten Fall beschrieben. Normalerweise sättigt man den ESR-Übergang nur teilweise und unter bestimmten Umständen kann das ESR-Signal bei resonanter RF-Einstrahlung auch abnehmen.

wenigstens teilweise gesättigt werden, um ein ENDOR-Signal zu erhalten, wodurch die Spektrallinien etwas verbreitert werden (vergleiche 4.3.1).

Zusammenfassend erfordert das CW-ENDOR-Experiment also zumindest, daß der ESR-Beobachter-Übergang mit der zur Verfügung stehenden Leistung teilweise gesättigt werden kann und daß die Radiofrequenzleistung ausreicht um sowohl mit der Relaxation auf den verbotenen Übergängen als auch mit der Kernspinrelaxation zu konkurrieren. Diese Bedingungen können selten über den vollen Temperaturbereich erfüllt werden. In der Regel erfordert die Beobachtung eines CW-ENDOR-Signals tiefere Temperaturen als die Beobachtung von CW-ESR-Signalen. Bei zu tiefen Temperaturen kann jedoch $T_x \gg T_{1e}$ gelten, in diesem Fall verschwindet das ENDOR-Signal. Es ist denkbar, daß für manche Systeme überhaupt keine Temperatur existiert, bei der die Balance der Relaxationszeiten die Beobachtung von CW-ENDOR-Effekten zuläßt; und in der Tat sind für bestimmte Systeme ¹ trotz intensiver Suche nach günstigen Meßbedingungen keine CW-ENDOR-Spektren erhalten worden. Die Messung von ENDOR-Spektren mit Puls-Methoden ist nicht in dieser kritischen Weise von der Balance von Relaxationszeiten abhängig, wir werden sie im Kapitel 6 behandeln. Trotz dieser Einschränkungen ist CW-ENDOR in sehr vielen unterschiedlichen stofflichen Systemen beobachtbar [5.4]. Auch in Lösungen läßt sich in einer ganzen Reihe von Systemen die Bedingung einer Sättigung der ESR-Signale erfüllen [5.5].

CW-ENDOR ist ein technisch erheblich aufwendigeres Experiment als CW-ESR. Zunächst muß der Resonator mit einem zweiten Schwingkreis zur Einstrahlung der Radiofrequenz versehen werden. Die Radiofrequenzspule muß einerseits so nahe wie möglich an der Probe sein um ein hohes elektromagnetisches Wechselfeld erzeugen zu können, darf aber andererseits die Mikrowelleneigenschaften des Resonators nur wenig beeinträchtigen. Eine Verringerung der Resonatorgüte durch die Spule würde einerseits die Empfindlichkeit verringern, andererseits aber auch das mit gegebener Leistung erreichbare Mikrowellenfeld am Probenort verringern. Dieses Feld muß aber auch so hoch wie möglich sein, da eine Sättigung der ESR-Übergänge erforderlich ist. Zur Kombination eines Mikrowellen- und eines Radiofrequenzschwingkreises gibt es zwei prinzip-

1. Z.B. strahlengeschädigte DNA.

ielle Möglichkeiten. Einerseits kann die ENDOR-Spule in den Resonator gebracht werden, wobei darauf zu achten ist, daß das Radiofrequenzfeld orthogonal sowohl zum statischen Magnetfeld als auch zum Mikrowellenfeld ist. In einer zylindrischen Kavität, die im TE_{011} -Mode genutzt wird, interferiert eine geeignet eingebrachte ENDOR-Spule dann auch nicht mit dem elektrischen Feld. Andererseits kann man sich zunutze machen, daß Radiofrequenzfelder leitfähige Schichten gut durchdringen können, die ein Mikrowellenfeld bereits effektiv abschirmen (siehe §4.2, Gl. (4.1)). Es ist daher prinzipiell möglich, die Radiofrequenzspule *außerhalb* des Resonators anzubringen, wie man das mit den Feldmodulationsspulen ja auch tut. Allerdings können mit diesem Prinzip hohe Radiofrequenzfelder nur dann erzeugt werden, wenn der Resonator einen hohen Füllfaktor hat, d.h. nahezu völlig mit Probe gefüllt ist. Diese Situation ist eher für die Puls-ESR als für die CW-ESR typisch. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die kontinuierliche Einstrahlung eines starken Radiofrequenzfeldes (typische Verstärkerleistung 1 kW) Probleme der Wärmeabführung aufwirft. Diese müssen insbesondere für die Arbeit bei sehr tiefen Temperaturen gelöst werden, weil die starke Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalamplitude sonst das ENDOR-Spektrum verfälschen würde. Dieses Problem ist in Puls-ENDOR-Experimenten weniger kritisch, da dort die Radiofrequenz mit einem relativ kleinen Tastverhältnis (*engl.* duty cycle) eingestrahlt wird.

5.1.3 ENDOR-Frequenzen

Eine Besonderheit von ENDOR-Spektren gegenüber NMR-Spektren diamagnetischer Substanzen ergibt sich daraus, daß die Hyperfeinwechselwirkung größer sein kann als die Kern-Zeeman-Wechselwirkung. Resonanzabsorption der beiden Kernspin-Übergänge für ein System aus einem Elektronenspin $S=1/2$ und einem Kernspin $I=1/2$ beobachtet man bei den Frequenzen

$$\omega_{\alpha} = \left| \omega_I + \frac{A}{2} \right|, \quad (5.5a)$$

$$\omega_{\beta} = \left| \omega_I - \frac{A}{2} \right|. \quad (5.5b)$$

Die Betragsstriche sind nötig, weil wir nicht zwischen positiven und negativen Frequenzen unterscheiden können. Das Spinsystem zeigt Resonanzabsorption, wenn der Betrag

der Frequenz mit der Übergangsfrequenz übereinstimmt. Daraus folgt nun aber, daß nur im Fall schwacher Kopplungen ($|\omega_I| > A/2$) das aus der NMR bekannte Kopplungsbild einer Dublett-Aufspaltung mit der Distanz A symmetrisch zur Kern-Zeeman-Frequenz auftritt. Für den Fall starker Kopplungen ($|\omega_I| < A/2$) beträgt die Aufspaltung $2\omega_I$ und das Zentrum des Dubletts liegt bei $A/2$. In Abb. 5-2 treten beide Fälle auf, der Fall schwacher Kopplung für die Protonen und der Fall starker Kopplung für die Kohlenstoffkerne. Im Kapitel 6 werden wir sehen, daß man mit zweidimensionaler Spektroskopie relative Vorzeichen von Resonanzfrequenzen erhalten und damit die Fälle starker und schwacher Kopplung unterscheiden kann (im Fall starker Kopplung unterscheiden sich die Vorzeichen beider Kernfrequenzen). Eine weitere Konsequenz der vergleichbaren Größenordnungen von Kern-Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung ist die Überlappung der spektralen Bereiche verschiedener Isotope. Dadurch wird die Interpretation der Spektren erschwert, insbesondere im Festkörper, wo die ENDOR-Linien wegen der Zustandsmischung nicht exakt bei den durch Gl. (5.5ab) gegebenen Frequenzen auftreten (siehe §2.5.2). Diesem Problem wird wenigstens für die gebräuchlichsten Kernkombinationen durch Hochfeld-ESR-Spektroskopie gelöst, weil die Kern-Zeeman-Wechselwirkung proportional zur Feldstärke und die Hyperfeinwechselwirkung davon unabhängig ist. Zweidimensionale Spektroskopie ermöglicht es ebenfalls, die entstehenden Zuordnungsprobleme zu lösen.

Für Kernspins $I > 1/2$ im Festkörper liefert die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung einen Erstordnungsbeitrag zu den Kernfrequenzen. Daraus folgt eine weitere wichtige Anwendung der ENDOR-Spektroskopie- die Kern-Quadrupolwechselwirkung beeinflusst ESR-Spektren nur in zweiter Ordnung und kann außer für das Zentralion in Nebengruppenmetallkomplexen normalerweise nicht aus ESR-Spektren bestimmt werden. Die Erstordnungsfrequenz des Übergangs $|m_I\rangle \leftrightarrow |m_I + 1\rangle$ im Zustand $|m_S\rangle$ ist dann durch

$$\omega_n^{(1)}(m_S, m_I) = \omega_I + m_S A + (2m_I - 1)\omega_Q \quad (5.6a)$$

gegeben, wobei

$$\omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \cdot [3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos(2\phi)] \quad (5.6b)$$

die Quadrupolkopplung für eine durch die Polarwinkel θ und ϕ charakterisierte Orientierung des Magnetfeldes im Hauptachsensystem des Quadrupoltensors ist.¹ Dabei wurde vorausgesetzt, daß $\omega_I \gg A, \omega_Q$ gilt. Allgemein sind Erstordnungsformeln nur dann gute Näherungen, wenn keine zwei Wechselwirkungen von der gleichen Größenordnung sind. Dieser einfache Fall tritt in der ESR- bzw. ENDOR-Spektroskopie relativ selten auf. Dennoch geben Erstordnungsformeln einen guten Einblick in die prinzipielle Situation. Eine genaue Spektrenanalyse erfordert aber die Benutzung von Formeln in höherer Ordnung Störungstheorie oder eine exakte numerische Diagonalisierung des Hamilton-Operators.

5.1.4 Orientierungsselektion

Wir haben bereits gesehen, daß ein ENDOR-Spektrum immer auf einen bestimmten ESR-Beobachterübergang bezogen ist. In einer inhomogen verbreiterten Linie (siehe §3.5.1) führt eine selektive ESR-Anregung² unweigerlich dazu, daß durch die Teilnahme nur eines Teils der Spins am ENDOR-Experiment eine Verteilung von Wechselwirkungsparametern ausgewählt wird, die nur eine Untermenge der gesamten Verteilung ist. Einerseits muß man diesen Umstand bei der Spektreninterpretation berücksichtigen, andererseits führt er zu einer Auflösungsverbesserung, wie Rist und Hyde bereits zu Anfang der siebziger Jahren demonstriert haben [5.7]. Wenn insbesondere *eine* anisotrope Wechselwirkung die Form der inhomogenen Linie dominiert, wählt man durch die selektive Anregung eine Untermenge der möglichen Orientierungen der beobachteten Spezies in Bezug auf das Magnetfeld aus.

Um das zu verstehen nehmen wir an, daß diese dominierende Wechselwirkung die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung ist.³ Durch die Festlegung des Beobachtungsfeldes

1. Für $S > 1/2$ bestimmt die Wahl des Beobachterübergangs $|m_S\rangle \leftrightarrow |m_S - 1\rangle$, welche Werte von m_S einzusetzen sind.

2. Selbst in der Puls-ESR und erst recht in der CW-ESR ist die Anregung von Festkörperspektren fast immer selektiv.

3. Das ist im X-Band für die meisten Nebengruppenmetallionen (wichtige Ausnahme Mn^{2+}) der Fall, im W-Band und bei noch höheren Feldern für die meisten paramagnetischen Systeme, die überhaupt Anisotropie von Wechselwirkungen aufweisen.

B_0 , wählen wir dann einen bestimmten Wert $g = h\nu_{\text{mw}}/(\mu_B B_0)$ aus. Ferner hatten wir in §2.2 gesehen, daß sich der g -Tensor geometrisch als Ellipsoid mit den Halbachsen g_{11} , g_{22} und g_{33} veranschaulichen läßt. Der g -Wert für eine bestimmte Orientierung des Magnetfelds in Bezug auf die Tensorhauptachsen ist durch die Länge des “Radiusvektors” vom Mittelpunkt des Ellipsoids zu dessen Oberfläche in dieser Orientierung gegeben. In diesem Bild entspricht ein fester ausgewählter g -Wert der Schnittlinie einer Kugel des Radius g mit dem Tensorellipsoid. Nur Orientierungen (θ_i, ϕ_i) für die die Spitze des Orientierungsvektors auf dieser Schnittlinie liegt, tragen zum ENDOR-Signal an der Beobachterposition B_0 bei.

Für den kleinsten und größten Hauptwert eines g -Tensors mit allgemeiner Symmetrie ($\eta \neq 0$) berührt die Kugel das Ellipsoid nur in jeweils zwei Punkten von innen bzw. von außen. Diese Orientierungen sind außerdem inversionssymmetrisch bezüglich des Koordinatenursprungs, also für die Magnetresonanz völlig äquivalent. Entspricht die Beobachterposition also einer Außenkante des Spektrums, so wählt man eine Orientierung aus und erhält einkristallartige ENDOR-Spektren in einem ungeordneten Festkörper. Für axiale Symmetrie des g -Tensors ($\eta = 0$) fallen an einem Spektranden zwei Hauptwerte zusammen, das Tensorellipsoid ist ein Rotationsellipsoid und die diesen zwei Hauptwerten entsprechende Kugel berührt das Ellipsoid in einem Kreis. In diesem Spezialfall erhält man einkristallartige Spektren nur für den dritten, also den ausgezeichneten Hauptwert. Im axialen Fall ist außerdem der g -Wert nicht von ϕ abhängig, es gibt also eine eindeutige Beziehung zwischen dem g -Wert und dem Winkel θ . Im Allgemeinen werden ENDOR-Spektren für ein bestimmtes θ schmaler sein, als einer Mittelung über alle Orientierungen entspräche. Falls der Hyperfeintensor und ein eventueller Quadrupoltensor ebenfalls axiale Symmetrie aufweisen und koaxial zum g -Tensor sind, ergeben sich einkristallartige Spektren für *jede* Beobachterposition.

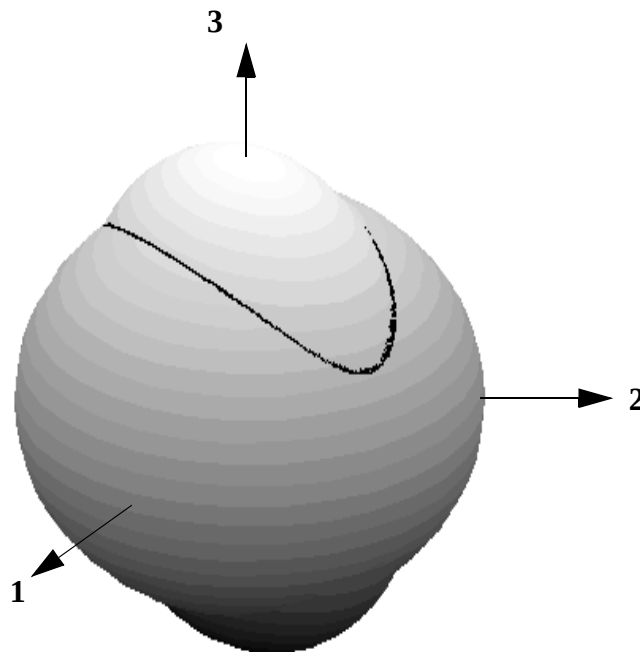


Abb. 5-4 Veranschaulichung der Orientierungsselektion. Die Kugel entspricht dem Ort konstanten g -Wertes, der das Tensorellipsoid in der schwarz eingezeichneten Linie schneidet. Nur Orientierungen auf dieser Linie tragen zum ENDOR-Spektrum bei, wenn die ESR-Beobachterposition diesem konstanten g -Wert entspricht.

Im Realfall erhält man anstelle der eben besprochenen Schnittlinien und -punkte Bänder und Flecken bestimmter Ausdehnung. Die Ursache liegt in der homogenen Linienverbreiterung und in kleineren anisotropen Wechselwirkungen, nicht zuletzt des Hyperfeintensors selbst. Solange die g -Anisotropie jedoch viel größer ist als die homogene Linienbreite und die Anisotropie anderer Wechselwirkungen, erhält man immer noch eine sehr gute Orientierungsselektion. Die Messung eines ENDOR-Spektrums mit Orientierungsselektion kann als Korrelation des NMR-Spektrums mit dem ESR-Spektrum betrachtet werden. Es wird dadurch nicht nur die Auflösung der ENDOR-Spektren in ungeordneten Festkörpern erhöht, es kann auch Information über die gegenseitige Ori-

entierung zwischen dem g -Tensor und Hyperfeintensor (bzw. Kern-Quadrupoltensor) erhalten werden.

5.1.5 Beobachtung entfernter Kerne

In ungeordneten Festkörpern beobachtet man im ENDOR-Spektrum oft eine schmale Linie bei der Kern-Zeeman-Frequenz. Diese Linie ist darauf zurückzuführen, daß eine recht große Anzahl von etwas weiter entfernten Kernen existiert, deren dipolare Kopplung zum Elektronenspin zwar nicht mehr aufgelöst ist, aber noch ausreicht um einen ENDOR-Effekt zu ergeben. Da die Linien stark gekoppelter Kerne häufig stark anisotrop verbreitert sind und es außerdem nur wenige stark gekoppelte Kerne gibt, ist diese sogenannte Matrixlinie häufig sogar die dominante Linie im Spektrum. Das gilt besonders dann, wenn in der Matrix NMR-aktive Isotope großer Häufigkeit anzutreffen sind. In fast allen organischen Stoffen ist dieser Fall für Protonen gegeben. Kevan und Narayana haben versucht, die mittlere Ausdehnung der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons aus der Matrixlinienform zu bestimmen [5.4]. Diese Methode ist besonders erfolgversprechend, wenn man die Protonen in unmittelbarer Umgebung des Elektronenspins durch Isotopensubstitution (Deuterium) entfernt, so daß man eine saubere Trennung von Matrixeffekten und kleinen Kopplungen in der Nähe des paramagnetischen Zentrums erhält.

In bestimmten Fällen ist es sogar möglich, Kerne zu beobachten, die keine signifikante dipolare Kopplung zum Elektronenspin aufweisen. Die selektive Anregung eines Elektronenspinübergangs führt zunächst dazu, daß Polarisation vom Elektronenspin auf Matrixkerne in mittlerer Entfernung übertragen wird. Die schwach dipolar gekoppelten Matrixkerne sind ihrerseits an die Kerne in noch weiterer Entfernung vom Elektronenspin dipolar gekoppelt und haben eine sehr ähnliche Resonanzfrequenz wie diese. Das dipolar gekoppelte Netzwerk der Kernspins neigt dazu, Spintemperatur-Differenzen auszugleichen. Das bedeutet aber, daß die Polarisation von den Matrixkernen auch auf weit entfernte Kerne übertragen wird. Eine solche Übertragung von Elektronenspinpolarisation auf Kernspins unter Mikrowelleneinstrahlung liegt auch der Technik der dynamischen Kernpolarisation (*engl.* dynamic nuclear polarization, DNP) zugrunde, bei der man die entfernten Kerne mit einem NMR-Spektrometer beobachtet. Der Vorteil der DNP-

Technik ist die gegenüber der Gleichgewichtspolarisation erheblich höhere Polarisation der Kernspins und die dadurch erhöhte Empfindlichkeit. Eine Beobachtung dieser weit entfernten Kerne mit ENDOR-Techniken ist allerdings auch möglich. Strahlt man nämlich auf die Übergänge der weit entfernten Kerne ein, so verändert man deren Polarisation und diese Veränderung wird über den gleichen Weg (Spintemperatenausgleich) auf die Matrixkerne und damit auf den Elektronenspin übertragen. Dieser Effekt wurde zuerst von Lambe et al. an Cr^{3+} -dotiertem Al_2O_3 (Rubin) beobachtet [5.9]. Die Beobachtung dieser sogenannten “entfernten ENDOR”-Effekte (*engl.* distant ENDOR) ist noch stärker als diejenige konventioneller CW-ENDOR-Effekte von einer günstigen Balance von Relaxationszeiten abhängig. Eine Unterscheidung von “distant” ENDOR und Matrix-ENDOR ist dadurch möglich, daß nach dem Ausschalten der Radiofrequenzquelle der distant-ENDOR-Effekt mit T_{1n} infolge der longitudinalen Relaxation der Kernspins, der Matrix-ENDOR-Effekt jedoch mit T_{1e} infolge der longitudinalen Relaxation der Elektronenspins zurückgeht.

5.1.6 TRIPLE-Spektroskopie (Dreifachresonanz)

Weder das ESR-Spektrum noch das ENDOR-Spektrum enthält Information über das Vorzeichen der Hyperfeinkopplung obwohl dieser Parameter prinzipiell vorzeichenbehaftet ist.¹ Biehl, Plato und Möbius haben 1975 gezeigt [5.11], daß eine Bestimmung des relativen Vorzeichens zweier Hyperfeinkopplungen möglich ist, wenn man gleichzeitig auf Übergänge beider Kernspins einstrahlt. Ein solches Dreifach-Resonanz-Experiment (Elektron-Kern-Kern) war im Festkörper von Cook und Whiffen bereits 1964 [5.12] und von Dinse, Biehl und Möbius in Lösungen 1974 durchgeführt worden [5.13]. Ein weiterer wichtiger Vorteil eines solchen Experiments war von Freed 1969 erkannt worden, im Gegensatz zum CW-ENDOR-Experiment kann ein TRIPLE-Experiment relative Linienintensitäten liefern, die der Anzahl äquivalenter Kerne entsprechen, die zu den beiden Linien beitragen [5.14].

In Bezug auf die Art der beiden beteiligten Kernspin-Übergänge sind zwei verschiedene Varianten des TRIPLE-Experiments zu unterscheiden. Bereits ein an den Ele-

1. Eine Ausnahme tritt für das ENDOR-Spektrum dann auf, wenn der Beobachtungserübergang in einem System mit $S > 1/2$ nicht der $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ -Übergang ist [].

tronenspin gekoppelter Kern hat ja zwei NMR-Übergänge (die Übergänge $1 \leftrightarrow 2$ und $3 \leftrightarrow 4$ in Abb. 5-3). Ein Experiment, bei dem man auf diese beiden Übergänge gleichzeitig einstrahlt, nennt man ein spezielles TRIPLE-Experiment (*engl.* special TRIPLE). Es ist in Lösung relativ einfach zu realisieren, weil die beiden NMR-Frequenzen von der durch das äußere Magnetfeld festgelegten und daher bekannten Kern-Zeeman-Frequenz den gleichen Abstand $a_{\text{iso}}/2$ aufweisen. Das spezielle TRIPLE-Experiment liefert keine Vorzeicheninformation, aber für kleine RF-Leistungen und Systeme, die ausschließlich aus Spin-1/2-Kernen bestehen, wahre relative Intensitäten. Es ist außerdem von Interesse, weil es empfindlicher als ein einfaches CW-ENDOR-Experiment ist und zu geringerer Sättigungsverbreiterung führt [5.4]. Beim generellen TRIPLE-Experiment beobachtet man die Intensitätsveränderung des ENDOR-Signals eines Kerns, wenn man auf den Übergang eines zu diesem nichtäquivalenten Kerns einstrahlt. Je nachdem, ob dieser Übergang zur gleichen m_S -Mannigfaltigkeit gehört oder nicht, beobachtet man eine unterschiedlich starke Vergrößerung des ESR-Signals. Auf die Details können wir hier nicht eingehen, eine gute Beschreibung findet sich im Beitrag von Möbius und Biehler in [5.4]. Hier sei nur noch auf Kapitel 6 verwiesen, in dem das konzeptionell einfachere Puls-TRIPLE-Experiment im Festkörper beschrieben wird.

5.1.7 ENDOR-induzierte ESR

Im §5.1.4 hatten wir gezeigt, daß die Korrelation von ENDOR- und ESR-Übergängen zusätzliche Information liefern kann. Dieses Korrelationsexperiment kann umgekehrt werden, indem man die Feldabhängigkeit des ENDOR-Effekts bei konstanter Radiofrequenzeinstrahlung mißt. Dieses als ENDOR-induzierte ESR (EI-ESR) bezeichnete Experiment wurde von Hyde bereits vor den Orientierungsselektionsexperimenten eingeführt [5.8]. Man kann damit ESR-Spektren unterschiedlicher paramagnetischer Spezies trennen, indem man eine ENDOR-Frequenz wählt, die nur für eine der Spezies auftritt. Ein Spezialfall solcher Spezies sind unterschiedliche Lagen des gleichen paramagnetischen Zentrums in einem Einkristall.

5.2 ELDOR-Spektroskopie

Aus der Puls-NMR-Spektroskopie ist bekannt, daß eine große Menge zusätzlicher Information über ein Spinsystem erhalten werden kann, wenn es gelingt mehrere Übergänge des gleichen Spins miteinander zu korrelieren. In einer Reihe von Fällen ist das auch in der ESR-Spektroskopie durch Pulsanregung möglich (siehe Kapitel 6), häufig sind aber die Frequenzdifferenzen der interessierenden Übergänge größer als die erreichbaren Anregungsbandbreiten. Man kann die Übergänge dann korrelieren, indem man mit zwei Mikrowellenfrequenzen gleichzeitig und jeweils selektiv auf einen der Übergänge einstrahlt. Solche Experimente werden als Elektronen-Elektrone-Doppelresonanz- (ELDOR-)Experimente bezeichnet. Die technische Realisierung einer ELDOR-Kavität ist eher noch schwieriger als diejenige einer ENDOR-Kavität, da die beiden Mikrowellenmoden sehr gut voneinander isoliert sein müssen¹ [5.4]. Außerdem sollte eine solche bimodale Kavität natürlich in beiden Moden eine hohe Güte besitzen. Alternativ kann ein Mikrowellenresonator anderen Typs in eine Kavität integriert werden.

Die ELDOR-Technik ist geeignet, um die Kreuzrelaxation zwischen verschiedenen ESR-Übergängen (über T_{1n} , T_x und T_{xx}) zu untersuchen und damit indirekt Information über die Dynamik der paramagnetischen Spezies zu gewinnen. Im Prinzip ist mit ELDOR-Techniken auch die Messung von Hyperfeinkopplungen möglich,² zu diesem Zweck sind sie aber der ENDOR-Methodik im Allgemeinen unterlegen. Ferner kann man mittels ELDOR-Spektroskopie Übergänge in Systemen mit $S > 1/2$ korrelieren. Das ist insbesondere in solchen Systemen von Interesse, in denen zwei Elektronenspins so schwach gekoppelt sind, daß die Kopplung im ESR-Spektrum nicht aufgelöst werden kann. In diesem Fall sind Puls-ESR-Techniken die Methode der Wahl, weil CW-ELDOR technisch um so schwieriger wird, je geringer die Differenz der beiden Mikrowellenfrequenzen ist.

Literatur:

[5.1] G. Feher, *Phys. Rev.* 103, 834 (1956).

1. D.h. möglich exakt orthogonal zueinander.

2. Durch Korrelation der Übergänge $1 \leftrightarrow 3$ und $2 \leftrightarrow 4$ in dem in Abb. 5-3 gezeigten Niveausystem.

- [5.2] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [5.3] L. Kevan, L.D. Kispert, *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1976.
- [5.4] M.M. Dorio, J.H. Freed (Hrsg.), *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, Plenum, New York, 1979.
- [5.5] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution. Application to Organic and Biological Chemistry*.

Weiterführende Literatur:

- [5.6] Ch. Hass, B. Kirste, H. Kurreck, G. Schlömp, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7375 (1983).
- [5.7] G.H. Rist and J.S. Hyde, *J. Chem. Phys.* **52**, 4633 (1970).
- [5.8] J.S. Hyde, *J. Chem. Phys.* **43**, 1806 (1965).
- [5.9] J. Lambe, N. Lurance, E.C. McIrvine, R.W. Terhune, *Phys. Rev.* **122**, 1161 (1961).
- [5.10] G. Jeschke, A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **106**, 9979 (1997).
- [5.11] R. Biehl, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **63**, 3515 (1975).
- [5.12] R.J. Cook, D.H. Whiffen, *Proc. Phys. Soc. London* **84**, 845 (1964).
- [5.13] K.P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **61**, 4335 (1974).
- [5.14] J.H. Freed, *J. Chem. Phys.* **50**, 2271 (1969).

Grundlagen der Puls-ESR

6.1 Puls-ESR: Warum und wie?

6.1.1 Manipulation von Spinsystemen

In den vorhergehenden Kapiteln ist offensichtlich geworden, daß ESR-Spektren und selbst Doppelresonanzspektren oft nicht so gut aufgelöst sind, als daß man alle Parameter des Spin-Hamiltonians daraus ermitteln könnte. Insbesondere in ungeordneten Festkörpern kann meist nur ein kleiner Bruchteil der eigentlich verfügbaren Information gewonnen werden. Bei Relaxationsuntersuchungen ist die Lage ähnlich- die verschiedenen Beiträge sind mit CW-Verfahren oft nur schwer und auf indirektem Weg quantifizierbar.

Ein wesentliche Vorteil der Magnetresonanzspektroskopie gegenüber anderen Spektroskopien ist, daß fast für jedes solche Überlagerungsproblem eine experimentelle Lösung gefunden werden kann. Diese Lösungen beruhen allgemein darauf, daß man den Spin-Hamiltonian durch Anlegen äußerer Störungen in starkem Maße variieren kann. So kann man den Betrag des statischen Magnetfelds B_0 und die Orientierung der Probe in Bezug auf die Feldrichtung verändern. Vor allem aber ist es relativ einfach möglich, die Einschaltdauer, Amplitude, Phase und Frequenz des eingestrahlten elektromagnetischen Wechselfeldes dem Problem anzupassen. Wie wir weiter unten sehen werden, kann man auf diesem Wege den Einfluß bestimmter Wechselwirkungen auf das Signal unterdrücken. Dadurch steigt die Auflösung für die anderen Wechselwirkungen und es können

Details beobachtet werden, die mit CW-Methoden unzugänglich sind. Diese Methodik bezeichnet man als gepulste Magnetresonanz. Aus technischen Gründen hat sie sich zunächst in der NMR-Spektroskopie durchgesetzt. Auf diesem Gebiet ist auch eine Vielzahl theoretischer Konzepte entwickelt worden, mit denen die gewünschte Wechselwirkungen sauber isoliert werden kann. Inzwischen ist das Entwerfen einer Pulssequenz für ein gegebenes Problem dadurch in vielen Fällen zu einer ingenieurtechnischen Aufgabe geworden.

In dieser Vorlesung können wir nur auf die grundlegendsten und für die ESR-Spektroskopie wichtigsten Konzepte eingehen. Das Gebiet der Puls-ESR-Spektroskopie ist im Moment noch in schneller Entwicklung begriffen. Es ist aber zu erwarten, daß in den nächsten Jahren die Anwendung auf biologischen und materialwissenschaftliche Probleme gegenüber der methodischen Entwicklung an Bedeutung gewinnen wird.

6.1.2 Ein einfaches Puls-ESR-Spektrometer

Generell erfordert CW-ESR eine hinreichend selektive Anregung eines Elektronenspinübergangs, die Puls-ESR hingegen die Anregung verschiedener Übergänge in einem Spinsystem oder von Spins mit einer gewissen Verteilung von Resonanzfrequenzen. Daraus folgt, daß ein Puls-ESR-Spektrometer eine möglichst große Anregungsbandbreite erreichen sollte, was wiederum ein möglichst hohes Mikrowellenfeld am Probenort erfordert. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Zeitauflösung. Typische Frequenzdifferenzen zwischen verschiedenen Übergängen in einem Spinsystem reichen von etwa 1-1000 MHz, was eine Zeitauflösung von etwa 500 ps- 500 ns erfordert. Außerdem gibt es in Puls-ESR-Experimenten eine feste Phasenbeziehung zwischen dem Anregungsfeld und dem Signal, die einerseits beim Aufaddieren von Signalen wiederholter Experimente zu beachten ist und andererseits eine Trennung von gewünschten und unerwünschten Signalanteilen ermöglicht (siehe unten).

Diese drei Anforderungen erfordern einen unterschiedlichen Aufbau eines Puls-ESR-Spektrometers im Vergleich zu einem CW-ESR-Spektrometer (siehe §4.1). Um das Mikrowellenfeld am Probenort zu vergrößern, arbeitet man mit möglichst hoher Mikrowellenleistung. Dazu wird die Ausgangsleistung der Mikrowellenquelle (zumeist ein Klystron oder eine Gunn-Diode) noch einmal verstärkt. Für Frequenzen im S-Band, X-

Band, und Q-Band (2-35 GHz) wird dazu meist ein Wanderfeldröhrenverstärker (*engl.* travelling wave tube amplifier, TWT) benutzt. Die typische Ausgangsleistung eines solchen Verstärkers liegt bei 1 kW. Eine wesentliche Anforderung an den Verstärker ist seine Phasenstabilität.

Ferner muß das Spektrometer in der Lage sein, die erforderlichen Pulsmuster zu erzeugen. Benötigt werden Pulse mit Längen im Bereich von wenigen Nanosekunden bis zu Mikrosekunden mit Pulsabständen in der gleichen Größenordnung. Die Pulsabstände müssen während des Experiments variiert werden können. Es war hauptsächlich diese Anforderung, die die Entwicklung der Puls-ESR-Spektroskopie gegenüber der Puls-NMR-Spektroskopie verzögert hat. Die nötigen schnellen Mikrowellen-Schalter (PIN-Dioden mit typischen Schaltzeiten von 2-5 ns) stehen erst seit etwa 20 Jahren zur Verfügung. Pulsgeneratoren zur Ansteuerung dieser Schalter können heute sogar mit einer wesentlich steileren Schaltcharakteristik erhalten werden. Die Generation des zeitlich veränderlichen Pulsmusters stellt ebenfalls hohe Anforderungen an die Elektronik, da man aufgrund der typischen Relaxationszeiten das Experiment mit einer Rate von 1 kHz und mehr wiederholen möchte.

Außerdem muß es beim Aufsetzen eines Experiments möglich sein, die gewünschte Pulsleistung und Mikrowellenphase einzustellen. Viele moderne Pulssequenzen verwenden Pulse verschiedener Phase und oft auch verschiedener Leistung in einem Experiment. Mikrowellenbauteile zur Phasen- und Leistungsschaltung sind im allgemeinen noch zu langsam, so daß man sich mit mehreren, während des Experiments fest abgestimmten Kanälen behilft.

Um die feste Phasenbeziehung zwischen den Pulsen und dem Signal auszunutzen, muß das Signal bei der Detektion auf die Phase der Mikrowellenquelle referenziert werden. Dieser Schritt wird in einem Mischer (*engl.* Mixer) ausgeführt und sorgt gleichzeitig dafür, daß nur die Modulation der Mikrowellenträgerfrequenz gemessen wird. Diese Modulation liegt im Frequenzbereich von etwa 1-100 MHz (Videofrequenzen). Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, muß das ursprüngliche Signal im Allgemeinen schon vor dem Mischer verstärkt werden (Mikrowellenvorverstärker). Das Videosignal nach dem Mischer wird ebenfalls verstärkt, um es dem Arbeitsbereich eines Analog-Digital-Wandlers anzupassen.

Schließlich stellt ein Puls-ESR-Experiment andere Anforderungen an den Resonator als ein CW-ESR-Experiment. In §4.2 haben wir die Güte Q des Resonators diskutiert (Gl. (4.2)). Diese Güte bestimmt die mögliche Zeitauflösung, um so größer Q , um so länger dauert es, ein Mikrowellenfeld im Resonator auf- bzw. abzubauen. Der mathematische Zusammenhang zwischen der typischen Zeitkonstante t_c des Resonators, der Güte und der Resonanzfrequenz ist

$$t_c \sim \frac{Q}{\nu_0} . \quad (6.1)$$

Gleichzeitig ist Bandbreite des Resonators umgekehrt proportional zu t_c , d.h. Modulationsfrequenzen $\nu_{\text{mod}} > \nu_0/(2Q)$ werden stark gedämpft. Daraus ergibt sich eine Obergrenze für Q , die im X-Band etwa bei 100 und im W-Band etwa bei 1000 liegt. Während das etwa der maximal erreichbaren Güte im W-Band entspricht, muß die Güte im X-Band künstlich herabgesetzt werden. Dazu kann man entweder den Resonanzkreis selbst verlustreicher machen oder aber den Resonator überkoppeln.¹ Die zweite Methode hat den Vorteil, daß man den gleichen Resonator mit kritischer Kopplung auch für CW-Experimente benutzen kann. Es bleibt noch zu bemerken, daß Q nur gerade so weit erniedrigt werden sollte, daß man die benötigte Zeitauflösung bzw. Anregungsbandbreite erreicht. Für das Mikrowellenfeld B_1 am Probenort gilt nämlich

$$B_1 \sim \nu_0 \sqrt{\mu_0 Q P_{\text{mw}}} , \quad (6.2)$$

wobei P_{mw} die verfügbare Mikrowellenleistung ist. Gl. (6.1) und (6.2) deuten an, daß man für höhere Frequenzen bei gleichem Q eine bessere Zeitauflösung (und Resonatorbandbreite) erreicht, und daß außerdem bei gleichem Q und gleichem P_{mw} das Feld B_1 zunimmt. Leider werden diese Vorteile durch höhere Leitungsverluste und vor allem durch einen Mangel an geeigneten Hochleistungsverstärkern für höhere Frequenzen überkompensiert.

Die oben diskutierten Anforderungen an ein Puls-ESR-Spektrometer sind in dem in Abb. 6-1 gezeigten Aufbau realisiert. Es wurden nur zwei Pulskanäle gezeichnet, obwohl

1. Für die Puls-ESR-Spektroskopie ist eine kritische Kopplung nicht nötig, da während der Detektionszeit keine Mikrowelleneinstrahlung stattfindet.

moderne Spektrometer häufig mit vier oder sogar acht Kanälen ausgerüstet sind. Zu beachten ist noch, daß die Einstellung von Phase und Leistung in den Kanälen sowie die Pulsformung bei niedriger Leistung vor dem Pulsverstärker durchgeführt werden. Die Kanäle werden zur Verstärkung wieder zusammengeführt. Im Hochleistungsteil ist im Allgemeinen noch ein zusätzlicher Abschwächer eingebaut, der auf alle Kanäle gleich wirkt und den man zum Test des Pulsmusters und der Resonatorkopplung auf eine hohe Dämpfung (typisch 60 dB) einstellt, um die empfindliche Detektionselektronik zu schützen.

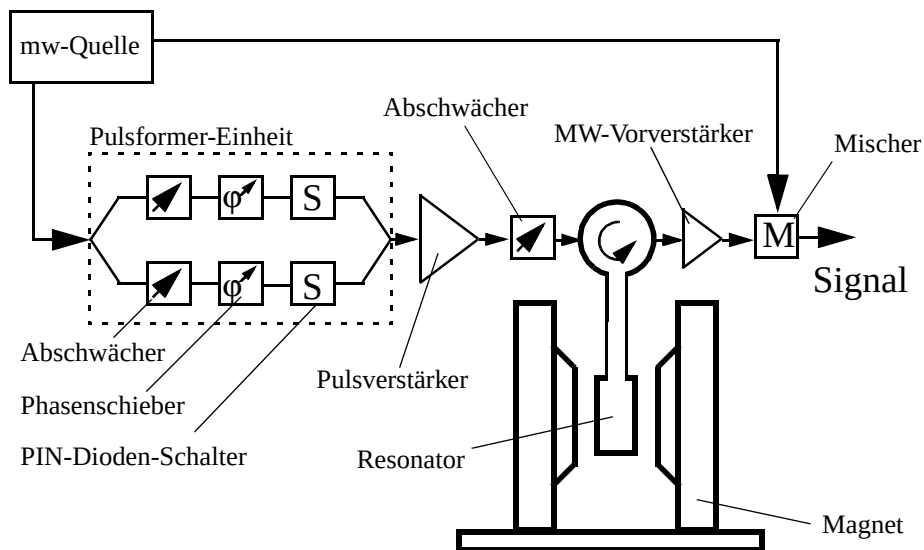


Abb. 6-1 Prinzipskizze eines Puls-ESR-Spektrometers mit zwei Pulskanälen. Das Signal geht nach einer eventuellen Verstärkung mit einem Videoverstärker zum Analog-Digital-Konverter des Steuer- und Auswertecomputers. Dieser koordiniert auch das Zusammenspiel der einzelnen Baugruppen und dient zur Programmierung des Pulsmustergenerators.

Totzeit

Ein zentrales Problem der Puls-ESR-Spektroskopie besteht darin, daß man so bald wie möglich nach dem letzten Puls einer Pulssequenz das Signal detektieren möchte. Der Grund ist die oft breite Verteilung der Modulationsfrequenzen, die zu einem schnellen Zerfall des Signals durch destruktive Interferenz führt. Bevor man detektieren kann, muß jedoch der Mikrowellenpuls vollständig abgeklungen sein, da er eine um Größenordnungen höhere Leistung hat als das Signal. Die typische Zeitkonstante t_r für dieses Abklingen (engl. cavity ring down time) ist durch die Beziehung

$$t_r = \log\left(\frac{P_0}{P_{\text{rausch}}}\right) \cdot \frac{Q}{2\pi\nu_0} \quad (6.3)$$

gegeben. Dabei ist P_0 die Pulsleistung und P_{rausch} die mittlere Leistung des Rauschens. Wenn das Signal nur wenig größer ist als das Rauschen, so ist t_r gleichzeitig die Zeitspanne nach dem Puls, in der eine Detektion nicht möglich bzw. nicht sinnvoll ist, weil das Signal verfälscht würde. Diese Zeitspanne nennt man die Totzeit t_d (*engl.* dead time). Für stärkere Signale ist t_d entsprechend kleiner.

Da das Abklingen des Pulses in gewissem Maße reproduzierbar ist, kann man die Totzeit verringern, wenn es gelingt, das Vorzeichen des Signals umzukehren ohne die Phase des letzten Pulses zu ändern. Die Differenz der Signale der zwei Experimente enthält dann das Nutzsignal, während der Abklingeffekt stark reduziert ist. Eine Reihe von Puls-ESR-Experimenten hat mit einem geeigneten Phasenzzyklus (siehe S. 135) genau diese Eigenschaft.

Die verbleibende Totzeit ist häufig immer noch ein Problem. Eine Reihe von Pulssequenzen wurden eigens entwickelt, um das während t_d verlorengehende Signal wenigstens teilweise zu refokussieren (siehe unten). Eng verbunden mit der Totzeit zwischen dem letzten Puls und der Detektion ist der minimale Abstand zwischen zwei Mikrowellenpulsen, für den man noch ein ungestörtes Signal erhält. Dieser Abstand ist ebenfalls durch die Interferenz des Abklingens eines Pulses mit dem Ansteigen des folgenden Pulses im Resonator, aber auch durch die Charakteristik des Pulsverstärkers bedingt. Im Allgemeinen ist er kürzer als t_d . In zweidimensionalen Experimenten und ihren eindimensionalen Reduktionen wirkt sich der minimale Pulsabstand für die indirekt detektierte Modulation genau wie eine Totzeit aus. Auch in diesem Fall kann es sinnvoll sein zur Abhilfe spezielle Pulssequenzen zu entwickeln.

Die Totzeit eines Spektrometers ist bei genügend kleinem Q nicht mehr durch den Resonator bestimmt, sondern auch durch die nicht völlig vermeidbaren Reflektionen von Mikrowelle an Übergängen zwischen verschiedenen Bauteilen. Insbesondere sollten lösbare Wellenleiterverbindungen von Zeit zu Zeit gesäubert werden, um solche Reflektionen minimal zu halten. Aus dem gleichen Grunde sowie zur Vermeidung unnötiger Dämpfung ist es wichtig, Hohlleiter vor Verschmutzung zu schützen und Hohlleiterdichtungen in gutem Zustand zu erhalten.

6.2 FT-ESR in Lösung

Bereits 1966 wurde von R.R. Ernst gezeigt, daß ein Pulsverfahren zur Messung eines NMR-Spektrums einer CW-Messung bezüglich der Empfindlichkeit überlegen ist [6.6]. Dieses Verfahren kombiniert Pulsanregung, Messung des freien Induktionszerfalls (*engl.* free induction decay, FID) und Fouriertransformation (FT) des Zeitsignals. Im Allgemeinen wird das Experiment auf der Zeitskala der longitudinalen Relaxationszeit wiederholt und die FIDs werden aufsummiert. Der Empfindlichkeitsgewinn resultiert daraus, daß in einer CW-Messung zu jedem Zeitpunkt nur ein Teil der Spins am Experiment

teilnimmt und damit nur ein Teil des Spektrums gemessen wird, während das Puls-Experiment mit allen Spins und dem ganzen Spektrum arbeitet. Dieser Vorteil wird als Multiplexvorteil bezeichnet. Die Methode wird abgekürzt als FT-NMR bezeichnet und hat CW-NMR-Verfahren fast vollständig verdrängt.

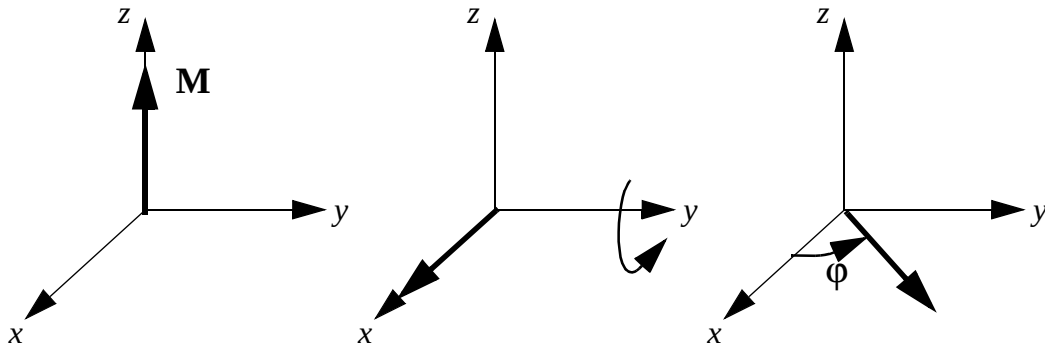


Abb. 6-2 Vektorbeschreibung eines FT-ESR-Experiments. a) Im thermischen Gleichgewicht ist der Magnetisierungsvektor entlang des Magnetfeldes ausgerichtet. b) Durch Anlegen eines Wechselfelds der Phase y für die Zeit $\pi/(2\omega_1)$ wird der Magnetisierungsvektor in x -Richtung gebracht. c) Der Magnetisierungsvektor präzediert mit der Kreisfrequenz $\Omega_S = \omega_S - \omega_{mw}$ und gewinnt dadurch in einer Zeit t nach Pulsende die Phase $\varphi = \Omega_S t$.

Ein analoges Experiment lässt sich auch in der ESR-Spektroskopie durchführen. Zur anschaulichen Beschreibung eignet sich ein Vektorbild für die Magnetisierung. Dabei betrachten wir ein Koordinatensystem, das mit der Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle um die Magnetfeldachse (z -Achse) rotiert (siehe §4.3.1). Im thermischen Gleichgewichtszustand ist der Magnetisierungsvektor entlang des statischen Magnetfeldes ausgerichtet (Abb. 6-2a). Das elektromagnetische Wechselfeld erscheint im rotierenden Koordinatensystem als statisches Feld in der xy -Ebene, wobei seine Richtung durch die Phase bestimmt ist. Wenn wir nun einen Mikrowellenpuls der Phase y einschalten, wird sich der Magnetisierungsvektor entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn um die y -Achse zu drehen beginnen. Die Kreisfrequenz dieser Drehung ist ω_1 . Nach einem Puls der Länge t_p wird sich der Magnetisierungsvektor $\mathbf{M}$ daher um den Flipwinkel $\beta = \omega_1 t_p$ in Richtung der x -Achse bewegen. Ein maximales Signal nach dem Puls erwarten wir, wenn $\mathbf{M}$ die xy -Ebene erreicht, man wird t_p also möglichst so wählen, daß $\beta = 90^\circ$ gilt (Abb. 6-2b).

Nach dem Ende des Pulses wird $\mathbf{M}$ um das statische Magnetfeld (die z -Achse) zu präzedieren beginnen, und zwar mit der Frequenz $\Omega_S = \omega_S - \omega_{mw}$ im rotierenden

Koordinatensystem. Das Signal in x -Richtung zu einer Zeit t nach Ende des Pulses ist dann durch $V \sim M_x = \cos(\Omega_S t)$ gegeben.

Diese Beschreibung geht davon aus, daß $\omega_1 \gg \Omega_S$ gilt- anderenfalls würde der Magnetisierungsvektor schon während des Pulses merklich in Richtung der y -Achse ausgelenkt werden. Außerdem haben wir bisher die Relaxation vernachlässigt. Durch die transversale Relaxation wird die Komponente von $\mathbf{M}$ in der xy -Ebene mit $\exp(-t/T_2)$ abnehmen, durch die longitudinale Relaxation wird die Komponente in z -Richtung mit der Zeitkonstante T_1 ihrem Gleichgewichtswert zustreben. Für $\omega_1 \gg \Omega_S$ ist eine vollständige Beschreibung durch Gl. (3.3a-c) gegeben, wobei

$$M_z(0) = \cos(\beta) M_z^{\text{GGW}}, \quad (6.4a)$$

$$M_x(0) = \sin(\beta) M_z^{\text{GGW}}, \quad (6.4b)$$

$$M_y(0) = 0, \quad (6.4c)$$

einzusetzen sind.

Das Experiment kann offensichtlich erst dann wiederholt werden, wenn $\mathbf{M}$ wieder seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat. In sehr guter Näherung ist das nach einer Erholungszeit (*engl.* recycle time) von etwa $5T_1$ der Fall. Es kann mitunter sinnvoll sein, das Experiment schneller zu wiederholen. Um in diesem Fall eine Sättigung zu vermeiden, muß der Flipwinkel β entsprechend kleiner gewählt werden. Dieser Punkt ist ebenso im Buch von Ernst, Bodenhausen und Wokaun diskutiert wie weitere Feinheiten der Meßtechnik und Signalverarbeitung [6.7], die wir im Rahmen dieser Vorlesung nicht erörtern können.

Für die bisher diskutierte Anregung einer einzelnen Linie erhält man mit Gl. (3.3a-c) und Gl. (6.4a-c) für die meßbaren Komponenten der transversalen Magnetisierung

$$M_x(t) = \sin(\beta) \cos(\Omega_S t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (6.5a)$$

und

$$M_y(t) = \sin(\beta) \sin(\Omega_S t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \quad (6.5b)$$

Die entsprechenden Zeitsignale sind in Abb. 6-3 dargestellt. Beide Komponenten können gleichzeitig gemessen werden, indem man das Signal nach dem Mikrowellenvorverstärker teilt und die beiden Teile mit um 90° gegeneinander phasenverschobener Referenzmikrowelle mischt. Dieses Verfahren wird als Quadraturdetektion bezeichnet, ein entsprechendes Mikrowellenbauteil als Quadraturmischer.

Die Fouriertransformation kann man als Frequenzanalyse eines Zeitsignals betrachten. Für ein reelles Signal wird sie durch die Gleichung

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) f(t) dt \quad (6.6)$$

beschrieben (Cosinus-FT). Berechnet man dieses Integral für das durch Gl. (6.5a) gegebene Zeitsignal, so erhält man

$$F(\omega) = M_z^{\text{GGW}} \frac{\sin(\beta) |\Omega_S| T_2^2}{1 + \Omega_S^2 T_2^2}. \quad (6.7)$$

Dieses Signal hat wiederum die Form einer Lorentz-Linie deren Linienbreite durch T_2 bestimmt ist (vgl. §4.3.1). Allerdings fällt auf, daß negative und positive Frequenzen nicht unterschieden werden können.¹ Diese Unterscheidung ist möglich, wenn man sowohl M_x als auch M_y kennt. Man bildet dann ein komplexes Signal

$$V \sim M_x + iM_y, \quad (6.8)$$

1. Es scheint zunächst als könnte man das Problem überwinden, indem man allein die Komponente M_y mißt, da deren Vorzeichen ja vom Vorzeichen von Ω_S abhängt. Allerdings kennt man die absolute Phase des Signals nicht *a priori* und die Lage wird durch die Totzeit und durch Phasenfehler noch verkompliziert.

und führt eine komplexe Fouriertransformation

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) f(t) dt \quad (6.9)$$

durch. Der Realteil des Spektrums wird nun durch die Beziehung

$$F(\omega) \sim M_z^{\text{GGW}} \frac{\sin(\beta) \Omega_S T_2^2}{1 + \Omega_S^2 T_2^2} \quad (6.10)$$

beschrieben (siehe Abb.). Im Gegensatz zur CW-ESR erhält man also ein Absorptionsspektrum, nicht dessen Ableitung. Der Imaginärteil des Resultats der Fouriertransformation ist ein Dispersionsspektrum.

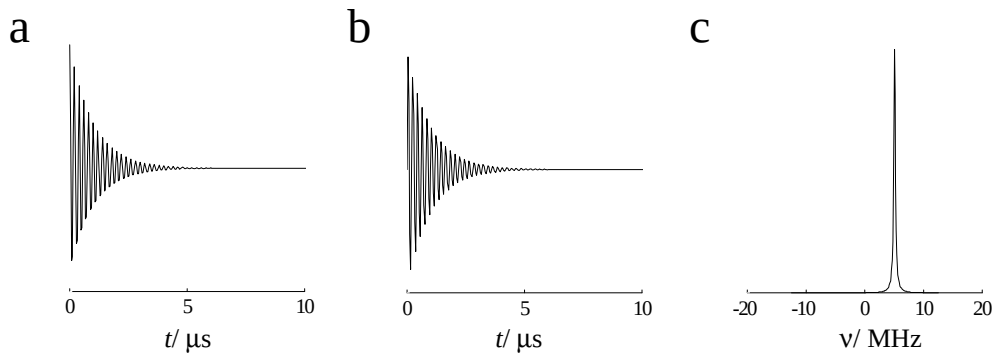


Abb. 6-3 Signale im Zeitbereich und Spektrum für ein FT-ESR-Experiment. a) FID in x-Richtung (Realteil des Zeitsignals). b) FID in y-Richtung (Imaginärteil des Zeitsignals). c) c) Realteil des durch Fouriertransformation erhaltenen Spektrums.

Der in der Totzeit t_d nach dem Puls gelegene Teil des Signals kann nicht gemessen werden (siehe S. 121). Ignoriert man diesen Umstand, so erhält man eine Phasenverschiebung im Spektrum. Dadurch ist dem Realteil ist zunächst ein Anteil des Dispersionsspektrums beigemischt. Dadurch verbreitert sich die Linie und wird asymmetrisch. Durch eine frequenzabhängige Phasenkorrektur kann dieses Problem jedoch gelöst und ein reines Absorptionsspektrum erhalten werden. Solange das Signal tatsächlich nur aus aufgelösten Lorentz-Linien besteht (typisch für die FT-ESR) und die Totzeit exakt bekannt ist, kann man den verlorengegangenen Anteil des Signals auch rekonstruieren. Man informiere sich über diese Möglichkeiten in den Handbüchern der benutzten Auswertungsprogramme.

In der Praxis besteht das Signal aus diskreten Werten, die im zeitlichen Abstand d (*engl.* dwell time) durch Digitalisierung des analogen und kontinuierlichen Videosignals gewonnen werden. Die Fouriertransformation ist dann ebenfalls diskret und die Integrale werden zu endlichen Summen. Daraus ergeben sich zwei wichtige Folgerungen. Zunächst muß d kurz genug sein, um das Signal wirklich vollständig zu charakterisieren. Wenn die höchste zu erwartende Modulationsfrequenz $\nu_{\max}$ ist, so gilt nach dem Nyquist'schen Abtasttheorem

$$d \leq \frac{1}{2\nu_{\max}} . \quad (6.11)$$

Höhere Frequenzen würden in das Spektrum zurückgefaltet (*engl.* aliasing). Aus diesem Grunde beseitigt man diese Frequenzen durch ein Tiefpaßfilter, das im Allgemeinen den Anforderungen des Experiments angepaßt wird.¹ Typische Filterbandbreiten sind 25-100 MHz. Analoge Filter dämpfen Signale außerhalb ihres Durchlaßbereichs nur, unterdrücken sie aber nicht völlig. Es ist deshalb gute Meßpraxis, d so klein wie technisch möglich zu wählen (*engl.* oversampling).

In der Puls-ESR-Spektroskopie erreicht man keine höheren Nutationsfrequenzen als $\omega_1/(2\pi) < 100$ MHz, häufig sogar nur deutlich geringere. Damit gibt es nur sehr wenige Systeme, für die die Bedingung $\omega_1 \gg \Omega_S$ gleichzeitig für alle Übergänge erfüllt werden kann. Solange wenigstens $\omega_1 > \Omega_S$ für alle Übergänge gilt, kann dennoch das gesamte Spektrum angeregt werden. Es kommt dann zu Phasenfehlern und Intensitätsverfälschungen an den Rändern des Spektrums, die aber in vielen Fällen kompensiert bzw. toleriert werden können. Auch diese Bedingung kann aber für viele Systeme nicht erfüllt werden. In solchen Fällen kann man entweder mehrere Spektren bei etwas unterschiedlichem Feld aufnehmen, oder mit kleineren Flipwinkeln β arbeiten. Eine größere Anregungsbandbreite kann nämlich auch durch Verkürzung des Pulses erzielt werden. Es sollte dann $1/t_p > \Omega_S/\pi$ sichergestellt werden. Zu beachten ist allerdings, daß der kürzestmögliche Puls durch die Güte des Resonators begrenzt ist. Außerdem führen beide Umgehungen des Problems zu Empfindlichkeitsverlusten. Insgesamt gibt es nur

1. Es gibt zumindest Rauschen bei höheren Frequenzen, das man dadurch beseitigt.

sehr wenige Proben, bei denen die theoretischen Empfindlichkeitsvorteile des Puls-FT-Experiments in der ESR-Spektroskopie wirklich realisiert werden können. Das ist auch der Hauptgrund dafür, daß die CW-ESR im Gegensatz zur CW-NMR noch in großem Maße angewendet wird. Das FT-ESR-Experiment hat aber Vorteile, wenn die Zeitauflösung wegen der Probeneigenschaften benötigt wird (z.B. reagierende Systeme oder Dynamik auf der Zeitskala des ESR-Experiments). Es ist außerdem die Grundlage für das Verständnis komplexerer Puls-ESR-Experimente, die in Festkörpern breite Anwendung finden.

Das FT-ESR-Experiment selbst kann auf Festkörper nur in Ausnahmefällen angewandt werden. Eine breite Frequenzverteilung entspricht nämlich einem sehr schnellen Zerfall des Signals im Zeitbereich. Wenn dieser Zerfall schon innerhalb der Totzeit t_d vollständig ist, kann gar kein Signal mehr detektiert werden. Das ist im festen Aggregatzustand im Allgemeinen der Fall. Eine Lösung dieses Problems diskutieren wir in §6.3. Ein derartig schneller Signalzerfall tritt auch auf, wenn $T_2 \ll t_d$ gilt, er ist dann aber nicht wie im Festkörperfall rückgängig zu machen. An Systemen mit dieser Eigenschaft¹ lassen sich in vielen Fällen noch CW-ESR-Spektren aufnehmen. (siehe Gl. (4.6)).

6.3 Grundlegende Echo-Experimente

6.3.1 Hahn-Echo

Das Signal einer inhomogen verbreiterten Linie im Zeitbereich nach Anregung durch einen kurzen Puls ist eine Überlagerung von exponentiell gedämpften Cosinusfunktionen (Realteil) und Sinusfunktionen (Imaginärteil) mit verschiedenen Frequenzen. Die Zeitkonstante der Dämpfung des Signals bei einer ausgewählten Frequenz ist die Phasengedächtniszeit T_m . Die beobachtete Frequenz ist die Differenz zwischen der Trägerfrequenz des eingestrahlten Pulses und der Frequenz des beobachteten Übergangs. Wenn die Frequenzverteilung über die inhomogene Linie breiter ist als $1/T_m$, so beobachtet man einen schnelleren Zerfall des Zeitsignals, der durch destruktive Interferenz zwischen den einzelnen Frequenzkomponenten verursacht wird. Das ist in Abb. 6-4 ver-

1. Die meisten Lösungen von Nebengruppenmetallkomplexen zählen dazu.

anschaulicht. Unmittelbar nach dem kurzen Puls entlang der y -Achse sind alle Magnetisierungsvektoren entlang x ausgerichtet (Abb. 6-4b). Sie beginnen nun mit ihren Offsetfrequenzen zu präzedieren. Im Folgenden betrachten wir acht ausgewählte Magnetisierungsvektoren mit den Nummern $k=0$ bis 7 und den Offsetfrequenzen $\nu_k = kv/8$. Nach einer Zeit $\tau = 1/\nu$ haben die einzelnen Magnetisierungsvektoren eine Phase $\phi_k = k\pi/4$ akkumuliert und damit offenbar die in Abb. 6-4c dargestellten Orientierungen und ihre Vektorsumme verschwindet. Eine ähnliche Überlegung läßt sich für eine kontinuierliche Frequenzverteilung anstellen. Allgemein wird eine Gleichverteilung der Magnetisierung in der xy -Ebene für Zeiten $\tau \gg 1/\Gamma$ erreicht, wobei Γ die Linienbreite der inhomogenen Linie ist.¹ In der Puls-ESR ist die Frequenzverteilung der am Experiment teilnehmenden Spins häufig von der Anregungsbandbreite des Pulses bestimmt,² so daß das Signal für $\tau \gg t_p$ vollständig zerfallen ist. Da im Allgemeinen außerdem $t_d > t_p$ gilt, beobachtet man im Festkörper meist keinen FID.

In Abb. 6-4c wird jedoch auch deutlich, daß jede einzelne Frequenzkomponente immer noch eine wohldefinierte Phase aufweist. Es ist keine Information über das System verlorengegangen und die Evolution ist prinzipiell reversibel. Wenn man die Zeit umkehren könnte, sollte man nach einer weiteren Zeitspanne τ wieder ein Maximum der Magnetisierung beobachten. Da die Evolution eines Systems unter einem Hamiltonian durch den Propagator $U = \exp(-iHt)$ beschrieben wird (siehe §2.5.4), ist eine Umkehr des Vorzeichens des Hamiltonians gleichbedeutend mit einer Zeitumkehr. Nun ist es in unserem Fall auch nicht möglich, das Vorzeichen der *Parameter* des Hamiltonians umzukehren, wir können jedoch das Vorzeichen der Spinvariablen S umkehren.³ Dazu wenden wir einen Puls mit dem Flipwinkel $\beta = 180^\circ$ (π -Puls) entlang der y -Achse an. Die Magnetisierungsvektoren in der xy -Ebene werden dadurch an der y -Achse gespiegelt (siehe Abb. 6-4d).

-
1. Das gilt für eine symmetrische Linie, deren Form sich durch einen einzelnen Parameter charakterisieren läßt. Bei strukturierten Linien entspricht Γ der Breite der schmalsten angeregten Komponente.
 2. Die Linien sind praktisch unendlich breit.
 3. Häufig beschreibt man das Experiment mit konstantem Hamiltonian und Änderung der Dichtematrix. Man kann aber ein Koordinatensystem wählen, in dem der Hamiltonian das Vorzeichen wechselt. Deartige Beschreibungen sind für Multipuls-NMR-Experimente sehr gebräuchlich.

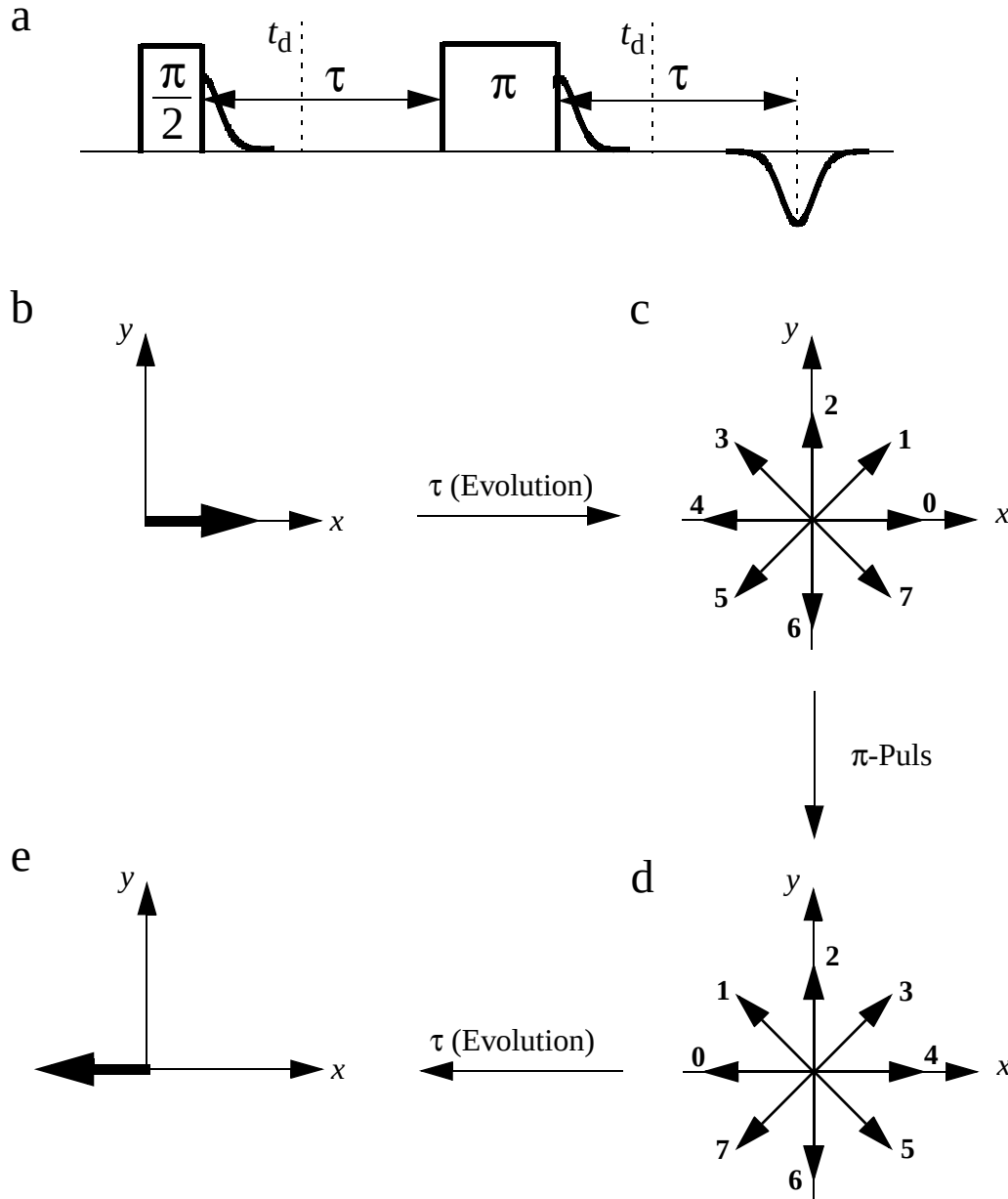


Abb. 6-4 Veranschaulichung des Hahn-Echo-Experiments. Der FID zerfällt innerhalb der Totzeit t_d nach dem ersten Puls. a) Pulssequenz. b) Situation nach dem ersten $\pi/2$ -Puls entlang y . c) Situation nach der ersten Evolution für eine Zeit τ . d) Situation nach dem π -Puls entlang y . e) Situation nach der zweiten Evolution. Echobildung entlang $-x$.

In einer weiteren Zeitspanne τ akkumulieren die Magnetisierungsvektoren nun eine weitere Phase $\varphi_k = k\pi/4$ und sind danach alle entlang der $-x$ -Achse ausgerichtet (siehe Abb. 6-4e). Es kommt zur Bildung eines Echos, daß die Form zweier negativer Rücken an Rücken zusammengesetzter FIDs hat (Abb. 6-4a). Häufig sieht man von der Vorzeichenumkehr ab und stellt die Detektionsphase so ein, daß das Echo positiv ist. Ein

positives Echo kann tatsächlich erhalten werden, wenn der π -Puls entlang x angewandt wird (machen Sie sich das klar).

Diese Möglichkeit ein Magnetisierungsecho zu erhalten, wurde von Erwin L. Hahn bereits 1950 kurz nach Einführung der NMR-Spektroskopie entdeckt [6.13]. Um das Experiment von anderen Echobildungen zu unterscheiden, wird es als Hahn-Echo-, Zweipuls-Echo- oder primäres Echo-Experiment bezeichnet. Das Hahn-Echo-Experiment ist eines der zwei grundlegenden Experimente der Puls-ESR. Es kann zur Messung der Phasengedächtniszeit T_m (§6.4.1), zur Beobachtung von Kernfrequenzen (Zweipuls-ESEEM, §6.5.1) und zur Beobachtung von Kopplungen zwischen Elektronenspins (implizites ELDOR, §6.7.1) eingesetzt werden. Auch in komplizierteren Pulssequenzen findet sich häufig ein Hahn-Echo für Elektronenspins oder Kernspins.

Echo-detektierte ESR

Obwohl wir die zweite Hälfte des Echos als einen FID betrachten können, wird uns die Fouriertransformation in den meisten Fällen nicht das gesamte ESR-Spektrum liefern, weil dieses nicht von den Pulsen angeregt werden kann. Man mißt deshalb das Echosignal als Funktion des statischen Magnetfeldes B_0 um das ESR-Spektrum zu erhalten. In diesem Fall kann jedoch die größere Anregungsbandbreite der Pulse im Vergleich zu schwacher kontinuierlicher Einstrahlung zu einer Auflösungsverschlechterung führen. Man muß daher entweder mit hinreichend selektiven Pulsen (kleine Mikrowellenleistung, große Pulslänge) arbeiten oder über das gesamte Echo integrieren. Das erste Verfahren weist eine schlechtere Empfindlichkeit auf, hauptsächlich infolge der Relaxation und weil das Echosignal über einen breiteren Zeitbereich verteilt ist und damit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis aufweist. Das zweite Verfahren beruht darauf, daß das Integral eines Zeitsignals der Intensität bei der Frequenz Null entspricht, also einer selektiven Anregung mit der Trägerfrequenz. Umgekehrt entspricht die Amplitude des ersten Punkts eines FIDs (also die Intensität des Echomaximums) dem Intensitätsintegral über den gesamten angeregten Bereich des Spektrums.

In vielen Fällen wird eine solche Echo-Detektion des ESR-Spektrums der CW-ESR in Bezug auf die Empfindlichkeit unterlegen sein, hauptsächlich wegen der verringerten Resonatorgüte und zusätzlichen Rauschquellen im Spektrometer. Der Multiplex-Vorteil, der die FT-NMR empfindlicher macht als die CW-NMR kommt in der ESR in der Regel nicht zum Tragen. Dennoch gibt es zumindest drei Fälle in denen eine Echo-Detektion von ESR-Spektren angeraten sein kann. Zunächst einmal ist es mit CW-Methoden schwierig, sehr breite Signale zu beobachten, weil deren Ableitung sehr klein ist. Die maximale Modulationsamplitude in der CW-ESR liegt bei etwa 40 G, Linien die keine Struktur mit Breiten unterhalb von 200 G aufweisen sind schwer zu detektieren, zumal es auch schwierig ist, für große Modulationsampli-

tuden und Feldbereiche eine flache Basislinie zu erhalten. Da die Modulationsamplitude auf die Linienbreite hin optimiert werden muß (siehe §4.3.2), ist es zudem schwierig, breite und schmale Komponenten einer Linienform nebeneinander zu detektieren. Diese Probleme treten bei der Echo-Detektion nicht auf.

Ferner kann die echodetektierte ESR zur Trennung überlagerter Spektren benutzt werden, da man kein Signal erhält, wenn $T_m \ll 2\tau$ ist. In vielen Fällen erhält man im Festkörper bei Raumtemperatur aufgrund dieser Bedingung nur Spektren von organischen Radikalen, während Spektren von Nebengruppenmetallionen vollständig unterdrückt werden. Eine Spektrenseparation dieser Art ist zwar prinzipiell durch Ausnutzung des Sättigungsverhaltens¹ ebenfalls möglich, aber wesentlich aufwendiger.

Schließlich kann diese Eigenschaft der Echodetektion als Phasengedächtniszeitfilter in bestimmten Fällen auch zur Auflösungsverbesserung benutzt werden. Wenn paramagnetische Zentren zur Clusterbildung neigen, führt das zu drastisch verkürzten T_m und damit breiteren Linien in den Clustern, während isolierte Zentren weiterhin schmale Linien aufweisen. Mittels Echodetektion kann es nun gelingen, das besser aufgelöste Spektrum der isolierten Zentren selektiv zu detektieren. Allgemein ist dieses Verfahren anwendbar, wann immer es eine Verteilung von Phasengedächtniszeiten für gleichartige Zentren gibt. Man wählt dann τ so groß, daß man das Spektrum gerade noch mit hinreichendem Signal-Rausch-Verhältnis messen kann und selektiert dadurch die Zentren mit den längsten T_m und damit mit den bestaufgelösten Spektren.

6.3.2 Stimuliertes Echo

Ein Hahn-Echo kann prinzipiell nur auf einer Zeitskala beobachtet werden, die der Phasengedächtniszeit T_m vergleichbar ist, typischerweise im Bereich einiger Mikrosekunden. Die Art äußerer Störungen mit denen man den Hamiltonian manipulieren kann ist dadurch ernsthaft eingeschränkt. Die durch die Eigenschaften des Spinsystems gesetzte Grenze ist jedoch erst durch die wesentlich längere longitudinale Relaxationszeit T_1 gegeben, denn über diese Zeitspanne hinweg kann sich das System noch an einen früheren Zustand erinnern. Es ist deshalb häufig erstrebenswert, ein Echo-Experiment zu benutzen, das noch auf der Zeitskala von T_1 ein Signal liefert.

Ein solches Experiment wurde ebenfalls von Erwin L. Hahn eingeführt und als stimuliertes Echo bezeichnet [6.13]. Auch die Bezeichnung als Dreipuls-Echo ist üblich. Die

1. D.h., durch Messung der Spektren in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung.

Sequenz und eine Beschreibung mittels Magnetisierungsvektoren sind in Abb. 6-5 dargestellt.

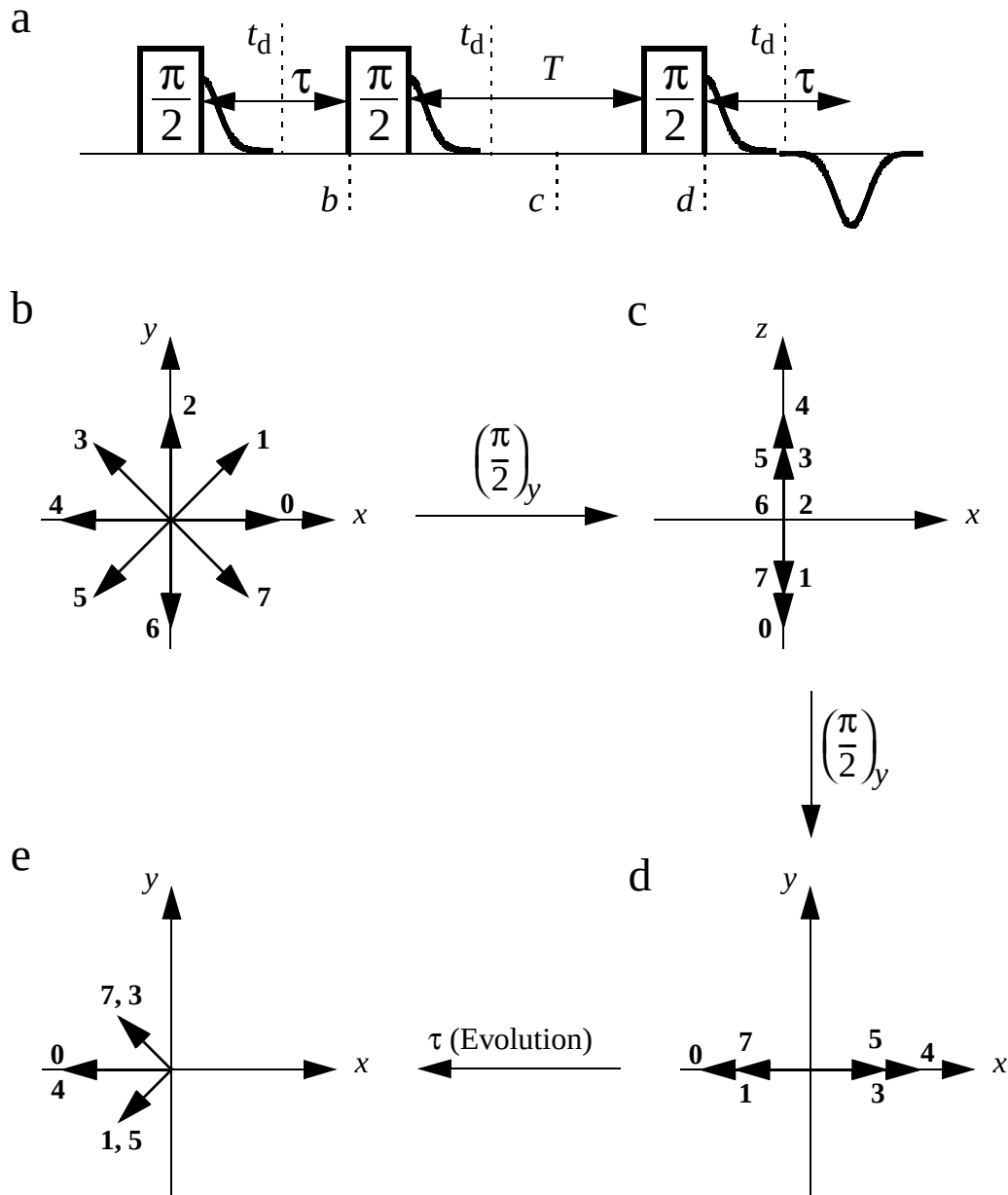


Abb. 6-5 Veranschaulichung der Bildung des stimulierten Echos. a) Pulssequenz. b) Situation nach der ersten Evolutionszeit τ . c) Situation nach dem zweiten $\pi/2$ -Puls und dem Zerfall der transversalen Magnetisierung. d) Situation unmittelbar nach dem dritten $\pi/2$ -Puls. e) Situation zum Zeitpunkt des Echomaximums (nach der zweiten Evolutionszeit τ).

Das Experiment beginnt wiederum mit einem $\pi/2$ Puls, dessen Phase wir erneut mit y annehmen. Die Situation nach der ersten Evolutionszeit τ ist die gleiche wie im Hahn-Echo-Experiment (siehe Abb. 6-5b). Die Magnetisierungsvektoren haben die Phase

$\varphi_k = k\pi/4$ akkumuliert und die makroskopische transversale Magnetisierung ist verschwunden. Nun folgt ein $\pi/2$ -Puls erneut in y -Richtung, der die Magnetisierungskomponenten entlang x in $-z$ -Richtung dreht. Die Komponenten in x -Richtung werden zunächst nicht beeinflusst, zerfallen aber in der Folge mit der Phasengedächtniszeit T_m . Die Komponenten in z -Richtung relaxieren dagegen wesentlich langsamer (mit T_1), so daß nach hinreichend langer Zeit allein diese übrig sind (siehe Abb. 6-5c). Für bestimmte Offsetfrequenzen ($k=2,6$) zerfällt die Magnetisierung vollständig. Außerdem existiert keine *makroskopische* z -Magnetisierung. Nachdem eine Zeitspanne T nach dem zweiten $\pi/2$ -Puls vergangen ist, folgt nun ein dritter $\pi/2$ -Puls, wiederum entlang y . Dadurch werden die z -Komponenten der Magnetisierung in x -Richtung gedreht (Abb. 6-5d). In einer weiteren Evolutionszeit τ akkumulieren die einzelnen Vektoren wieder eine Phase $\varphi_k = k\pi/4$ und sind nach dieser Zeitspanne nur noch in einer Halbebene der xy -Ebene aufgefächert (Abb. 6-5e). Dadurch ergibt sich eine nicht verschwindende Vektorsumme in $-x$ -Richtung. Man kann zeigen, daß diese Summe genau halb so groß ist wie die Magnetisierung in z -Richtung vor dem Experiment (siehe z.B. [6.14]). Da beim Hahn-Echo die gesamte Magnetisierung refokussiert wurde, ist ein stimulierte Echo selbst bei Vernachlässigung der Relaxation während der Zeit T nur halb so groß wie das Hahn-Echo.

Für Anwendungen des stimulierten Echos (siehe unten) ist noch von Interesse, daß die z -Magnetisierung zwischen dem zweiten und dritten Puls von der Offsetfrequenz Ω abhängt. Offenbar ist diese Abhängigkeit durch

$$M(\Omega) = -M_0(\Omega) \cdot \cos(\Omega\tau) \quad (6.12)$$

gegeben. Das durch diese Gleichung beschriebene Polarisationsmuster ist in Abb. 6-6 dargestellt. Das stimulierte Echo kann auch als der durch den dritten Puls erzeugte FID dieses Polarisationsmusters angesehen werden.

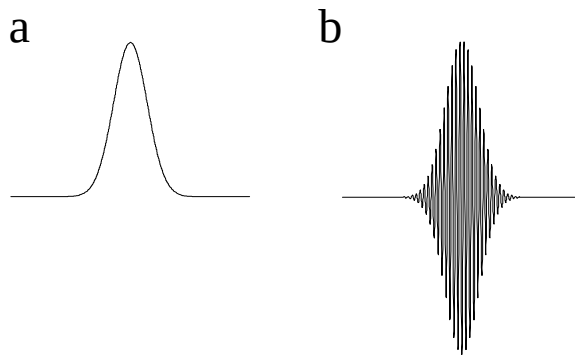


Abb. 6-6 Das zum stimulierten Echo Anlaß gebende Polarisationsmuster. a) Form einer inhomogen verbreiterten Linie. b) Durch die ersten zwei Pulse der Sequenz erzeugtes Polarisationsmuster.

Phasenzyklen

Bei der Beschreibung des stimulierten Echos hatten wir angenommen, daß während der Zeit T die nach dem zweiten Puls noch verbleibende transversale Magnetisierung völlig zerfällt. Zumindest für kleine Zeiten $T < T_m$ ist das nicht der Fall. Neben dem stimulierten Echo und den in Abb. 6-5 bereits angedeuteten FIDs müssen dann noch andere Echos beachtet werden. Das sind offensichtlich die drei möglichen Zweipuls-Echos durch die Pulse 1 und 2, 1 und 3, sowie 2 und 3. Außerdem kann der dritte Puls das Zweipuls-Echo der Pulse 1 und 2 noch einmal refokussieren. Das Gesamtbild der möglichen Signale ist in Abb. 6-7 dargestellt.

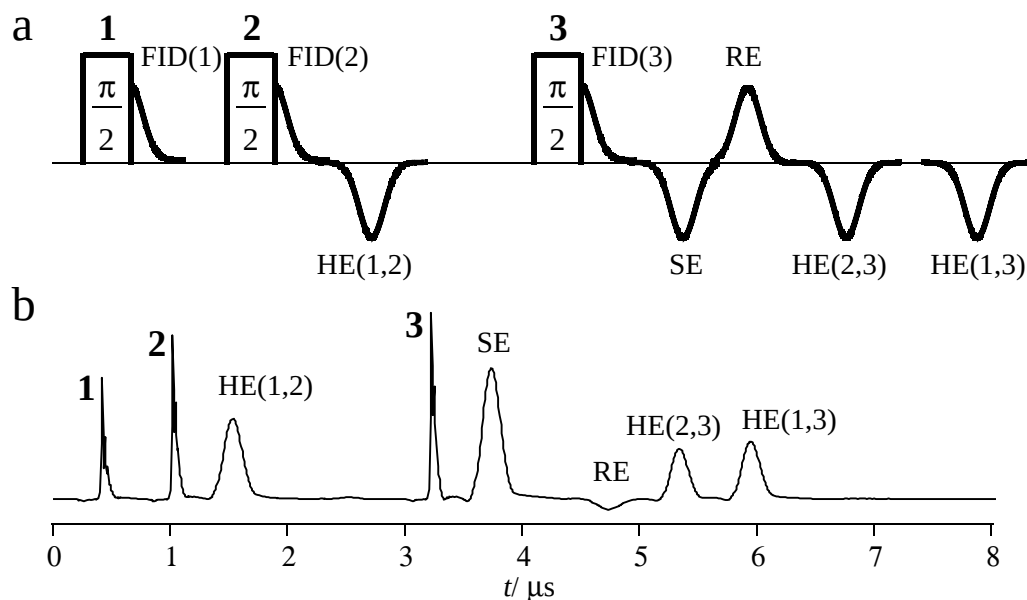


Abb. 6-7 Darstellung aller durch drei Pulse erzeugten FID- und Echosignale. Es treten drei FIDs, drei Hahn-Echos (HE), ein stimuliertes Echo (SE) und ein refokussiertes Hahn-Echo (RE) auf. a) Schematische Darstellung, adaptiert von Fauth et al. [6.16]. b) Messung an γ -bestrahltem Quarzglas (Suprasil).

Ändert man nun die Zeiten τ und T , wie es in verschiedenen Puls-ESR-Experimenten nötig ist, so werden sich für bestimmte Kombinationen von τ und T verschiedene Signale überlagern. Solche sogenannten Echokreuzungen stören das beobachtete Signal und sind deshalb unerwünscht. Um zu sehen, wie man den Effekt von Echokreuzungen beseitigen kann, müssen wir uns ansehen, worin sich die einzelnen Echos unterscheiden.

Eine geeignete Beschreibung aller Signale ist durch sogenannte Kohärenztransferpfade möglich [6.7]. Diese Beschreibung ist eine abstraktere und verallgemeinerte Form unserer bisherigen Unterscheidung in longitudinale und transversale Magnetisierung. Longitudinaler Magnetisierung ordnet man die Kohärenzordnung Null zu, einer Kohärenz zwischen zwei Zuständen, die sich in einer Magnetquantenzahl um Eins unterscheiden, die Kohärenzordnung Eins. In jedem Experiment müssen alle detektierbaren Kohärenztransferpfade mit der Kohärenzordnung 0 beginnen (Gleichgewichtspolarisation) und mit der Kohärenzordnung +1 oder -1 enden (detektierbare transversale Magnetisierung). Die Kohärenzordnung ändert sich im Allgemeinen nur durch Pulse. Die Kohärenztransferpfade für das stimulierte Echo und das refokussierte Echo sind in Abb. 6-8 schematisch dargestellt.

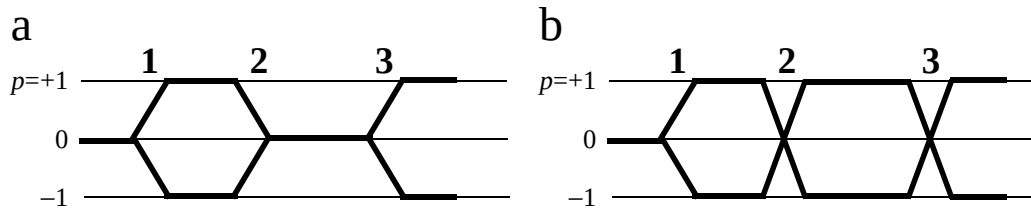


Abb. 6-8 Kohärenztransferpfade für das stimulierte Echo (a) und das refokussierte Hahn-Echo (b) im Dreipuls-Experiment. Die Ziffern bezeichnen die Pulse.

Man kann nun zeigen [6.7], daß die Phase eines Signals von der Phase φ_i des i -ten Pulses in der Sequenz in folgender Weise abhängt

$$(\Delta\varphi)_i = (\Delta p)_i \cdot \varphi_i \quad (6.13)$$

Dabei ist $(\Delta p)_i$ die Änderung der Kohärenzordnung durch den i -ten Puls in dem Kohärenztransferpfad, der zum betrachteten Signal führt und $(\Delta\varphi)_i$ ist die Phasenänderung, die das Signal durch diesen Puls erfährt. Dabei entspricht ein x -Puls, der Phase $\varphi_i = 0^\circ$, ein y -Puls $\varphi_i = 90^\circ$ usw. Nehmen wir nun an, daß der zweite Puls die Kohärenzordnung für das Signal A (stimuliertes Echo in Abb. 6-8) um $(\Delta p)_2 = 1$ und für das Signal B (refokussiertes Echo in Abb. 6-8) um $(\Delta p)_2 = 2$ ändert. Wenn man dieses Experiment einmal mit einem y -Puls und einmal mit einem $-y$ -Puls an der zweiten Stelle durchführt, so wird die Phase des Signals A sich um 180° ändern, was einem Vorzeichenwechsel entspricht. Die Phase des Signals B ändert sich dagegen um 360° , wegen der Periodizität also gar nicht. Offenbar kann man nun Signal A unterdrücken, indem man beide Messungen addiert und Signal B, indem man sie voneinander subtrahiert. Das jeweils andere Signal

bleibt dabei vollständig erhalten. Durch eine geeignete Addition von Experimenten mit phasenverschobenen Pulsen kann jeder gewünschte Kohärenztransferpfad bezüglich der Elektronenkohärenzen selektiert werden. Eine vollständige Betrachtung für das Dreipuls-Experiment findet sich in der Arbeit von Fauth et al. [6.16] und eine eingehende Beschreibung der Konstruktion von Phasenzyklen für die Puls-ESR in der Arbeit von Gemperle et al. [6.15].

6.4 Relaxationsmessungen

6.4.1 Phasengedächtniszeit

Bei der Beschreibung des Hahn-Echos (§6.3.1) hatten wir bemerkt, daß die Echointensität E mit der Phasengedächtniszeit T_m abfällt. Zur Bestimmung von T_m kann man also einfach diesen Zerfall des Echos für wachsenden Pulsabstand τ messen und an das Ergebnis die Funktion

$$E(\tau) = E_0 \cdot \exp\left(\frac{-2\tau}{T_m}\right) \quad (6.14)$$

anpassen. In vielen Fällen ist das eine zuverlässige und einfache Methode. Probleme treten auf, wenn der Spin-Hamiltonian Wechselwirkungen enthält, die durch den π -Puls nicht refokussiert werden. Das sind zum Beispiel Kopplungen zwischen verschiedenen Elektronenspins (siehe §6.7.1) oder kleine Nullfeldaufspaltungen in hochsymmetrischer Umgebung. Falls solche Kopplungen nicht aufgelöst sind, kann die Phasengedächtniszeit im Allgemeinen nicht durch Echoexperimente genau bestimmt werden, sie ist dann aber ohnehin keine gut definierte Größe. Der Zerfall des Hahn'schen Echos ist in diesem Fall nicht durch eine einzelne Exponentialfunktion zu beschreiben.

Falls sich die Spektren *weniger* verschiedener paramagnetischer Zentren überlagern, können mitunter mehrere Phasengedächtniszeiten bestimmt und die Spektren auf diesem Wege getrennt werden. Das erfordert, daß sich die einzelnen T_m deutlich voneinander unterscheiden, da sonst die Anpassung der Funktion

$$E(\tau) = \sum_i E_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{m,i}}\right) \quad (6.15)$$

bezüglich der $E_{0,i}$ und $T_{m,i}$ mehrdeutig wird. In der Praxis ist die Anpassung selten für mehr als zwei Komponenten möglich.

Ein weiteres Problem kann sich daraus ergeben, daß die Pulse nur einen Teil des Spektrums anregen. Dadurch wird ein Polarisationsgradient und ein Kohärenzgradient in der spektralen Dimension erzeugt. Wenn Spins mit unterschiedlichen Frequenzen miteinander wechselwirken, so kann es zu zusätzlichen Relaxationsprozessen kommen, die in Richtung einer Verringerung dieser Gradienten wirken. Diesen Prozeß kann man sich ganz wie eine Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten vorstellen, er wird deshalb auch als spektrale Diffusion bezeichnet.

Obwohl die Charakterisierung der spektralen Diffusion selbst von Interesse sein kann, möchte man sie bei der Messung von T_m gern ausschließen. Das kann z.B. durch die in Abb. 6-9 dargestellte Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz [6.17,6.18] erreicht werden. Dabei wird das Echo durch wiederholte π -Pulse immer wieder refokussiert. Man erhält dadurch eine Serie von Echos, zu den Zeitpunkten $2k\tau$ ($k=1, 2, \dots$) nach dem ersten Puls. Der Einfluß der spektralen Diffusion wird weitgehend ausgeschaltet, weil sich mit jedem π -Puls das Vorzeichen des Kohärenzgradienten ändert. Damit die Refokussierung vollständig ist, muß der Flipwinkel allerdings sehr genau dem nominellen Wert 180° (bzw. π) entsprechen. Es läßt sich zeigen, daß der Einfluß eines ungenau eingestellten Flipwinkels auf das auf diese Weise gemessene T_m in erster Näherung verschwindet, wenn die π -Pulse gegenüber dem $\pi/2$ -Puls eine um 90° verschobene Phase haben [6.18].

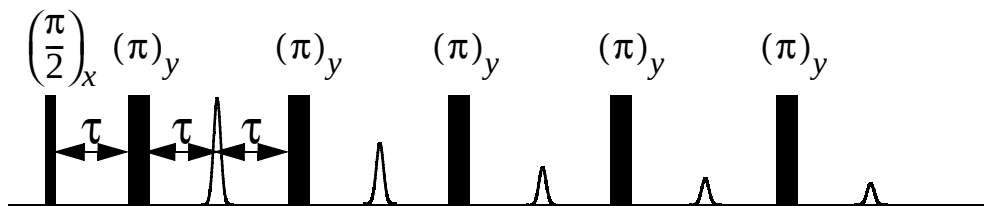


Abb. 6-9 Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz zur Messung der Phasengedächtniszeit T_m bei signifikanter Spindiffusion. Es wird eine Serie von refokussierten Echos erzeugt, deren Intensität exponentiell abfällt.

Außer der Eliminierung der spektralen Diffusion weist die Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz noch einen Multiplex-Vorteil auf- im Gegensatz zur Hahn-Echo-Sequenz kann die gesamte Zerfallskurve auf einmal gemessen werden. Diese Eigenschaft der

Carr-Purcell'schen wiederholten Refokussierung ist auch in anderen Puls-ESR-Experimenten hauptsächlich von der Schweiger-Gruppe ausgenutzt worden.

6.4.2 T_1

Um die longitudinale Relaxationszeit T_1 zu messen, müssen wir einen Nichtgleichgewichtszustand der Polarisation erzeugen und dessen Erholung zum Gleichgewicht beobachten. Die Beobachtung kann dabei durch ein beliebiges ESR-Experiment erfolgen, weil in jedem solchen Experiment das Signal proportional zur Polarisation ist. Insbesondere kommt also die Beobachtung durch ein Hahn-Echo oder durch eine CW-ESR-Messung in Frage. Die stärkstmögliche Abweichung vom Gleichgewichtszustand ist eine Inversion der Polarisation auf dem betreffenden Übergang, entsprechend einer negativen Spintemperatur. Eine solche Inversion kann durch einen π -Puls erreicht werden. Die Pulssequenz des entsprechenden Inversionserholungsexperiments (engl. inversion recovery) ist in Abb. 6-10 dargestellt. Für sehr kleine T ist das Echovorzeichen gegenüber der Situation ohne den ersten π -Puls umgekehrt. Mit wachsendem T wird das negative Echo kleiner, verschwindet und wird dann positiv, bis es schließlich die Gleichgewichtsintensität erreicht.

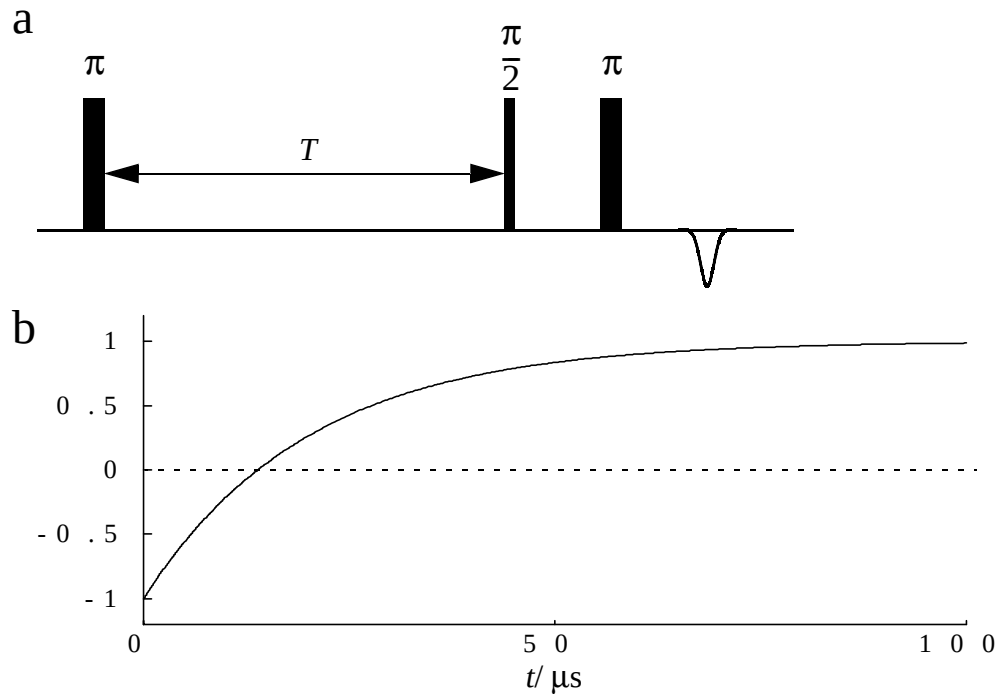


Abb. 6-10 Inversionserholungsexperiment. a) Pulssequenz. b) Zeitlicher Verlauf des Echosignals für eine Relaxationszeit $T_1 = 20 \mu\text{s}$.

Durch Anpassung der Funktion

$$E(T) = E_0 \cdot \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right] \quad (6.16)$$

an die Erholungskurve kann nun T_1 bestimmt werden. Es ist keine gute Praxis, T_1 nur aus dem Zeitpunkt des Nulldurchgangs des Echos zu bestimmen, weil der so erhaltene Wert davon abhängt, wie genau der Flipwinkel des ersten Pulses ist. Außerdem würde bei einer solchen Auswertung ein eventuelles multiexponentielles Verhalten unbemerkt bleiben, wie es z.B. durch Überlagerung der Beiträge mehrerer Spezies verursacht werden kann (siehe auch §6.4.1).

Auch bei der Messung von T_1 muß eine eventuelle spektrale Diffusion beachtet werden. Man kann entweder die Polarisation in einem breiten Frequenzbereich mit einem kurzen π -Puls invertieren und die Echodetektion durch Verwendung schwächerer, längerer Pulse schmalbandig auslegen oder umgekehrt schmalbandig invertieren und sehr breitbandig detektieren. Im ersten Fall verlangsamt sich die spektrale Diffusion für die beobachteten Spins drastisch, weil der Polarisationsgradient an ihrer spektralen Position

sehr klein ist. Bei der zweiten Methode erfaßt die Echodetektion auch die Nichtgleichgewichtspolarisation, die zu anderen als den angeregten Spins abgeflossen ist. Beide Methoden versagen, wenn die spektrale Diffusion sehr viel schneller ist als die longitudinale Relaxation und auch mit den harten Pulsen nicht das gesamte Spektrum angeregt werden kann.

In einem solchen Fall sehr schneller spektraler Diffusion greift man besser auf die Methode der Sättigungserholung zurück. Dabei wird der π -Puls durch einen langen Sättigungspuls ersetzt. Die Erholung beginnt jetzt nicht mehr beim negativen Echo sondern bei der Echointensität Null. Wenn die Zeitkonstante der spektralen Diffusion mit T_1 vergleichbar ist, muß die Detektion auch hier viel schmalbandiger erfolgen als die Sättigung.¹ Eine breitbandige Sättigung mit relativ geringer zur Verfügung stehender Mikrowellenleistung kann durch einen Kamm sehr vieler kurzer Pulse erreicht werden. Auch dabei ist aber zu beachten, daß die kürzestmöglichen Pulslängen häufig nicht zur Anregung des gesamten Spektrums ausreichen.

Die Sättigungserholung erfordert für viele Systeme nur eine Mikrowellenleistung, die auch mit einem CW-Spektrometer erreichbar ist, sofern die Detektion über ein CW-Experiment erfolgt. Man benötigt dann nur einen schaltbaren Abschwächer zwischen Mikrowellengenerator und Resonator, mit dem man zwischen Sättigung und Detektion schalten kann und eine entsprechende Einrichtung für die Detektion. Dieses Vorgehen ist in [6.19] näher erläutert.

Falls die Bandbreite der Pulse ausreicht um das gesamte Spektrum anzuregen oder falls die spektrale Diffusion vernachlässigbar ist, kann T_1 auch durch Messung des Zerfalls eines stimulierten Echos in Abhängigkeit vom Abstand T zwischen dem zweiten und dritten Puls bestimmt werden. Das ist deshalb möglich, weil die Magnetisierung in diesem Zeitraum rein longitudinal ist. Allerdings ist diese Methode wegen des periodischen Polarisierungsmusters (siehe Abb. 6-6) besonders anfällig gegen spektrale Diffusion. Je länger der Abstand τ zwischen den ersten beiden Pulsen ist, desto kleiner ist die Periode des Magnetisierungsmusters im Frequenzbereich und desto effizienter ist daher

1. Wenn die spektrale Diffusion viel schneller ist, muß nur die Zeitdauer der Sättigung lang genug sein.

die spektrale Diffusion. Man kann also sehr leicht feststellen, ob die spektrale Diffusion in einem System relevant ist, indem man die Zeitkonstante des Zerfalls des stimulierten Echos bei verschiedenen Werten von τ bestimmt. Sofern man T_1 mit dem stimulierten Echo bestimmen will, ist ein solches Kontrollexperiment unabdingbar.

Spindiffusion

Der spektralen Diffusion ähnlich aber von dieser verschieden ist die sogenannte Spindiffusion. Hier handelt es sich wie bei der übliche Dimension um ein räumliches Phänomen. Der Ausgangszustand ist durch einen räumlichen Gradienten der Spinmagnetisierung (meist der Polarisation) gekennzeichnet. Ein solcher Gradient kann zum Beispiel entstehen oder präpariert werden, wenn ähnliche Spins in einer Probe in Bereichen unterschiedlicher Dynamik existieren. Der Term “ähnliche Spins” bedeutet hier, daß die Kopplung zwischen den Spins in der gleichen Größenordnung ist wie der Unterschied ihrer Resonanzfrequenzen.

Die Spindiffusion neigt dazu, den räumlichen Magnetisierungsgradienten auszugleichen. In einem Experiment zur Messung von T_1 wirkt sie wie die spektrale Diffusion als Störung. Es gibt aber nur sehr wenige Systeme, in denen man unwillentlich in den recht einfachen Experimenten zur T_1 -Messung einen räumlichen Magnetisierungsgradienten erzeugt.

6.5 Kernfrequenzen durch ESEEM-Spektroskopie

6.5.1 Zwei-Puls-ESEEM

Bereits 1965 wurde von Rowan, Hahn und Mims beobachtet, daß der Zerfall des Hahn-Echos von Elektronenspins mit wachsendem τ in manchen Fällen nicht durch eine Summen von Exponentialfunktionen beschrieben werden kann, ja nicht einmal monoton ist [6.20]. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß dem exponentiellen Zerfall eine zumeist schwache Modulation mit den Frequenzen der gekoppelten Kernspins überlagert ist. Außerdem treten noch die Differenzen und Summen dieser Frequenzen auf. Um die Ursachen dieses Effekts zu verstehen, müssen wir genauer betrachten, welchen Einfluß die gekoppelten Kernspins auf die Kohärenztransfers im Hahn-Echo-Experiment haben.

In §2.5.2 hatten wir wir anhand eines semi-klassischen Modells hergeleitet, welche Frequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten die erlaubten und verbotenen

Übergänge in einem System $S=1/2$, $I=1/2$ im Festkörper aufweisen. Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 6-11 noch einmal schematisch dargestellt. Ein sogenannter nicht-selektiver Mikrowellenpuls mit dem Flipwinkel β wirkt gleichzeitig auf alle vier Übergänge. Für erlaubte Übergänge ist die Wirkung deren Übergangsmoment $\cos\eta$ und für verbotene Übergänge $\sin\eta$ proportional. Allerdings addieren sich die Wirkungen auf die vier Übergänge nicht einfach, weil diese ja Energieniveaus miteinander teilen. Um genau zu verfolgen was geschieht, muß man daher eine quantenmechanische Rechnung mit dem Dichteoperatorformalismus oder Produktoperatorformalismus (siehe §2.5.4) durchführen. Das Ergebnis läßt sich aber anschaulich wie in Abb. darstellen. Dabei sind Kohärenzen auf einem Übergang durch dessen Frequenz ω_{ij} gekennzeichnet und die Notation $\overline{\omega}_{ij}$ bedeutet, daß eine Phasenumkehr der Elektronenkohärenz stattgefunden hat. Diese Phasenumkehr ist eine notwendige Bedingung für die in §6.3.1 besprochene Refokussierung der Offsetfrequenz Ω_S .

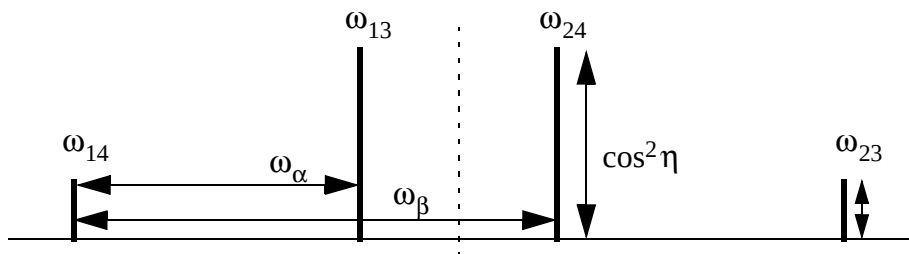


Abb. 6-11 Schematische Darstellung des Spektrums eines $S=1/2$, $I=1/2$ -Systems im Festkörper.

$\frac{\pi}{2}$	π	Echo	Differenzfrequenz
$\sin \eta \omega_{14}$	$\sin^3 \eta \bar{\omega}_{14}$	$\sin^4 \eta$	0
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{13}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_α
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{24}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_β
	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{23}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_+
$\cos \eta \omega_{13}$	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{14}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_α
	$\cos^3 \eta \bar{\omega}_{13}$	$\cos^4 \eta$	0
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{24}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_-
	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{23}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_β
$\cos \eta \omega_{24}$	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{14}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_β
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{13}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_-
	$\cos^3 \eta \bar{\omega}_{24}$	$\cos^4 \eta$	0
	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{23}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_α
$\sin \eta \omega_{23}$	$\sin \eta \cos^2 \eta \bar{\omega}_{14}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_+
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{13}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_β
	$\sin^2 \eta \cos \eta \bar{\omega}_{24}$	$\sin^2 \eta \cos^2 \eta$	ω_α
	$\sin^3 \eta \bar{\omega}_{23}$	$\sin^4 \eta$	0

Abb. 6-12 Darstellung der Kohärenztransferwege im Zweipuls-ESEEM-Experiment.

Der $\pi/2$ -Puls erzeugt einen Kohärenzordnungssprung von 1 und führt zu einem Sinus- bzw. Cosinusfaktor, wenn es sich um einen verbotenen bzw. erlaubten Übergang handelt. Für den Kohärenzordnungssprung 2 durch den π -Puls gelten folgende Regeln: 1. Findet der Transfer auf dem gleichen erlaubten Übergang statt resultiert ein Faktor $\cos^2 \eta$. 2. Findet der Kohärenzordnungssprung auf dem gleichen verbotenen Übergang statt, so resultiert ein Faktor $\sin^2 \eta$. 3. Findet ein Transfer zwischen einem verbotenen und einem erlaubten Übergang statt, so resultiert ein Faktor $\sin \eta \cos \eta$. 4. Findet ein Transfer von einem erlaubten zum anderen erlaubten Übergang statt, so resultiert ein Faktor $\sin^2 \eta$. 5. Findet ein Transfer von einem verbotenen zum anderen verbotenen Übergang statt, so resultiert ein Faktor $\cos^2 \eta$. Die letzten beiden Regeln lassen sich verstehen, wenn man

bedenkt, daß im Fall 4. sozusagen ein π -Puls für die Kernspins nötig ist, während sich im Fall 5. der Kernspinzustand nicht ändert.

Die Frequenzdifferenz zwischen der Evolution vor und nach dem π -Puls wird natürlich nicht refokussiert und führt zu einer Oszillation der entsprechenden Echobeiträge. In Abb. 6-12 fällt noch auf, daß es doppelt so viele Pfade gibt, die zu den Grundfrequenzen ω_α und ω_β führen, wie solche, die zur Differenzfrequenz $\omega_- = |\omega_\alpha - \omega_\beta|$ und Summenfrequenz $\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$ führen. Ansonsten sind die Intensitätsfaktoren gleich und es erweist sich als bequem, einen sogenannten Modulationstiefenparameter k zu definieren:

$$k = 4 \cos^2 \eta \sin^2 \eta . \quad (6.17)$$

Eine genaue Rechnung unter Beachtung der Vorzeichen ergibt die Zweipuls-ESEEM-Formel

$$V(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2 \cos(\omega_\alpha \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos(\omega_+ \tau) + \cos(\omega_- \tau)] , \quad (6.18)$$

die zuerst von Mims hergeleitet wurde [6.21]. Falls mehrere Kerne an der Modulation beteiligt sind, so gilt

$$V_{\text{ges}}(\tau) = \prod_i V_i(\tau) , \quad (6.19)$$

wobei die V_i die nach Gl. (6.18) berechneten Modulationen der einzelnen Kerne sind. Diese sogenannte Produktregel vereinfacht die Behandlung größerer Spinsysteme erheblich. Sie ist ein Ausdruck der Tatsache, daß die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernspins vernachlässigt werden können.

Die Bedeutung des ESEEM-Effekts besteht darin, daß man die Kernfrequenzen unter Ausnutzung der Empfindlichkeit der Elektronenspins messen kann, ohne dafür wie im Fall von ENDOR-Experimenten eine Doppelresonanzapparatur aufbauen zu müssen. Die Methode hat sich deshalb weit verbreitet und wird in letzter Zeit zunehmend an biologischen Proben, zumeist Metalloproteinen, benutzt. Ein Nachteil ist, daß die Modulationstiefe k meist nur wenige Prozent beträgt und zudem stark von der Hyperfeinkopplung und ihrer Anisotropie abhängt. Das Zweipuls-ESEEM-Experiment hat noch zwei weitere

Nachteile. Zunächst sind die Spektren gegenüber ENDOR-Spektren verkompliziert, weil zusätzlich zu den Grundfrequenzen noch die Summen- und Differenzfrequenz auftreten. Außerdem sind die Linien dadurch verbreitert, daß man die Kernfrequenzen über Elektronenkohärenz mißt, die mit der Phasengedächtniszeit T_m zerfällt. Für die Auflösung im ENDOR-Experiments ist dagegen die Phasengedächtniszeit T_n der Kernspins maßgeblich, die in der Regel deutlich länger ist. Das im Folgenden beschriebene Dreipuls-ESEEM-Experiment beseitigt diese beiden Nachteile.

6.5.2 Drei-Puls-ESEEM

Auch das stimulierte Echo weist eine Modulation auf, wenn der Abstand zwischen dem zweiten und dritten Puls inkrementiert wird, wie ebenfalls Mims feststellte. Diese Modulation zerfällt jedoch deutlich langsamer, man erhält daher nach der Fouriertransformation schmalere Linien und eine bessere Auflösung. Die Ursache dafür ist, daß man nun Kernkohärenz beobachtet, das heißt, Kohärenz auf den Übergängen $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ und $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$, die im ESR-Spektrum nicht beobachtet werden. Das solche Kernkohärenz durch Mikrowellenpulse erzeugt werden kann, ist wenigstens qualitativ leicht zu verstehen. Ein Puls, der auf einen verbotenen Übergang wirkt, ändert die Elektronen- und Kernkohärenzordnung um $\Delta p_S = \Delta p_I = 1$, ein solcher auf einen erlaubten Übergang nur die Elektronenkohärenzordnung. Zwei aufeinanderfolgende Pulse können also den Kohärenzordnungssprung ($\Delta p_S = 0$, $\Delta p_I = 1$) realisieren. Allerdings muß zwischen den Pulsen eine gewisse Zeit vergehen (hier die Zeit τ), anderenfalls könnte ja bereits *ein* Puls die Kernkohärenz aus Polarisation erzeugen.¹ Die erzeugte Kernkohärenz evolviert dann mit den Frequenzen ω_{12} bzw. ω_{34} , deren Beträge ω_α und ω_β sind. Der letzte Puls wird nun diese Kernkohärenz wieder in Elektronenkohärenz auf erlaubten oder verbotenen Übergängen umwandeln, ersteres, wenn er auf einen verbotenen und letzteres, wenn er auf einen erlaubten Übergang wirkt.

1. Das ist in der Tat auch möglich [6.22]. Hier beschränken wir uns aber auf den einfachen Fall sogenannter idealer Pulse, die als unendlich kurz angenommen werden. Ideale Mikrowellenpulse können nicht direkt aus Gleichgewichtspolarisation Kernkohärenz erzeugen.

Das die Kernkohärenzbeiträge ebenfalls zum Zeitpunkt τ nach dem dritten Puls refokussieren liegt daran, daß ihnen das in Abb. 6-6 gezeigte Polarisationsmuster gleichsam aufgeprägt ist. Eine quantitative Betrachtung erfordert wiederum eine Berechnung mit dem Dichtematrix- oder Produktoperatorformalismus, wie sie ebenfalls von Mims durchgeführt wurde [6.21]. Das Ergebnis lautet

$$V(T;\tau) = \frac{1}{2}[V^\alpha(T;\tau) + V^\beta(T;\tau)] , \quad (6.20a)$$

$$V^{\alpha,\beta}(T;\tau) = 1 - \frac{k}{2}\{[1 - \cos(\omega_\alpha\tau)][1 - \cos(\omega_\beta(\tau + T))]\} . \quad (6.20b)$$

Zu beachten ist, daß das stimulierte Echo nur halb so intensiv ist wie das Hahn-Echo, so daß auch bei gleicher Modulationstiefe die Amplitude einer Dreipuls-Echo-Enveloppen-Modulation nur halb so groß ist. Die Produktregel gilt in diesem Fall in einer etwas abgewandelten Form [6.23]

$$V_{\text{ges}}^{3p} = \frac{1}{2}\left[\prod_i V_i^\alpha + \prod_i V_i^\beta\right] , \quad (6.21)$$

so daß Kombinationsfrequenzen nur innerhalb einer Mannigfaltigkeit mit gleichem m_S auftreten. Wenn solche Kombinationsfrequenzen identifiziert werden können, ermöglichen sie damit die Bestimmung relativer Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten in Analogie zum TRIPLE-Experiment.

An Gl. (6.20b) fallen zwei Dinge auf. Zunächst kann die Modulation mit einer der Kernfrequenzen für bestimmte Werte von τ verschwinden, nämlich diejenige mit ω_β , wenn $\cos(\omega_\alpha\tau) = 1$ gilt und umgekehrt. Dieses Verhalten bezeichnet man als Blindstellenverhalten (*engl.* blind spot behavior). Für die Anwendung des Dreipuls-ESEEM-Experiments sind die Bildstellen von Nachteil, da das Experiment für verschiedene τ -Werte durchgeführt werden muß, um tatsächlich alle Frequenzen zu detektieren. Außerdem beginnt die Evolution der Kernkohärenzen scheinbar bei $T=-\tau$,¹ so daß τ in die

1. Das ist wirklich nur scheinbar so. Zwischen dem ersten und zweiten Puls evolviert Elektronenkohärenz und das Signal zerfällt bezüglich τ mit T_m der Elektronenspins.

Totzeit eingeht. Auch T kann nicht beliebig klein gewählt werden, da sich sonst die Pulse gegenseitig beeinflussen. Die gegenüber Zweipuls-ESEEM dadurch verlängerte Totzeit ist vor allem für ungeordnete Systeme von Bedeutung, bei denen die anisotrope Linienverbreiterung für die Kernspins zu einem schnellen Zerfall des ESEEM-Signals führt. In bestimmten Fällen ist deshalb das Zweipuls-ESEEM-Experiment vorzuziehen, obwohl es ein ungünstigeres Relaxationsverhalten aufweist. Allgemein ist es gute Praxis, Dreipuls-ESEEM-Ergebnisse mit den schnell und einfach zugänglichen Ergebnissen eines Zweipuls-ESEEM-Experiments zu vergleichen.

6.5.3 Das HYSCORE-Experiment

In Kapitel 5 hatten wir gesehen, daß die Zuordnung eines ENDOR-Spektrums durchaus nicht trivial sein muß, weil sich die Spektren verschiedener Isotope überlagern und die Multipletts für große Kopplungen nicht mehr bei der Kern-Zeeman-Frequenz zentriert sind. Das Gleiche gilt natürlich für ESEEM-Spektren. Eine Lösung des Problems ist mit der Methodik zweidimensionaler (2D) Korrelationsexperimente möglich. Diese ursprünglich von Jeener in der NMR vorgeschlagene und hauptsächlich von der Ernst-Gruppe entwickelte Technik erlaubt prinzipiell einen Zugang zu jeder physikalischen Beziehung zwischen zwei spektralen Übergängen. Eine solche Beziehung oder Korrelation ist im einfachsten Fall, daß die Übergänge zum gleichen Spin gehören, sie kann aber auch durch eine räumliche Nähe zwischen den Spins oder chemischen Austausch gegeben sein. Durch verschiedene Experimente können die einzelnen Korrelationen separat nachgewiesen werden. Im ENDOR- bzw. ESEEM-Fall ist die interessanteste Korrelation diejenige zwischen Übergängen des gleichen Kernspins in den verschiedenen m_S -Zuständen des Elektronspins. Kennt man nämlich *beide* Frequenzen, so kann man zumindest für einen Kernspin $I=1/2$ unmittelbar die Kopplungsparameter berechnen.

Ein Korrelationsexperiment besteht grundsätzlich aus drei Teilen. Zuerst sind Magnetisierungsanteile mit den Übergangsfrequenzen zu markieren, dann sind sie durch einen geeigneten Mischer auf die zu korrelierenden Übergänge zu übertragen und schließlich ist die Frequenz dieser Übergänge zu messen. In der FT-Spektroskopie ist die Markierung nun einfach dadurch möglich, daß man Kohärenz auf dem ersten Satz von Übergängen erzeugt und für eine Zeit t_1 evolvieren läßt. Die Kohärenzen werden dabei

eine Phase $\varphi_x = \omega_x t_1$ gewinnen, in der die uns interessierende Frequenzen ω_x codiert sind. Der Mischer muß nun die Kohärenzen auf den zweiten Satz von Übergängen übertragen, deren Frequenz man schließlich durch Evolution während einer Zeit t_2 mißt.

Durch Inkrementierung von t_1 und zusätzliche Inkrementierung von t_2 für jeden Wert von t_1 erhält man dabei zweidimensionale Zeitbereichsdaten. Führt man nun eine Fouriertransformation zunächst entlang t_1 und dann eine zweite Fouriertransformation entlang t_2 durch, so erhält man auch ein zweidimensionales Spektrum. In diesem Spektrum wird eine Linie die Koordinaten $(\omega_{x1}, \omega_{x2})$ haben, wenn die Kohärenz während der ersten Evolutionsperiode mit ω_{x1} und während der zweiten Evolutionsperiode mit ω_{x2} evolviert ist. Linien, bei denen sich ω_{x1} und ω_{x2} unterscheiden, nennt man Kreuzpeaks oder mitunter Korrelationspeaks.

Da wir mit dem Dreipuls-ESEEM-Experiment bereits die gewünschten Kernkohärenzen erzeugen und evolviert lassen, benötigen wir nur noch einen geeigneten Mischer, der die Kohärenz eines Kerns in der einen m_S -Mannigfaltigkeit in diejenige in der anderen m_S -Mannigfaltigkeit transferiert. Ein solcher Mischer ist offensichtlich ein Mikrowellen- π -Puls, denn dieser invertiert den Elektronenspin, d.h., er ändert m_S um 1. Die Pulssequenz eines entsprechenden Korrelationsexperiments sieht daher wie in Abb. 6-13 dargestellt aus. Sie wurde von Höfer während seiner Doktorarbeit in der Mehring-Gruppe eingeführt.

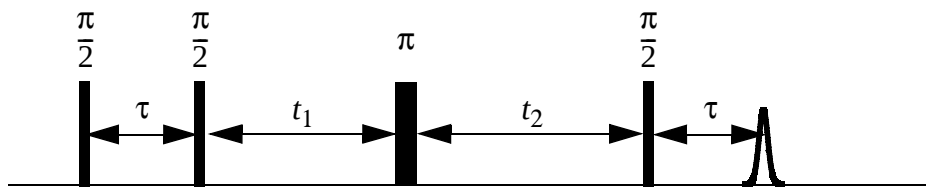


Abb. 6-13 Pulssequenz des HYSORE-Experiments.

Das Hinzufügen eines weiteren Pulses erzeugt eine ganze Reihe von zusätzlichen unerwünschten Echos (siehe §6.3.2) und die Anwendung von Phasenzyklen wird hier noch wichtiger als im Dreipuls-ESEEM-Experiment [6.15]. Selbst dadurch können aber nicht alle unerwünschten Kohärenztransferpfade ausgeschlossen werden. Die Ursache ist, daß die Phase der erzeugten Kernkohärenzen nicht von der Phase der Mikrowellen-

pulse abhängt. Man kann deshalb nur bezüglich *Elektronen*kohärenzordnung selektieren, so daß Pfade bei denen in einer bestimmten Evolutionszeit Polarisation bzw. Kernkohärenz vorliegt, prinzipiell nicht voneinander separiert werden können.¹ Ein Mikrowellen- π -Puls transferiert nun tatsächlich Polarisation zu Kernkohärenz² und umgekehrt. Die entsprechenden Korrelationspeaks stören aber nicht sehr, da Polarisation nicht evolviert (sie ist bis auf Relaxation eine Erhaltungsgröße) und daher bei der Frequenz Null erscheint. Der Beitrag solcher Pfade kann sogar durch eine Basislinienkorrektur der Zeitbereichsdaten entfernt werden.

Außerdem tritt aber noch der Fall auf, daß der π -Puls die Kohärenz gar nicht transferiert, d.h. sie evolviert auf dem gleichen Übergang weiter. Für einen idealen π -Puls sollte dies nicht auftreten, wegen der begrenzten Mikrowellenleistung und der endlichen Pulslänge beträgt der Flipwinkel aber für größere Resonanzoffsets nicht mehr 180° . Dieser "Nichttransfer" führt zu einem sogenannten Autokorrelationspeak (ω_x , ω_x) auf der Diagonalen. Durch seine ausgezeichnete Lage ist ein Autokorrelationspeak zwar leicht zu erkennen, er stört aber trotzdem, wenn kleine Kopplungen aufgelöst werden sollen. Man kann Autokorrelationspeaks gegenüber den gewünschten Peaks unterdrücken, indem man den π -Puls "härter" macht als die $\pi/2$ -Pulse. Dazu läßt man die $\pi/2$ -Pulse über einen anderen Kanal laufen und dämpft sie, so daß sie z.B. die gleiche Länge haben, wie der π -Puls auf einem ungedämpften Kanal. Sie selektieren dann einen kleineren Bereich von Resonanzoffsets, für den der π -Puls dem Idealfall näher kommt.

Das gesamte Peakmuster im HYSCORE-Experiment ist für den Fall dreier Kerne in Abb. 6-14 schematisch dargestellt. In erster Näherung korrelieren nur Frequenzen des gleichen Kerns miteinander.³ Für den Fall schwacher Kopplung (Kerne 1, 2) liegen die gewünschten Kreuzpeaks nahezu auf einer Senkrechten zur Diagonalen im rechten Teil

1. Das ist nur möglich, wenn die Kernkohärenz wie in Zeitbereichs-Puls-ENDOR-Experimenten mit Radiofrequenzpulsen erzeugt wird.

2. Nur eben nicht Gleichgewichtspolarisation. Es muß Polarisation auf den Kernübergängen existieren und die ist im Gleichgewicht im Vergleich zur Elektronenspinpolarisation vernachlässigbar klein.

3. Kombinationspeaks haben gemäß der Produktregel eine Intensität proportional zu $k_i k_j$, sind also wesentlich schwächer, als die gewünschten Kreuzpeaks (Intensität proportional zu k_i bzw. k_j). Sie sind aber mitunter von Interesse, da sie die Information über relative Vorzeichen der Kopplung enthalten [6.8].

des Spektrums (Korrelation positiver mit positiven Frequenzen). Diese in Abb. 6-14 gestrichelt eingezeichnete Senkrechte schneidet die Diagonale bei der Kern-Zeeman-Frequenz ω_I . Für den Fall starker Kopplung (Kern 3) finden sich die Kreuzpeaks im linken Teil des Spektrums. Die beiden Fälle sind also mit dem HYSCORE-Experiment auf den ersten Blick unterscheidbar. Dieser Effekt führt auch zu einer Auflösungsverbesserung, wie man in der Abbildung leicht erkennt.

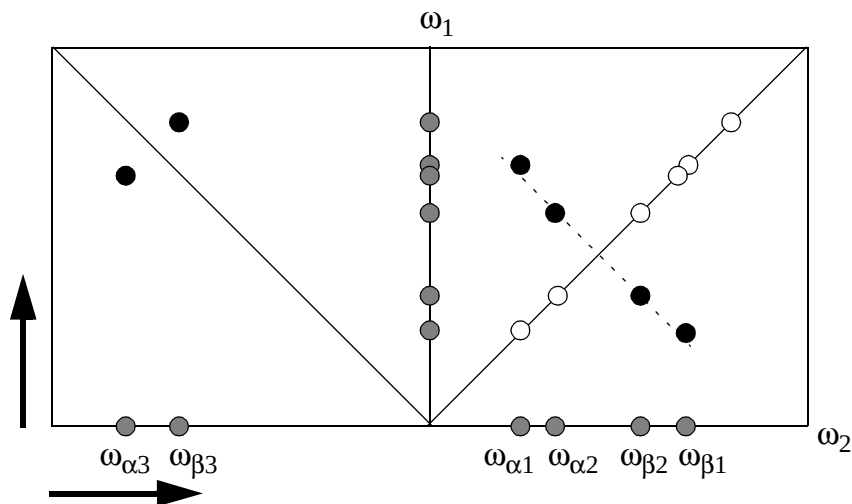


Abb. 6-14 Schematische Darstellung eines HYSCORE-Spektrums für drei Kerne. Schwarze Kreise: Gewünschte Korrelationspeaks. Graue Kreise: Unerwünschte Korrelationspeaks. Weiße Kreise: Autokorrelationspeaks.

Die Lage der Kreuzpeaks nahezu auf einer Senkrechten zur Diagonale entspricht auch in ungeordneten Proben einer Linienverschmälerung. Tatsächlich bleibt in Diagonalenrichtung gesehen nur eine Verbreiterung durch den pseudosäkularen Anteil der Hyperfeinkopplung übrig. Dieser Effekt entspricht der Bildung von Kernkohärenztransferechos zum Zeitpunkt $t_1=t_2$ [6.14]. Durch diese zweite Echobildung können trotz der Totzeit auch für ungeordnete Proben mit breiten Kernfrequenzverteilungen HYSCORE-Spektren erhalten werden. Allerdings versagt die Methode, wenn die breite Verteilung durch Quadrupolkopplungen hervorgerufen wird. Diese Echobildung ist auch Grundlage der Anwendung eindimensionaler Reduktionen des HYSCORE-Experiments. Dabei werden entweder t_1 und t_2 gleichzeitig inkrementiert (Summenpeakexperiment oder Vierpuls-ESEEM, man beobachtet den Zerfall des Kernkohärenztransferechos durch die pseudosäkularen Anteile, A. Schweiger in [6.2]) oder man erhält das anisotrop verbreiterte

ESEEM-Spektrum durch Fouriertransformation des Kernkohärenztransferechos selbst (DEFENCE-Experiment).

Schließlich sei noch bemerkt, daß im Prinzip die gleiche Korrelationsinformation einfacher erhalten werden kann, indem man im Dreipuls-ESEEM-Experiment $t_1=\tau$ und $t_2=T$ setzt. Diese als 2D-ESEEM bezeichnete Methode hat allerdings den Nachteil, daß in der ω_1 -Dimension die Linien durch die Relaxation von Elektronenspinkohärenzen verbreitert sind. Sie hat deshalb nur wenig Anwendung gefunden. Es ist aber zu beachten, daß 2D ESEEM frei von Blindstellen ist, während HYSCORE die Blindstellen von Dreipuls-ESEEM sogar in verschärfter Form übernimmt, da die Blindstellen beider korrelierten Frequenzen miteinander multiplikativ verknüpft sind. Man sollte sich deshalb zur Praxis machen, zunächst das 2D-ESEEM-Experiment durchzuführen und falls die Auflösung nicht ausreicht, mit geeigneten τ -Werten HYSCORE-Messungen durchführen.

6.6 Puls-ENDOR

6.6.1 Davies-ENDOR

Das Wesen der ENDOR-Technik ist die Ausnutzung der viel größeren Polarisation von Elektronenspinübergängen zur empfindlichen Detektion von Kernspinübergängen. In erster Näherung können wir dabei die thermische Polarisation der Kernspinübergänge vernachlässigen und die Ausgangssituation wie in Abb. 6-15a darstellen. Der Polarisationsübertrag kann nun erfolgen, indem wir *einen* der Elektronenspinübergänge invertieren. Das ist mit einem selektiven Mikrowellen- π -Puls möglich, d.h., mit einem Puls dessen Anregungsbandbreite kleiner ist als die Differenz der Übergangsfrequenzen ω_{13} und ω_{24} . Wenn wir auch von einer selektiven Detektion auf dem Übergang 13 ausgehen, so wird dieser π -Puls zu einer Echoinversion führen (Abb. 6-15b). Offenbar sind nun beide Kernübergänge polarisiert, allerdings mit verschiedenem Vorzeichen. Einen solchen Zustand bezeichnet man als Zweispinordnung. Ein Radiofrequenz- π -Puls, der z.B. mit dem Übergang 12 resonant ist¹, kann nun dessen Polarisation invertieren, was

1. Radiofrequenzpulse sind in Bezug auf Hyperfeinkopplungen fast immer selektiv.

zugleich zu einer Veränderung der Polarisation des ESR-Beobachterübergangs 13 führt (Abb. 6-15c). Das Echosignal bei einer selektiven Detektion auf dem Übergang 13 verschwindet dadurch ganz. Ist der Radiofrequenzpuls dagegen nicht resonant mit einem Kernspinübergang, so beobachtet man weiterhin ein invertiertes Echo. Offenbar ist also ein Davies-ENDOR-Signal im Idealfall so groß wie die Echo-Amplitude. Für den anderen Kernspinübergang bzw. den anderen ESR-Beobachterübergang ist die Situation analog.

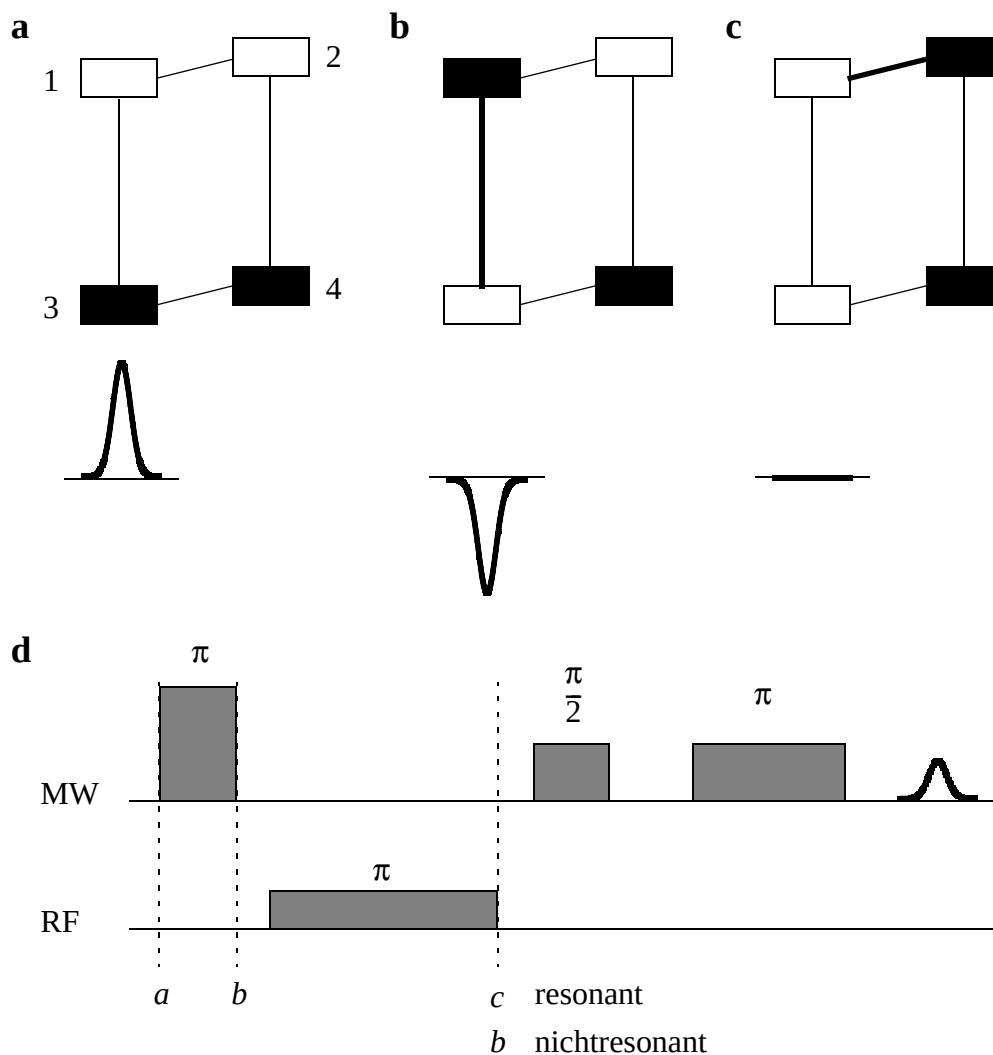


Abb. 6-15 Davies-ENDOR-Experiment. Übergänge, mit denen der *vorhergehende* Puls resonant war, sind hervorgehoben. a) Niveaubesetzungen im thermischen Gleichgewicht und entsprechendes Echosignal bei selektiver Detektion auf dem Übergang 13. b) Niveaubesetzungen nach dem selektiven π -Puls auf dem Übergang 13. c) Niveaubesetzungen nach einem RF-Puls, der resonant mit dem Übergang 12 ist. d) Pulssequenz.

Man wählt den ersten MW- π -Puls etwas nichtselektiver als die Detektionssequenz um zu vermeiden, daß die spektrale Diffusion eine Rolle spielt. Alternativ kann auch mit einer *nichtselektiven* Echosequenz detektieren und über das gesamte Echo integrieren. Die durch den RF-Puls verschobene Polarisation gibt dabei einen oszillierenden Beitrag zum Echo, der durch die Integration beseitigt wird (siehe Diskussion der ESE-detektierten ESR in §6.3.1). Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß man eine kleine Änderung eines großen Signals mißt.

Wie bereits erwähnt muß in jedem Fall der erste MW- π -Puls selektiv in Bezug auf die Hyperfeinkopplung sein, weil anderenfalls ja gar keine Kernspinpolarisation auf den einzelnen Übergängen aufgebaut wird. Diesen Effekt bezeichnet man als Hyperfeinkontrastselektivität. Er senkt die Empfindlichkeit des Davies-ENDOR-Experiments, besonders wenn man kleine Kopplungen beobachten will, weil nur ein kleiner Teil der prinzipiell mit einem MW-Puls anregbaren Spins für das Experiment genutzt werden kann. Außerdem sind sehr kleine Kopplungen prinzipiell schlecht detektierbar. Daß man dennoch meist eine intensive Linie bei der Kern-Zeeman-Frequenz beobachtet, hängt damit zusammen, daß die Anregungsbandbreite der RF-Pulse endlich ist und die Verringerung des ENDOR-Effekts eines einzelnen Kerns durch die große Zahl von Kernen mit sehr kleinen Kopplungen überkompensiert wird. Die wenigstens relative Unterdrückung kleiner Kopplungen kann man jedoch auch ausnutzen um ENDOR-Linien verschiedener Isotope zu trennen, falls diese eine ähnliche Resonanzfrequenz aber deutlich verschiedene Kopplungen aufweisen.

6.6.2 Mims-ENDOR

Um ein Polarisationstransfer-ENDOR-Experiment wie Davies-ENDOR durchführen zu können, ist offenbar ein Polarisationsunterschied zwischen Übergängen notwendig, deren Frequenz sich um die betrachtete Hyperfeinkopplung unterscheidet. Die Empfindlichkeit einer Puls-ENDOR-Messung würde erheblich steigen, wenn man einen solchen Zustand über den gesamten Anregungsbereich nichtselektiver MW-Pulse erzeugen könnte. Tatsächlich haben wir bereits in §6.3.2 gesehen, daß ein solcher Zustand mit zwei durch ein Intervall τ separierten $\pi/2$ -Pulsen präpariert werden kann (siehe Abb. 6-6). Um so länger die Zeit τ ist, um so feiner wird das in die inhomogene Linie

eingeprägte Modulationsmuster und um so kleinere Hyperfeinkopplungen können also detektiert werden. Der entsprechende ENDOR-Effekt auf das stimulierte Echo wurde von ebenfalls von Mims bereits vor Einführung des Davies-ENDOR-Experiments entdeckt. Die Pulssequenz ist in Abb. 6-16 dargestellt.

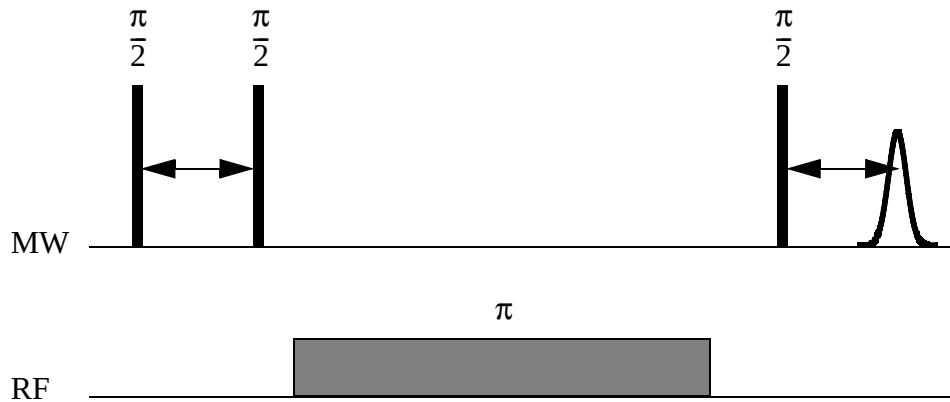


Abb. 6-16 Pulssequenz des Mims-ENDOR-Experiments.

Die Periodizität des Polarisationsmusters führt allerdings dazu, daß für bestimmte Kopplungen kein Polarisationsunterschied besteht. Man erwartet daher Blindstellen in einem Mims-ENDOR-Spektrum. Eine Berechnung mit Hilfe des Dichteoperator- oder Produktoperatorformalismus ergibt für die hyperfeinkopplungsabhängige ENDOR-Effizienz [6.9]

$$F_{\text{ENDOR}} = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{a}{2}\tau\right), \quad (6.22)$$

wobei a in 1. Ordnung der Hyperfeinkopplung und allgemein der Differenzfrequenz ω_- entspricht. Aus dieser Gleichung folgt, daß auch Mims-ENDOR nicht beliebig kleine Hyperfeinkopplungen detektieren kann. Es gilt aber wiederum, daß wegen der endlichen Anregungsabndbreite und der großen Anzahl schwach gekoppelter Kerne im Allgemeinen eine intensive Matrixlinie bei der Kern-Zeeman-Frequenz beobachtet wird. Wegen der Blindstellen ist das Mims-ENDOR-Experiment für mehrere Werte τ durchzuführen um einen vollständigen Überblick über das ENDOR-Spektrum zu erhalten.

2D-Mims-ENDOR

Auch im Fall von Mims-ENDOR kann das Blindstellen-Verhalten ausgenutzt werden um ein Korrelationsspektrum zu erhalten. In diesem Fall benötigt man allerdings nur eine eindimensionale Fouriertrans-

formation, weil die ENDOR-Dimension ja direkt im Frequenzbereich detektiert wird. Inkrementiert man τ und führt bezüglich dieser Zeitdimension die Fouriertransformation durch, so erhält man Kreuzpeaks, die die ENDOR-Frequenz eines Kerns mit seiner Hyperfeinkopplung (bzw. der Differenzfrequenz) korrelieren. Man kann zeigen, daß die Korrelationsinformation dieses Experiments derjenigen von HYSORE äquivalent ist. Allerdings ist wie im Falle des 2D-Dreipuls-ESEEM-Experiments die Auflösung einer Dimension durch die Phasengedächtniszeit der Elektronenspins gegeben, im Falle von 2D-Mims-ENDOR ist das die Hyperfeindimension. Da man Mims-ENDOR jedoch ohnehin für mehrere τ -Werte aufnehmen muß, empfiehlt sich die 2D-Auswertung in fast allen Fällen.

Auch für den ENDOR-Fall kann man in der zweiten Dimension eine bessere Auflösung erzielen, auf das entsprechende, konzeptionell etwas kompliziertere HYEND-Experiment [6.24] können wir hier aber nicht näher eingehen.

6.6.3 Puls-TRIPLE

Das Davies-ENDOR-Experiment läßt sich leicht zu einem TRIPLE-Experiment ausbauen, indem man einen zweiten RF- π -Puls auf einer anderen Frequenz hinzufügt (siehe Abb. 6-17). Dabei ist nur der Fall von Interesse, in dem beide RF-Pulse mit Kernspinübergängen resonant sind, in den anderen Fällen verhält sich das Experiment wie das einfache Davies-ENDOR-Experiment. Daher beobachtet man in der Regel auch den Differenz-TRIPLE-Effekt, das heißt die Änderung eines ENDOR-Signals für einen resonanten ersten RF-Puls in Abhängigkeit von der Frequenz des zweiten RF-Pulses. Falls beide RF-Pulse die gleiche Frequenz haben, wird sich das ENDOR-Signal durch den zweiten Puls verringern (im Idealfall verschwinden). Falls beide RF-Pulse mit unterschiedlichen Übergängen resonant sind, hängt das Ergebnis davon ab, ob die Übergänge zum gleichen Zustand des Elektronenspins (charakterisiert durch die Magnetquantenzahl m_S) gehören oder nicht. Die Situation kann mit Hilfe der in Abb. 6-17a-d gezeigten Populationsschemata für ein Dreispinsystem aus einem Elektronenspin und zwei Kernspins verstanden werden. Gehört der zweite Übergang zur gleichen m_S -Mannigfaltigkeit wie der erste, so ändert sich die Polarisierung des ESR-Beobachterübergangs (siehe Pfeil) nicht mehr. Gehört er dagegen zur andern m_S -Mannigfaltigkeit, so kommt es zu einer Verstärkung des ENDOR-Effekts, im Idealfall ist der Differenz-TRIPLE-Effekt dabei genau so groß wie der ursprüngliche ENDOR-Effekt.

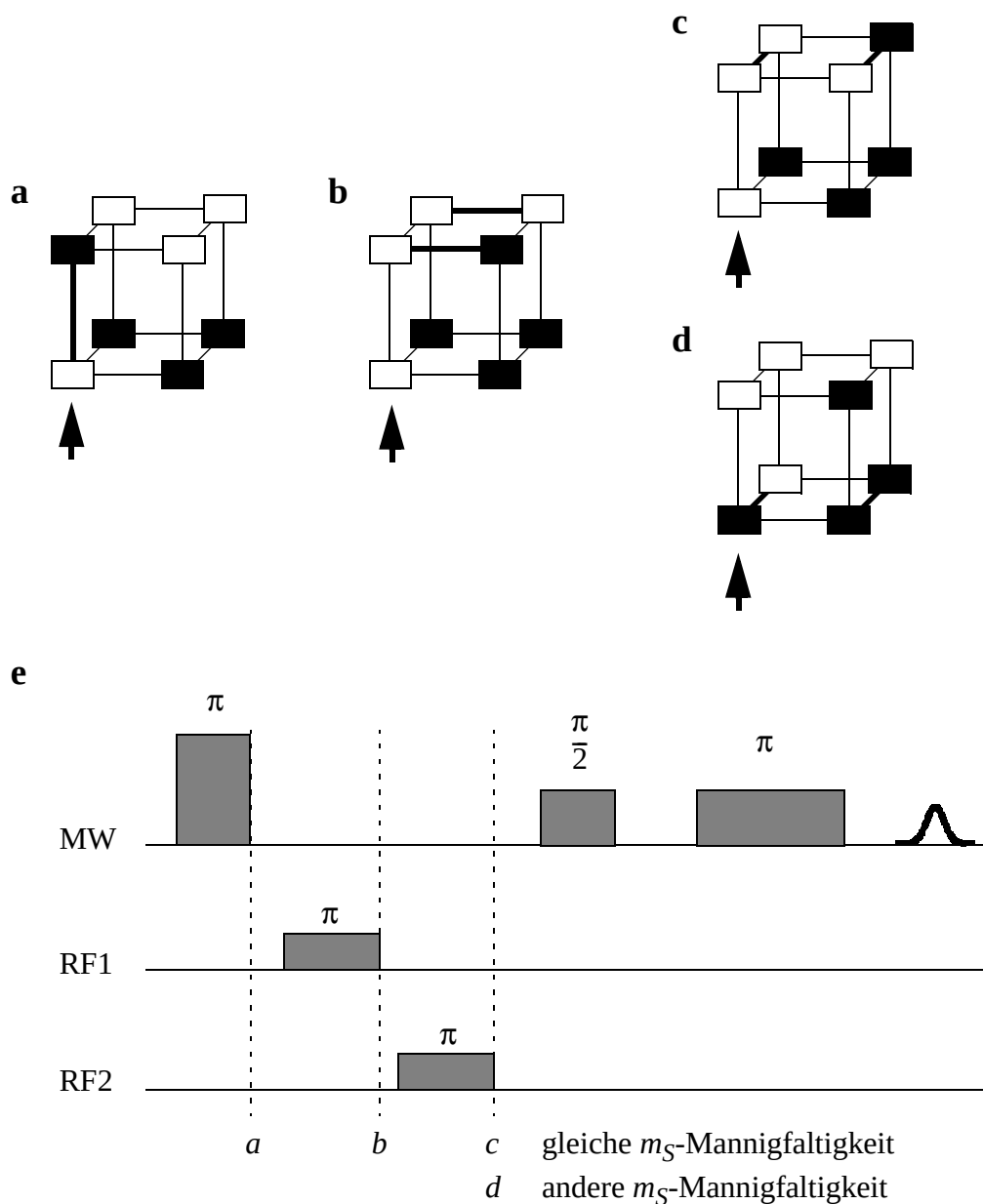


Abb. 6-17 Schematische Darstellung des Puls-TRIPLE-Experiments. Der Pfeil kennzeichnet den ESR-Beobachterübergang. Übergänge, für die der vorhergehende Puls resonant war, sind hervorgehoben. a) Situation nach dem ersten selektiven MW-Puls. b) Situation nach dem resonanten RF1-Puls. c) Situation nach dem RF2-Puls, wenn dieser resonant mit einem Kernspinübergang in der gleichen m_S -Mannigfaltigkeit ist. d) Situation nach dem RF2-Puls, wenn dieser resonant mit einem Kernspinübergang in der anderen m_S -Mannigfaltigkeit ist.

Ein Puls-TRIPLE-Experiment kann prinzipiell auch auf Mims-ENDOR basiert werden, in diesem Fall ist die Erklärung jedoch weniger anschaulich. Das Experiment ist zudem weniger leicht zu interpretieren, weil das Ergebnis von den beiden Hyperfeinkopplungen und vom τ -Wert abhängt.

6.6.4 Kernspin-Relaxationsmessungen

Zur Bestimmung von Kernspin-Phasengedächtniszeiten in ungeordneten Systemen ist wie im Fall der Elektronenspins eine Refokussierung nötig. Man kann zeigen, daß eine solche Refokussierung über die Anregung verbotener Übergänge ein doppelt verbotener Prozeß ist, d.h., die entsprechenden Kohärenztransferwege sind mit dem Quadrat der Modulationstiefe k gewichtet. Da k im Allgemeinen sehr klein ist, sind solche Messungen über ESEEM-Experimente sehr unempfindlich. Die Refokussierung von Kernkohärenzen mit einem RF- π -Puls ist hingegen ein erlaubter Prozeß. Ein Hahn-Echo-Experiment an den Kernspins läßt sich wie in Abb. 6-18 gezeigt auf Basis der Davies-ENDOR-Sequenz realisieren. Der erste Mikrowellenpuls präpariert die Polarisation auf dem Kernspinübergang, so daß der RF- $\pi/2$ -Puls Kernkohärenz erzeugen kann. Diese evolviert für eine Zeit τ und wird dann durch einen RF- π -Puls refokussiert. Allerdings kann das Kernkohärenzecho nicht direkt beobachtet werden,¹ sondern wird durch einen weiteren $\pi/2$ -Puls auf Kernpolarisation zurückgespeichert. Diese Kernpolarisation entspricht wegen der gemeinsamen Energieniveaus nun aber auch einer Elektronenspinpolarisation auf dem Beobachterübergang, die durch ein selektives ESR-Echo-Experiment ausgelesen werden kann.

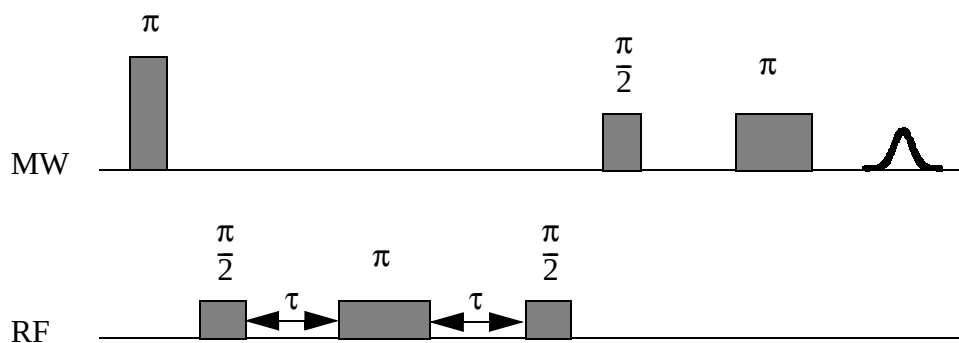


Abb. 6-18 Davies-ENDOR-basiertes Kernspin-Echo-Experiment zur Messung der Phasengedächtniszeit der Kernspins.

Auch die longitudinale Relaxationszeit der Kernspins kann über ein ENDOR-Experiment gemessen werden. Nach dem RF- π -Puls im Davies-ENDOR-Experiment existiert ja eine Kernspinpolarisation, die durch reine Elektronenspinpolarisation (d.h. Relaxation

1. Das würde eine zusätzliches NMR-Detektionssystem erfordern und würde zudem darunter leiden, daß die RF-Quanten kleiner sind als die MW-Quanten.

auf erlaubten Elektronenspinübergängen) nicht abgebaut werden kann (siehe Abb. 6-15c). Wendet man vor dem Auslesen der Elektronenspinpolarisation eine zweiten RF- π -Puls an, so wird dieser nur auf die zu diesem Zeitpunkt noch vorhandene Kernspinpolarisation wirken (siehe Abb. 6-19). Würde man allerdings den Abstand der Mikrowellenpulse verändern, so wäre dem Kernspinrelaxationsexperiment auch ein Inversionserholungsexperiment für die Elektronenspins überlagert. Deshalb ist in der dargestellten Sequenz T konstant zu halten und nur t zu variieren. Die beobachtete Relaxation muß dann immer noch nicht direkte Kernspinflips betreffen, sondern kann indirekt über verbotene und erlaubte Elektronenspinübergänge verlaufen. Sie ist aber trotzdem als longitudinale Kernspinpolarisation zu betrachten, die eben nur über einen indirekten Prozeß (in gewisser Weise ähnlich dem Orbach-Prozeß für Elektronenspins) verläuft.

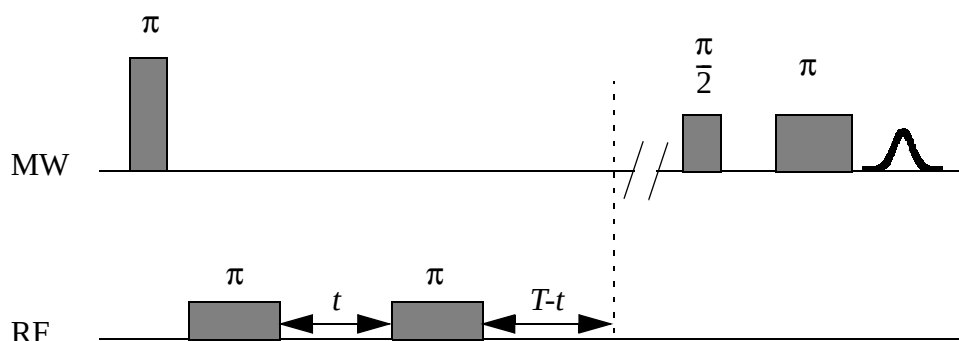


Abb. 6-19 Pulssequenz zur Messung der longitudinalen Kernspinrelaxationszeit.

6.7 Puls-ELDOR

6.7.1 Implizite Puls-ELDOR-Experimente

Während in der CW-ESR die Anregung im Allgemeinen übergangsselektiv ist, werden in Puls-ESR-Experimenten häufig verschiedene Übergänge des gleichen Spinsystems angeregt. Das ist möglich ohne die Mikrowellen-Trägerfrequenz zu ändern, da Pulse Anregungsbandbreiten von bis zu etwa 50 MHz bzw. 20 G aufweisen. Solche Experimente können die gleiche Information wie CW-ELDOR-Experimente liefern, so daß man sie als implizite ELDOR-Experimente bezeichnen kann. Allerdings wären nach dieser Terminologie strenggenommen auch die ESEEM-Techniken implizite ELDOR-Techniken- eine Sichtweise, die sich nicht durchgesetzt hat. Von implizitem ELDOR redet man vor allem dann, wenn Frequenzen erlaubter Elektronenspinübergänge in

einem Pulsexperiment miteinander korreliert werden. Das kann entweder für Systeme mit $S > 1/2$ der Fall sein oder wenn sich die Frequenz eines Übergangs durch dynamische Prozesse (Rotation, chemische Dynamik) ändert.

Das einfachste implizite ELDOR-Experiment ist wiederum das Hahn-Echo-Experiment. In einem System von zwei dipolar oder austauschgekoppelten Elektronenspins wird nämlich die Elektron-Elektron-Kopplung nicht refokussiert und führt zu einer Modulation des Echozerfalls. Die Ursache ist anhand des Arguments zu verstehen, mit dem wir in §6.3.1 die Refokussierung von Resonanzoffsets erklärt haben. Wir hatten gesagt, daß eine Umkehr des Vorzeichens des Hamiltonians einer Zeitumkehr äquivalent ist und daß diese Vorzeichenumkehr dadurch erreicht werden kann, daß wir mit dem π -Puls das Vorzeichen der Spinvariablen invertieren. Ein Elektron-Elektron-Kopplungsterm im Hamiltonian ist nun aber z.B. von der Form $dS_{1z}S_{2z}$. Wenn wir *beide* Elektronenspins anregen, so invertieren wir auch beide Vorzeichen der Spinvariablen und das Vorzeichen des gesamten Terms ändert sich nicht. Es verschwindet dann also zum Echozeitpunkt nicht mehr die Wirkung des ganzen Hamiltonians, sondern das Spinsystem evolviert scheinbar unter einem effektiven Hamiltonian, der nur noch den Kopplungsterm enthält.

Das ist deshalb von Interesse, weil eine kleine Elektronen-Elektronen-Kopplung im Festkörper aufgrund der anderen Verbreiterungsmechanismen im ESR-Spektrum nicht aufgelöst ist. Solange sie jedoch größer ist als die durch die Phasenrelaxation bedingte homogene Linienbreite, kann sie mit einem Echoexperiment gemessen werden. Der dipolare Anteil der Kopplung ermöglicht eine Abstandsbestimmung, sofern beide Elektronenspins gut lokalisiert sind. Dabei stört die Kernmodulation (ESEEM-Effekt) in der Regel kaum, weil sie eine geringe Modulationstiefe hat, während die Elektronen-Elektronen-Kopplung das gesamte Echo moduliert.

In einem System, in dem viele Elektronenspins einander aufgrund ihrer Kopplungen "sehen", trägt der gleiche Effekt zur Verringerung der Phasengedächtniszeit bei, denn alle Terme des gesamten Elektronen-Elektronen-Kopplungs-Hamiltonians, die eine gerade Anzahl von S -Operatoren enthalten, tragen zum effektiven Hamiltonian bei. Man bezeichnet diese Phänomen als instantane Diffusion (*engl.* instantaneous diffusion). Offenbar wird die Zahl solcher Kopplungsterme größer, je mehr verschiedene, mitein-

ander gekoppelte Spins man anregt. Die Phasengedächtniszeit bzw. die Zerfallsrate des Hahn-Echos hängt in diesem Fall also von der Anregungsbandbreite der Pulse ab. Dadurch kann man einerseits diesen Effekt leicht erkennen und andererseits zumindest zu einer qualitativen Abschätzung der Konzentration der Elektronenspins kommen, wenn man eine Gleichverteilung annehmen kann. Wenn es möglich ist, die Konzentration der Elektronenspins auf andere Weise (z.B. mit quantitativer ESR oder Suszeptibilitätsmessungen) zu bestimmen, so kann man die Hypothese der Gleichverteilung prüfen.

Implizite ELDOR-Experimente können auch als 2D-Experimente durchgeführt werden, was sich insbesondere dann bewährt, wenn Austausch zwischen Spektrallinien infolge von Bewegungs- oder chemischer Dynamik untersucht werden soll. Auf diese Techniken können wir hier nicht im Detail eingehen (siehe J. Gorcester, G.L. Millhauser und J.H. Freed in [6.3], Kap. 5).

6.7.2 Explizite Puls-ELDOR-Experimente

Implizite Puls-ELDOR-Experimente beruhen darauf, daß die zu korrelierenden Elektronenspinübergänge sich in der Frequenz nicht um mehr als die Anregungsbandbreite der härtesten erreichbaren Mikrowellenpulse unterscheiden. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so müssen auch in der Puls-ESR zwei Mikrowellenfrequenzen benutzt werden. Entsprechende Experimente wollen wir hier als explizite Puls-ELDOR-Experimente bezeichnen. Da die Bandbreite eines MW-Resonators vor allem bei hohen Frequenzen deutlich breiter sein kann als die Anregungsbandbreite der MW-Pulse, erfordern solche expliziten Puls-ELDOR-Experimente nicht unbedingt die Arbeit mit bimodalen Resonatoren. Wegen der Beziehung $\nu_{\text{mw}} \sim gB_0$ kann man eine Änderung der Mikrowellenfrequenz auch durch eine Änderung des äußeren Magnetfeldes ersetzen. Wegen der extrem kurzen Zeiten, die für diese Feldänderung nur zur Verfügung stehen, ist auch das technisch nicht einfach zu realisieren, das Problem erscheint aber besser beherrschbar als dasjenige eines bimodalen Resonators.

Als Beispiel einer einfachen Pulssequenz wollen wir hier das von Milov eingeführte DEER-Experiment betrachten [6.25], mit dem ebenfalls kleine, im ESR-Spektrum nicht aufgelöste Elektronen-Elektronen-Kopplungen gemessen werden können (siehe Abb. 6-20). In diesem Fall wird zur Detektion ein Hahn-Echo mit *festem* Pulsabstand τ auf der

ersten Mikrowellenfrequenz benutzt. Selbst wenn instantane Diffusion oder ein impliziter ELDOR-Effekt bereits bei der Echobildung von Belang sind, so wird dadurch das Ergebnis des Experiments nicht beeinflusst.¹ Aufgrund der begrenzten Anregungsbandbreite von Mikrowellenpulsen wird nur ein Satz A von Spins zum Echo bei der Mikrowellenfrequenz 1 beitragen. Die Refokussierung wird nun durch einen π -Puls auf der zweiten Mikrowellenfrequenz gestört. Dieser Puls invertiert Elektronenspins aus einem Satz B, der im Idealfall mit dem Satz A nicht überlappt. Wenn nun B-Spins an A-Spins gekoppelt sind, so wird sich das lokale Feld bei den A-Spins durch die Inversion der B-Spins genau um diese Kopplung verändern. Da diese Änderung nur während der Defokussierung, nicht aber während der Refokussierung auftritt, wird sie zu einer Echomodulation in Abhängigkeit von t mit der Kopplungsfrequenz führen.

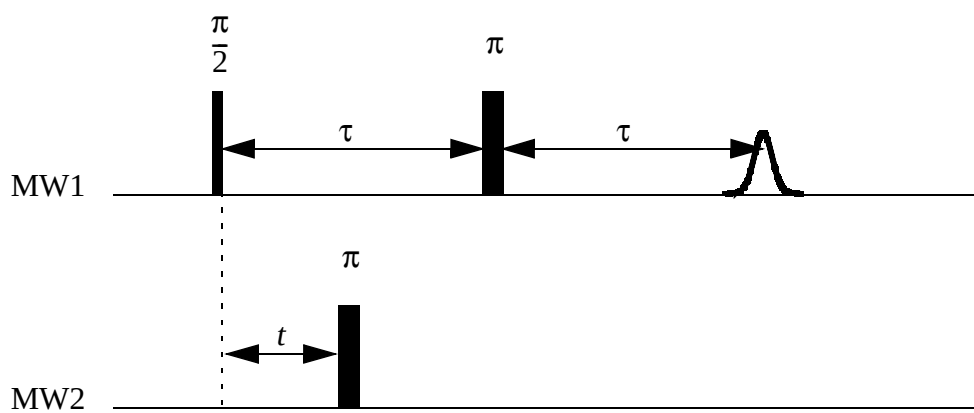


Abb. 6-20 DEER-Experiment zur Messung der Kopplung zwischen Elektronenspins. Der Pulsabstand τ wird festgehalten und t wird variiert.

In diesem Experiment wird wegen der konstanten Gesamtdauer mit Variation von t kein Signalzerfall durch Phasenrelaxation beobachtet.² Man beobachtet dennoch einen Zerfall, der durch die Kopplungen zwischen weiter entfernten Elektronenspins verursacht ist und etwas über die Konzentration der Spins aussagt. Diese Konzentration bestimmt also die erreichbare Auflösung. Das Experiment weist ein Totzeitproblem auf, weil für sehr kleine t die Pulse auf den beiden MW-Frequenzen interferieren, sofern man

-
1. Lediglich die Empfindlichkeit verringert sich durch den Signalverlust.
 2. Das würde nahelegen, daß man eine beliebig gute Auflösung erreichen kann. Zu beachten ist aber, daß t immer kleiner sein muß als τ , und je größer man τ wählt, desto weniger Signal steht zur Verfügung. Wie allgemein in der Spektroskopie muß man also einen Kompromiß zwischen Empfindlichkeit und Auflösung eingehen.

nicht mit zwei Pulsverstärkern arbeitet.¹ Durch eine weitere Refokussierung kann man den Zeitnullpunkt der Modulation zeitlich von den Pulsen auf der ersten Frequenz trennen und dadurch das Totzeitproblem überwinden.

6.8 Moderne Konzepte

Es gibt eine ganze Reihe von Puls-ESR-Techniken und selbst von grundlegenden Konzepten in der Puls-ESR, auf die wir im Rahmen einer Einführungsvorlesung nicht eingehen können. Dem interessierten Leser seien die Übersichtsartikel von Schweiger [6.10-6.12] und die Beiträge von Gorcester, Millhauser und Freed sowie von Schweiger in [6.3] empfohlen.

Literatur:

- [6.1] C.P. Keijzers, E.J. Reijerse, J. Schmidt (Hrsg.), *“Pulsed EPR: A new field of applications”*, North Holland, Amsterdam, (1989)
- [6.2] L. Kevan, M.K. Bowman (Hrsg.), *“Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance”*, Wiley, New York, 1990.
- [6.3] A.J. Hoff (Hrsg.), *“Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry”*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [6.4] S.A. Dikanov, Y.D. Tsvetkov, *“Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy”*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [6.5] T. Prisner, *Adv. Magn. Opt. Reson.* **20**, 245 (1997).
- [6.6] R.R. Ernst, *Adv. Magn. Reson.* **2**, 1 (1966).
- [6.7] R.R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun, *“Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions”*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [6.8] A. Schweiger, *Angew. Chem.* **103**, 223 (1991).
- [6.9] C. Gemperle, A. Schweiger, *Chem. Rev.* **91**, 1481 (1991).
- [6.10] A. Schweiger in *“Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance”* (Hrsg. L. Kevan, M.K. Bowman), Wiley, New York, 1990, Kap. 2.
- [6.11] A. Schweiger, *Appl. Magn. Reson.* **5**, 229 (1993).
- [6.12] A. Schweiger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 177 (1995).

1. Das ist eine sehr teure Lösung des Problems. Selbst dadurch wird das minimal mögliche t aber nur verringert, es wird nicht Null.

Weiterführende Literatur:

- [6.13] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [6.14] A. Ponti, A. Schweiger, *Appl. Magn. Reson.* **7**, 363 (1994).
- [6.15] C. Gemperle, G. Aebli, A. Schweiger, R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **88**, 241 (1990).
- [6.16] J.-M. Fauth, A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. Forrer, and R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **66**, 74 (1986).
- [6.17] H.Y. Carr, E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
- [6.18] D. Gill, S. Meiboom, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).
- [6.19] J.S. Hyde in “*Time Domain Electron Spin Resonance*”, (Hrsg. L. Kevan, R.N. Schwartz) Wiley, New York, 1979, S. 1.
- [6.20] L.G. Rowan, E.L. Hahn, W.B. Mims, *Phys. Rev. A* **137**, 61 (1965).
- [6.21] W.B. Mims, *Phys. Rev. B* **5**, 2409 (1972).
- [6.22] G. Jeschke, A. Schweiger, *Molec. Phys.* **88**, 355 (1996).
- [6.23] S.A. Dikanov, A.A. Shubin, V.N. Parmon, *J. Magn. Reson.* **42**, 474 (1981).
- [6.24] G. Jeschke, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 431 (1995).
- [6.25] A.D. Milov, K.M. Salikhov, M.D. Shirov, *Fiz. Tverd. Tela* **23**, 975 (1981) (russisch); *Sov. Phys. Solid State* **23**, 565 (1981) (englisch).

7.1 Allgemeine Überlegungen

7.1.1 Empfindlichkeit

In den bisherigen Kapiteln ist bereits klar geworden, daß ESR-Spektrometer für verschiedene Frequenzen und Magnetfelder zur Verfügung stehen. Will man ein Problem mittels ESR-Spektroskopie lösen, so muß man sich also die Frage stellen, bei welcher Frequenz man am besten arbeiten soll. Zunächst würde man erwarten, daß sowohl die Empfindlichkeit als auch die Auflösung um so besser sind, je höher die Frequenz ist, wie man es in fast allen Fällen in der NMR-Spektroskopie auch findet. In der ESR-Spektroskopie sind allerdings beide Aussagen nicht allgemein richtig.

Tatsächlich erwartet man einen Empfindlichkeitsgewinn bei höherer Frequenz, weil die Mikrowellenquanten größer sind und die Polarisierung der Übergänge bei den entsprechenden höheren Feldern steigt [7.1,7.2]. In Puls-ESR-Experimenten kann man außerdem eine gegebene Bandbreite bei höheren Frequenzen mit einer höheren Güte des Resonators erreichen [7.4]. Man würde daher annehmen, daß die Empfindlichkeit je nach dem Typ des Experiments mit der zweiten bis dritten Potenz der Frequenz steigt. Allerdings kann im Gegensatz zur NMR das Probenvolumen in der ESR bei einer Frequenzsteigerung nicht konstant gehalten werden, weil sich die Abmessungen des Resonators ändern. Zumindest für Frequenzen ab 9 GHz (X-Band) ist das nutzbare Probenvolumen der dritten Potenz der Frequenz invers proportional. Man erwartet

deshalb, daß die Konzentrationsempfindlichkeit nur wenig von der Frequenz abhängt bzw. sogar für höhere Frequenzen abnimmt. Die absolute Empfindlichkeit dagegen nimmt bei höheren Frequenzen drastisch zu, was besonders dann von Bedeutung ist, wenn nur sehr geringe Probenmengen zur Verfügung stehen. Ein typisches Beispiel für eine solche Situation sind Messungen an Protein-Einkristallen, die im X-Band in der Regel aus Empfindlichkeitsgründen unmöglich sind, im bei der zehnfachen Frequenz im W-Band jedoch durchgeführt werden können.

Bisher sind wir davon ausgegangen, daß für ein ausgedehntes Spektrum bei allen Frequenzen der gleiche Anteil von Spins zum Signal beiträgt. Da die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung und ihre Anisotropie linear zum Magnetfeld sind, werden die Spektren bei höheren Frequenzen allerdings breiter. Da man die Amplitude der Feldmodulation in der CW-ESR nicht beliebig erhöhen kann und die Anregungsbandbreite der Puls-ESR zumindest oberhalb von Q-Band-Frequenzen (35 GHz) sogar sinkt, verliert man hier häufig etwas an Empfindlichkeit, im Extremfall um einen Faktor, der dem Feld invers proportional ist. Ferner haben Spektrometer bei höheren Frequenzen oft eine etwas schlechtere Rauschzahl. Die tatsächlichen Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Feld hängt daher sehr stark vom Experiment und der Probe ab. Im Allgemeinen steigt aber oberhalb von X-Band-Frequenzen die absolute Empfindlichkeit linear bis quadratisch mit der Frequenz, während die Konzentrationsempfindlichkeit linear bis quadratisch mit dem Feld abnimmt.

7.1.2 Auflösung

Selbst wenn man genügend Probe hat, um ein X-Band-Röhrchen zu füllen, kann es aber sinnvoll sein, den Empfindlichkeitsverlust bei höheren Frequenzen hinzunehmen um eine höhere Auflösung von g -Werten zu erreichen. Ob man auch eine bessere Auflösung der Hyperfeinstruktur erhält, hängt davon ab, wie sich die Linienbreite in Abhängigkeit von der Frequenz verhält. Homogene Linienbreiten können je nach dem relevanten Relaxationsmechanismus mit der Frequenz zu- oder abnehmen. Voraussagen sind schwer zu treffen, wenn nicht bereits ähnliche Systeme untersucht worden sind. Für Orientierungsverbreiterungen gilt allgemein, daß die Hyperfeinstruktur dann am besten aufgelöst werden kann, wenn die g -Anisotropie entweder vernachlässigbar ist oder wes-

entlich größer als die Hyperfeinansiotropie. Ersteres kann selbst bei organischen Radikalen nur bei Frequenzen deutlich unterhalb des X-Bandes erreicht werden. Letzteres erfordert bei organischen Radikalen deutlich höhere als X-Band-Frequenzen. Frequenzerhöhung kann aber auch zu einer Verschlechterung bzw. zum völligen Verlust der Hyperfeinauflösung führen, wenn eine Verteilung von g -Tensoren (*engl.* g strain) vorliegt. Das ist häufig in Gläsern und damit auch in gefrorenen Lösungen der Fall. Auch in Bezug auf die Auflösung hängt die optimale ESR-Frequenz also von der konkreten Fragestellung ab.

In der ENDOR-Spektroskopie ist die Lage etwas übersichtlicher, weil die Anisotropie der chemischen Verschiebung fast immer vernachlässigbar ist. Optimale Auflösung wird dann erreicht, wenn sich die ENDOR-Spektren verschiedener Isotope nicht mehr überlagern. Eine solche Trennung von Protonen- und Stickstoff-ENDOR wird bereits bei W-Band-Frequenzen erreicht. Man wird dann die Frequenz auch normalerweise nicht weiter erhöhen, weil man dadurch an Konzentrationsempfindlichkeit verliert und weil sich noch kleinere Proben schwer handhaben lassen. Die Trennung von Protonen und Fluor, oder gar von Natrium und Aluminium würde dagegen höhere Frequenzen erfordern.

7.1.3 Spektrenvereinfachung

In Kapitel 2 haben wir gefunden, daß oft mehrere Beiträge zum Spin-Hamiltonian von der gleichen Größenordnung sind. Allgemein führt das dazu, daß verbotene Übergänge eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen und daß die ESR-Parameter nicht mehr einfach aus den Positionen von Linien bzw. Linienformsingularitäten zu berechnen sind, weil z.B. Aufspaltungen nicht mehr direkt dem Kopplungsparameter entsprechen. Oft sind die Spektren so stark verkompliziert, daß die Linien nur schwer zugeordnet werden können und daß eine Analyse aufwendige Spektrensimulationen erfordert.

Die Spektren können vereinfacht werden, wenn von zwei Wechselwirkungen gleicher Größenordnung eine feldabhängig ist und die andere nicht. Man kann dann entweder bei genügend hohen Feldern erreichen, daß die feldabhängige Wechselwirkung das Spektrum dominiert oder diese bei sehr tiefen Feldern, idealerweise im Nullfeld ganz ausschalten. In den meisten Systemen ist nur die zweite Methode anwendbar (siehe §7.3).

7.1.4 Ausnutzung von Zustandsmischungen

Für bestimmte Experimente, wie z.B. ESEEM ist man auf eine Zustandsmischung angewiesen, die verbotene Übergänge teilweise erlaubt. Die Empfindlichkeit solcher Experimente steigt dann sehr stark mit dem Grad der Zustandsmischung, so daß die Feldabhängigkeit der Empfindlichkeit der ESR-Detektion überkompensiert werden kann. Oft muß man einen Kompromiß zwischen der steigenden Komplexität der Spektren bei stärkerer Zustandsmischung und der Empfindlichkeit finden. Für Protonen-ESEEM ist ein solcher Kompromiß im X-Band gegeben, für Stickstoff-ESEEM variieren typische Hyperfeinkopplungen so stark, daß die optimale Frequenz vom untersuchten System abhängt. Allerdings können Messungen am gleichen System bei verschiedenen Frequenzen auch komplementäre Information liefern, so daß es wünschenswert sein kann, Multifrequenz-ESEEM zu betreiben (siehe §7.4).

7.1.5 Zugänglichkeit von ESR-Übergängen

Wenn die Nullfeld- bzw. Feinaufspaltung (siehe §2.3.3) sehr groß ist, können für ganzzahlige Spins S auch bei sehr tiefem Feld Übergänge nur bei hohen Frequenzen beobachtet werden. Für halbzahlige Spins ist der Übergang $m_S = (1/2 \leftrightarrow -1/2)$ zwar bei "normalen" ESR-Frequenzen zugänglich, aus ihm kann aber höchstens auf indirektem Wege etwas über die Feinaufspaltung erfahren werden. In diesen Fällen ist die Messung bei hohen Frequenzen und eventuell auch hohen Feldern die beste Möglichkeit, die Feinaufspaltungsparameter mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

7.1.6 Relaxation und Dynamik

Im Kapitel 3 ist deutlich geworden, daß unterschiedliche Relaxationsmechanismen eine unterschiedliche Feldabhängigkeit aufweisen. Außerdem kann ein Relaxationszeitminimum je nach der Resonanzfrequenz in einem mehr oder weniger gut zugänglichen Temperaturbereich liegen.¹ Für praktische Anwendungen ist außerdem oft der Temperaturbereich vorgegeben, für den man sich interessiert, z.B., weil ein Material bei dieser

1. Dabei ist zu beachten, daß die chemischen Eigenschaften eines Systems (Gleichgewichte, thermische Stabilität, Phasendiagramm) den zugänglichen Temperaturbereich prinzipiell begrenzen können.

Temperatur angewendet werden soll oder weil ein biologischer Prozeß bei dieser Temperatur abläuft. Die Situation ist analog, wenn die Dynamik eines Systems mit anderen Experimenten als Relaxationszeitmessungen untersucht wird. Die Zeitskala des zu untersuchenden dynamischen Prozesses gibt dann den Frequenzbereich vor, in dem Messungen durchgeführt werden müssen.

7.1.7 Zusammenfassung

Insgesamt kann gesagt werden, daß die optimale ESR-Frequenz für eine Untersuchung sehr stark vom untersuchten System und selbst für ein gegebenes System von der konkreten Fragestellung abhängt. In manchen Fällen kann bereits die vollständige Lösung eines Problems die Arbeit bei mehreren Frequenzen erfordern, z.B. bei Untersuchungen des Relaxationsmechanismus oder der Hyperfeinstruktur. Die für den Anwender wichtigen Fragen sind dann: a) Bei welcher Frequenz soll ich meine Probe zunächst so weit charakterisieren, daß ich eine Entscheidung über die optimale Frequenz treffen kann?, und b) Welche Frequenz liefert für die meisten Proben ein Maximum an Information bei optimaler Empfindlichkeit. Die Antwort auf beide Fragen ist zumindest gegenwärtig das X-Band. Bei genauerer Überlegung wird auch deutlich, daß das nicht nur historische und technische Gründe hat und sich daher in der näheren Zukunft vermutlich nicht ändern wird.

7.2 Hochfeld-ESR

7.2.1 Technische Aspekte

Unter dem Begriff Hochfeld- bzw. Hochfrequenz-ESR-Spektroskopie verstehen wir im Rahmen dieser Vorlesung die Arbeit bei Frequenzen, die deutlich oberhalb des Q-Bands (35 GHz) liegen. In diesem Fall benötigt man supraleitende Magnete, um mit vernünftigem Aufwand und über längere Zeit ein Magnetfeld aufrechtzuerhalten, bei dem ESR-Übergänge für den g -Wert des freien Elektrons beobachtet werden können. Außerdem entspricht die Grenze Wellenlängen, die deutlich kleiner sind als 1 cm. Proben in dieser Dimension sind komplizierter zu handhaben, nicht nur aufgrund der menschlichen Anatomie sondern auch wegen der nicht unbeträchtlichen Kapillarkräfte in den Probenröhrchen. Ferner werden in diesem Gebiet Resonatoren interessant, die man eher mit

optischen als mit Mikrowellenexperimenten verbindet, wie z.B. der Fabry-Perot-Resonator. Das W-Band (um 95 GHz) ist trotzdem noch der Mikrowellentechnik zuzuordnen, bereits bei 1 mm Wellenlänge (etwa 300 GHz) befindet man sich aber an der Grenze zwischen Mikrowellentechnik und (Quasi-)Optik. Die obere Grenze der mit erschwinglichen Magneten zugänglichen ESR-Frequenzen liegt etwas unterhalb von 600 GHz und ist bereits eindeutig dem fernen Infrarot zuzuordnen.

Die mit steigender Frequenz kleinere Wellenlänge erfordert eine immer höhere mechanische Präzision der Apparaturen, Erschütterungsfreiheit und Temperaturkonstanz. Im Grenzgebiet zwischen Mikrowellentechnik und Optik stehen zudem keine zugleich erschwinglichen und rauscharmen Quellen hoher Leistung zur Verfügung. Zu beachten ist auch, daß nur relativ wenige Materialien im fernen Infrarot hinreichend transparent sind. All diese Probleme scheinen aber prinzipiell zumindest so weit lösbar zu sein, daß CW-ESR-Spektroskopie im gesamten beschriebenen Frequenzbereich und Puls-ESR-Spektroskopie bis zu etwa 200 GHz in naher Zukunft praktikabel sein sollte [7.1-7.4]. Bei 95 GHz steht bereits jetzt ein kommerzielles Spektrometer zur Verfügung, daß hinreichend einfach bedienbar und zuverlässig für Routineanwendungen ist.

7.2.2 Anwendungsaspekte

Wir haben bereits erwähnt, daß die bessere Auflösung von g -Werten und die Arbeit mit Proteineinkristallen wichtige Anwendungsfelder der Hochfeld-ESR-Spektroskopie sind. Außerdem wird erst im Hochfeld eine Orientierungsselektion über den ESR-Beobachterübergang (siehe §5.1.4) auch für organische Radikale möglich. Neben der damit verbundenen besseren Auflösung von ENDOR- und ESEEM-Spektren ermöglicht dieser Umstand auch die Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit der Relaxation und eine genauere Aufklärung von Bewegungsvorgängen.

Weiterhin kann im Hochfeld das Regime der Hochtemperaturnäherung für Elektronenspinübergänge verlassen werden. Das ist für Systeme mit $S > 1/2$ von Bedeutung¹, bei denen sich dann die Polarisation verschiedener erlaubter ESR-Übergänge deutlich unterscheidet. Dieser Umstand kann zur Ermittlung des Vorzeichens der Austauschwechsel-

1. Einschließlich Systeme von mehreren gekoppelten Spins $S=1/2$.

wirkung und der Feinaufspaltung benutzt werden. Außerdem kann er zur Spektrenvereinfachung und Auflösungsverbesserung führen. Schließlich sollten in diesem Regime interessante ELDOR und Elektron-Elektron-Kern-Dreifachresonanzexperimente möglich werden, ein Arbeitsfeld das jedoch noch völlig unerschlossen ist.

Insgesamt ist zu bemerken, daß sich die Anwendung und Methodenentwicklung für die Hochfeld-ESR-Spektroskopie noch im Anfangsstadium befinden. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich Hochfeldmethoden in der Zukunft für weitere Problemstellungen als die optimale Lösung erweisen werden.

7.3 Nullfeld-ESR

7.3.1 Grundlagen

Bis jetzt haben wir fast durchgängig angenommen, daß die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung der dominierende Beitrag zum Spin-Hamiltonian ist und damit auch für die Polarisierung der Übergänge verantwortlich. Diese Wechselwirkung verschwindet, wenn kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, so daß man annehmen sollte, daß im Nullfeld keine ESR-Experimente möglich sind. Allerdings sind die Feinaufspaltung (deshalb auch Nullfeldaufspaltung) und Hyperfeinaufspaltung nicht feldabhängig, so daß auch im Nullfeld noch Energieunterschiede zwischen Spinzuständen existieren. Ein ähnliches Phänomen existiert bei Kernspins aufgrund der Kern-Quadrupol-Wechselwirkung.

Es stellt sich nun heraus, daß Übergänge zwischen solchen Spinzuständen durch ein elektromagnetisches Wechselfeld induziert werden können, wenn dessen Frequenz mit der Übergangsfrequenz übereinstimmt. Im Fall von Kernspins spricht man dann von Kernquadrupolresonanz (*engl.* nuclear quadrupole resonance, NQR) oder sogar *reiner* Kernquadrupolresonanz,¹ im Fall von Elektronenspins von Nullfeld-ESR oder EPR. Trotz des fehlenden *statischen* Magnetfeldes sind beide Methoden Magnetresonanzmethoden, weil der magnetische Anteil des Wechselfeldes an das Spinsystem ankop-

1. Der Begriff ist mißverständlich. Das Anregungsfeld wechselwirkt nicht mit elektrischen Quadrupolen sondern mit magnetischen Dipolen.

pelt. Beiden Methoden ist außerdem gemeinsam, daß die Resonanzfrequenzen sehr viel schlechter vorhersagbar sind als in der NMR oder konventionellen EPR, weil die Wechselwirkungsparameter sehr viel empfindlicher auf die elektronische Struktur sind.

Feinaufspaltungen können von einigen MHz bis zu einigen hundert GHz groß sein, meßbare Hyperfeinaufspaltungen von einigen hundert kHz bis zu einigen hundert MHz. In vielen Fällen sind deshalb Übergangsfrequenzen und Gleichgewichtspolarisationen kleiner als in der ESR-Spektroskopie im X-Band, wodurch selbst mit einer optimalen Apparatur die Empfindlichkeit der Nullfeld-ESR-Spektroskopie geringer ist. Insbesondere ist für $S=1/2$ die Nullfeldaufspaltung allein durch Hyperfeinkopplungen bestimmt, die fast ausschließlich für die Zentralionen von Übergangsmetallkomplexen für eine meßbare Polarisation der Übergänge ausreichend ist [7.6,7.9].

Die Vorteile der Nullfeld-ESR sind die Spektrenvereinfachung durch Wegfallen der Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung und der Wegfall von Orientierungsverbreiterungen. Linienverbreiterungen durch die Anisotropie einer Wechselwirkung können ja nur dann auftreten, wenn auch die Meßgeometrie anisotrop ist, und das wird in der Magnetresonanz durch das statische Magnetfeld bedingt. Im Nullfeld ist keine Raumrichtung ausgezeichnet, die Quantisierungsachse ist nur durch die molekulare Umgebung des Elektronenspins bestimmt und alle gleichartigen Spins der Probe weisen unabhängig von der Orientierung des molekularen Koordinatensystems im Raum die gleiche Resonanzfrequenz auf.¹

Man kann deshalb prinzipiell auch in ungeordneten Systemen einfache und gut aufgelöste Spektren erhalten. Dieser Umstand ist für viele Anwendungen in den Bio- und Materialwissenschaften von großem potentielltem Interesse, eine breite Anwendung der Nullfeld-ESR-Spektroskopie wird jedoch von technischen Schwierigkeiten behindert.

1. Genaugenommen bricht natürlich das elektromagnetische Wechselfeld die Symmetrie. Dadurch werden aber nur die Übergangswahrscheinlichkeiten, nicht die Frequenzen anisotrop.

7.3.2 Technische Aspekte

Das technische Problem der Nullfeld-ESR resultiert daraus, daß die Resonanzbedingung nun nicht mehr durch eine einfache Veränderung des statischen Magnetfeldes erfüllt werden kann, sondern eine wesentlich kompliziertere Abtasten des möglichen Frequenzbereichs nötig wird. Allgemein können Mikrowellenapparaturen bestenfalls für eine Frequenzoktave¹ mit geringer Leistungsdämpfung ausgelegt werden. Resonatoren sind sogar erheblich schmalbandiger, so daß eine Ausnutzung zumindest einer Frequenzoktave ein manuelles oder automatisches Nachstimmen des Resonators erfordert. Aus diesem Grunde verzichtet man in der Regel in der Nullfeld-ESR auf Resonatoren, nimmt dadurch aber einen erheblichen Empfindlichkeitsverlust hin.

Selbst eine Frequenzoktave ist allerdings verglichen mit dem möglichen Frequenzbereich der Nullfeld-ESR-Spektren ein sehr kleiner Bereich. Man ist daher entweder auf eine Gruppe ähnlicher Systeme beschränkt, die alle in diesem Bereich Nullfeldresonanz aufweisen² oder muß mehrere Kanäle für aufeinanderfolgende Frequenzoktaven aufbauen. Die zweite Lösung ist mit erheblichem technischen und finanziellen Aufwand verbunden.

7.3.3 Anwendungsaspekte

Allgemein kann man von der Nullfeld-ESR im Vergleich zur konventionellen ESR eine genauere Bestimmung von Fein- und Hyperfeinaufspaltungsparametern erwarten, besonders dann, wenn nur ungeordnete Proben zur Verfügung stehen und/oder die Systeme kompliziert sind wie Mn^{2+} mit Fein- und Hyperfeinaufspaltung. Auch ENDOR- und ESEEM-Experimente im Nullfeld sind prinzipiell möglich [7.10,7.11].

Die Empfindlichkeitsprobleme der Nullfeld-ESR-Spektroskopie lassen sich in solchen Systemen lösen, in denen ein ESR-Signal optisch detektiert werden kann (siehe

1. Die maximale Frequenz ist das doppelte der minimalen Frequenz, der Begriff kommt aus der Musik.

2. Dieses Herangehen erscheint speziell für biologische Fragestellungen aussichtsreich, ist aber bis jetzt noch nicht verwirklicht worden.

Kapitel 9). Dadurch sind z.B. die Energieunterschiede zwischen Triplettzuständen zugänglich.

7.4 Multifrequenz-ESR

7.4.1 Allgemeines

Wie oben bereits angedeutet, sind Messungen bei einer Reihe verschiedener ESR-Frequenzen zum Beispiel in Relaxationsuntersuchungen, bei der Charakterisierung der Bewegungsdynamik und in ESEEM-Untersuchungen sinnvoll [7.7,7.8]. Die Konstruktion eines ESR-Spektrometers für einen sehr großen, kontinuierlich durchstimbaren Frequenzbereich bereitet allerdings die unter §7.3.2 diskutierten Schwierigkeiten. In den meisten Fällen genügt es aber, bei einer relativ kleinen Anzahl verschiedener Frequenzen zu arbeiten, so daß ein Satz konventioneller ESR-Spektrometer für enge Frequenzbänder, z.B. S-, X-, und Q-Band benutzt werden kann. Alternativ kann man gewisse Teile des Spektrometers breitbandig anlegen, z.B. durch Verwendung koaxialer Wellenleiter, kritische Teile wie Zirkulator, Isolatoren und Mikrowellenvorverstärker austauschbar machen und insbesondere mit einem Satz austauschbarer und außerdem über einen gewissen Bereich abstimmbarer Resonatoren arbeiten [7.12]. Die zweite Lösung ist wiederum technisch aufwendig und erfordert, daß man den für die bearbeiteten Probleme interessanten Frequenzbereich zumindest auf wenige Oktaven einschränken kann.

7.4.2 Zugang zur Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Durch Wahl eines geeigneten statischen Magnetfelds kann man erreichen, daß sich für einen der Zustände des Elektronenspins die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die Hyperfeinwechselwirkung am Kernort gerade aufheben. Die entsprechende Bedingung

$$2|\omega_I| = |A| \quad (7.1)$$

wird im Englischen als *exact cancellation* bezeichnet. Genaugenommen verschwindet das Hyperfeinfeld in anisotropen Medien allerdings nicht vollständig, der pseudosäkulare Anteil (*B*-Term) bleibt erhalten. Für einen Kernspin $I=1/2$ bestimmt nun aber allein

dieser B -Term die Linienposition, was für stark anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen zu einer erheblichen Linienverschmälerung in ESEEM-Spektren führen kann.¹

Falls die Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung sehr klein ist, wird das effektive magnetische Feld am Kernort allerdings in allen Orientierungen nahezu Null sein. Für Kernspins $I > 1/2$ wird die Resonanzfrequenz dann nahezu ausschließlich von der Kern-Quadrupol-Wechselwirkung bestimmt, man ist also in der selben Situation wie in einem NQR-Experiment. Der Vorteil gegenüber der NQR-Spektroskopie ist die erheblich empfindlichere Detektion über den Elektronenspin, der sich außerdem nicht einmal im Nullfeld befindet. Besonders für ungeordnete Systeme wird eine erhebliche Verschmälerung der ESEEM-Linien beobachtet und die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung kann wesentlich genauer bestimmt werden als durch Simulation der breiten Linien bei anderen statischen Feldern.

Offensichtlich hängt die Erfüllung der Bedingung (7.1) vom statischen Magnetfeld ab. Wenn die g -Anisotropie hinreichend groß ist, kann man die Bedingung durch eine geeignete Wahl der ESR-Beobachterposition erfüllen.² Anderenfalls muß man bei einer geeigneten Frequenz arbeiten, wobei die vorhandene g -Anisotropie immerhin noch die Abstimmbarkeit der einzelnen Resonatoren unnötig machen kann.

Literatur:

- [7.1] O. Ya. Grinberg, A.A. Dubinskii, Ya.S. Lebedev, Russ. Chem. Rev. 52, 850 (1983).
- [7.2] D.E. Budil, K.A. Earle, W.B. Lynch, J.H. Freed in "Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry", (Hrsg. A.J. Hoff) Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [7.3] K.A. Earle, D.E. Budil, J.H. Freed, *Adv. Magn. Opt. Reson.* 19, 253 (1996).
- [7.4] T. Prisner, *Adv. Magn. Opt. Reson.* **20**, 245 (1997).

1. Ein ENDOR-Signal dieser Linien ist nicht detektierbar, da die Übergangswahrscheinlichkeit gegen Null geht.

2. Die Orientierungsselektion ist hier nicht von Belang, da im NQR-Fall das Spektrum der interessierenden Übergänge nicht orientierungsabhängig ist.

-
- [7.5] J. Allgeier, J.A.J.M. Disselhorst, R.T. Weber, W.Th. Wenckebach, J. Schmidt in *“Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance”* (Hrsg. L. Kevan, M.K. Bowman), Wiley, New York, 1990, Kap. 6.
- [7.6] J.R. Pilbrow, *“Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance”*, Clarendon Press, Oxford, 1990, Kap. 12.
- [7.7] D.J. Singel in *“Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry”*, (Hrsg. A.J. Hoff) Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [7.8] R.L. Belford, R.B. Clarkson, J.B. Cornelius, K.S. Rothenberger, M.J. Nilges, M.D. Timken in *“Electronic Magnetic Resonance of the Solid State”* (Hrsg. J.A. Weil), Canadian Society of Chemistry, Ottawa, 1987, S. 21.

Weiterführende Literatur:

- [7.9] R. Bramley, S.J. Strach, Chem. Rev. 83, 49 (1983).
- [7.10] S.S. Ishchenko, V.G. Grachev, S.M. Okulov, A.A. Klimov, Sov. Phys. JETP 66, 1200 (1987).
- [7.11] G. Jeschke, A. Schweiger, Chem. Phys. Lett. 259, 531 (1996).
- [7.12] H.L. Flanagan, G.J. Gerfen, D.J. Singel, J. Chem. Phys. 88, 20 (1988).

8.1 Grundlagen der Magnetresonanz-Bildgebung

8.1.1 Das Problem der Ortsauflösung

Auf den ersten Blick erscheinen Magnetresonanzmethoden für die Bildgebung wegen der großen Wellenlängen der elektromagnetischen Strahlung als ungeeignet. Auf der anderen Seite können elektromagnetische Wellen viele Substanzen durchdringen, die für Licht undurchlässig sind, und die Magnetresonanz kann zwischen Spezies unterscheiden, für die z.B. Röntgenstrahlung keinen Kontrast geben würde. Die Ausnutzung dieser Vorteile in Bildgebungsverfahren wurde durch eine Idee von Paul C. Lauterbur möglich [8.4,8.5], bei der die Ortsinformation in einer Frequenzverschiebung des Magnetresonanzsignals kodiert wird. Das ist wiederum dadurch möglich, daß man zusätzlich zum homogenen statischen Magnetfeld einen Magnetfeldgradienten anlegt (vergleiche auch die Diskussion in §3.6.1). Um eine einfache Auswertung des Experiments zu ermöglichen und über den gesamten Bereich eine konstante Auflösung zu erreichen, sollte der Gradient möglichst linear sein.

Aus technischen Gründen sind die Gradientenfelder sehr viel kleiner als das statische Feld. Nur die Komponente in z -Richtung ist dann für die Resonanzfrequenz relevant, anderen Komponenten würden nur zu nichtsäkularen Beiträgen zum Hamiltonian führen. Man wird die Zusatzspulen zur Erzeugung des Gradientenfeldes deshalb so konstruieren, daß sie möglichst nur eine lineare z -Komponente des Magnetfelds erzeugen. Es ist wich-

tig zu verstehen, daß man trotzdem eine Ortsauflösung in allen drei Dimensionen des Raums erreichen kann, denn die Amplitude der zusätzliche z-Komponente des Magnetfeldes kann linear von der x-, y-, oder z-Koordinate abhängen (siehe Abb. 8-1). Zur Erzeugung von z-Gradienten kann man Helmholtz-Spulen mit antiparallelem Stromfluß verwenden (siehe Abb. 8-1e), während die Erzeugung von x- und y-Gradienten mit einem in x- bzw. y-Richtung versetzten Paar von normal geschalteten Helmholtzspulen möglich ist (siehe Abb. 8-1f).

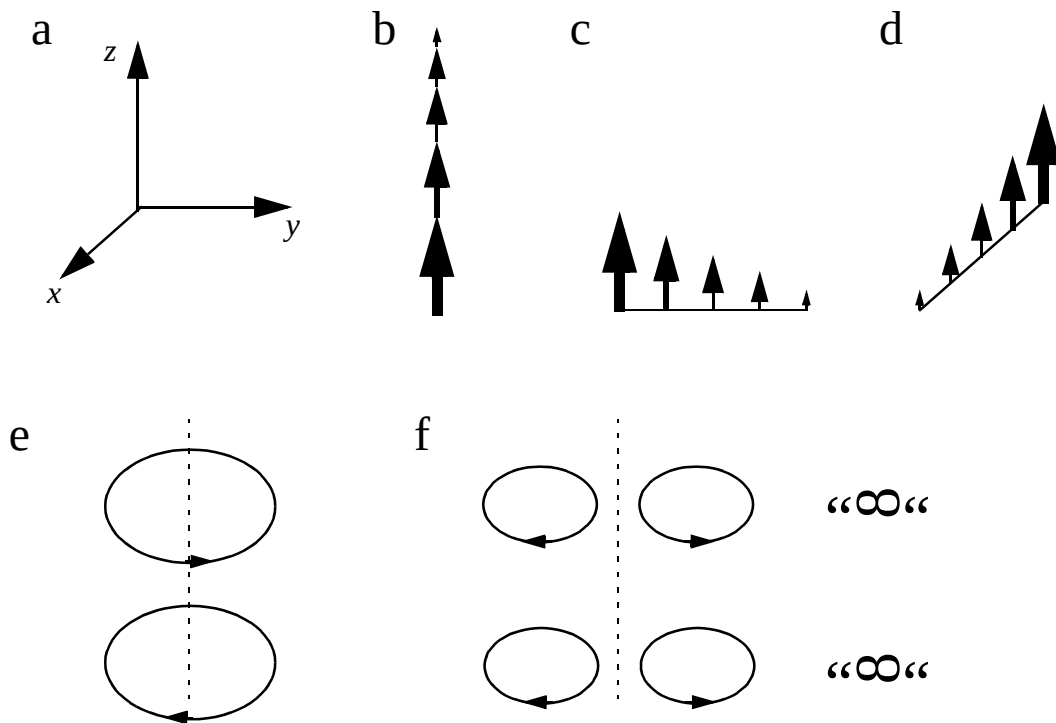


Abb. 8-1 Magnetfeldgradienten für die ESR-Bildgebung. a) Koordinatensystem. Das homogene statische Magnetfeld ist parallel zur z-Richtung. b) Veranschaulichung eines z-Gradienten. c) Veranschaulichung eines y-Gradienten. d) Veranschaulichung eines x-Gradienten. e) Anti-Helmholtz-Spulenpaar zur Erzeugung eines z-Gradienten. f) Zwei Spulenpaare in "Acht"-Anordnung zur Erzeugung eines y-Gradienten.

In Gegenwart der Gradientenfelder weist die Resonanzfrequenz nun eine Ortsabhängigkeit auf, die sich ebenfalls als Gradient schreiben läßt:

$$\frac{d\omega}{dz} = \frac{\mu_B g}{\hbar} \cdot \frac{dB}{dz} \quad (8.1)$$

Wenn wir annehmen, daß unsere Probe nur eine paramagnetische Sonde enthält, die auch nur zu einer ESR-Linie Anlaß gibt, so wird diese ESR-Linie in Gegenwart des Gradi-

enten offensichtlich verbreitert. Die Form der verbreiterten Linie enthält die Information über die Verteilung der Sonde in Gradientenrichtung. Diese Information können wir zum Beispiel auch bei fester Mikrowellenfrequenz mit einem Magnetfeldsweep erhalten,¹ wobei wir für jeden Magnetfeldwert das Gradientenfeld gerade für einen bestimmten Wert der Ortskoordinate kompensieren.

Das gerade beschriebene, einfache Verfahren liefert natürlich nur eindimensionale Verteilungen der Spindichte, wobei über die anderen beiden Dimensionen (also eine Ebene der Probe) gemittelt wird. Man kann aber zum Beispiel die ausgewählte Ebene drehen, entweder durch Drehen der Probe oder durch Drehen der Gradientenspulen. Für jede Orientierung erhält man dann eine Spindichteverteilung, die der Projektion entlang der ausgewählten Ebene entspricht. Aus einem Satz derartiger Projektionen kann ein zweidimensionales Bild auf mathematischem Wege rekonstruiert werden. Eine dreidimensionale Spindichteverteilung erhält man entsprechend durch Drehung der Probe oder der Gradientenfeldanordnung um eine zweite Achse. Dieses Verfahren ist allerdings recht aufwendig. Auf die Rekonstruktion des Bilds können wir hier nicht näher eingehen, eine gute Darstellung findet sich im Buch von Ernst, Bodenhausen und Wokaun [8.2]. Hier wollen wir noch bemerken, daß bei der Rekonstruktion aus den Projektionen der Raum nicht gleichmäßig abgetastet wird. Dieses Problem läßt sich prinzipiell durch Messung im Zeitbereich lösen. Diese von Kumar, Welte und Ernst eingeführte Fourier-Bildgebung [8.2] ist in der NMR zu der am breitesten angewandten Technik geworden. In der ESR hat sie jedoch weniger Bedeutung.

Ein in Bezug auf die Bildrekonstruktion anschaulicheres Verfahren der Bildgebung besteht darin, mittels von Gradientenfeldern einen Ort in der Probe zu selektieren, der dann allein zum Spektrum beiträgt. Das ist z.B. mit zeitabhängigen (modulierten) Gradientenfeldern möglich. Nur an dem Ort, wo das zeitabhängige Gradientenfeld einen Knoten hat, ist das Spektrum wie üblich meßbar. Die Beiträge anderer Orte werden durch starke Linienverbreiterung (Übermodulation in der CW-ESR) eliminiert. Mit einer Gradientenspule wählt man eine Ebene in der Probe aus, mit zwei Gradientenspulen (und unterschiedlichen Modulationsfrequenzen!²) eine Linie, mit drei Gradientenspulen einen

1. Also durch ein CW-ESR-Experiment oder ein echodetektiertes ESR-Experiment.

Punkt. Man kann nun mit dem “Fokus” jeden beliebigen Punkt der Probe auf Signal abfragen. Dazu bewegt man entweder die Gradientenspulen in Bezug auf die Probe oder wählt in den beiden Hälften der Anti-Helmholtz-Anordnung (z-Richtung) bzw. der Doppel-Helmholtz-Anordnung (x- und y-Richtung) verschieden große Ströme. Dieses Verfahren hat einen Geschwindigkeits- und Empfindlichkeitsnachteil gegenüber der oben beschriebenen Methode mit statischen Gradienten, wenn man bei der Messung des Spektrums den Multiplex-Vorteil nutzen kann. Das ist in der NMR-Bildgebung meist der Fall, in der ESR-Bildgebung jedoch nicht, so daß hier die Auswahl eines “empfindlichen” Punkts anderen Verfahren gegenüber durchaus konkurrenzfähig ist. Außerdem gestattet es diese Methode, lokal ESR-Spektren zu messen.

8.1.2 Räumliche Auflösung und Empfindlichkeit

Die räumliche Auflösung ist in der Magnetresonanzbildgebung sehr eng mit der Empfindlichkeit verknüpft. Stellen wir uns zum Beispiel ein dreidimensionales, in allen Richtungen digitalisiertes Bild vor. Jeder Bildpunkt entspricht dann einem kleinen Volumenelement (*engl.* Voxel). Der Bildpunkt wird genau dann nicht mehr als schwarz erscheinen, wenn sich in dem entsprechenden Voxel mindestens so viele Spins befinden, wie der Nachweisgrenze entsprechen. Wenn also eine räumliche Verteilung von Spins untersucht werden soll, so kann man die Voxel nur so klein wählen, daß die Unterschiede in der Spinanzahl je Voxel noch deutlich über der Nachweisgrenze liegt. Eine Abschätzung für X-Band-Frequenzen ergibt eine Auflösung von etwa 100 μm Kantenlänge der (würfelförmigen) Voxel [8.1]. Die Lage verbessert sich, wenn zweidimensionale Bilder genügen, weil zum Beispiel eine Gleichverteilung entlang einer Richtung aufgrund der Probenbeschaffenheit angenommen werden darf oder wenigstens die Verteilung in einer Richtung nicht interessiert, so daß man darüber mitteln kann. Das kleinstmögliche Flächenelement für einen Bildpunkt (*engl.* Pixel) hat dann Abmessungen von etwa 30 μm . Eine noch bessere Auflösung erreicht man, wenn nur eine Verteilung in einer Richtung interessiert (etwa 1 μm).

2. Genau gesagt müssen die Modulationsfrequenzen inkommensurabel sein, d.h. sie sollten nicht im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen.

Diese Werte sind nur als Anhaltspunkte zu verstehen, die dann gelten, wenn man die Art der Spinsonde und ihre mittlere Konzentration frei wählen kann. Bei der Untersuchung von Radikalen, die in physiologischen Vorgängen oder durch Strahlungschemie in Materialien gebildet wurden, sind die Konzentrationsverhältnisse und Linienbreiten häufig ungünstiger und es wird eine entsprechend schlechtere Auflösung erreicht. Andererseits zeigt die Betrachtung auch, daß im Hochfeld eine bessere Auflösung erwartet werden kann, weil dort die absolute Empfindlichkeit höher ist.

Ob die eben diskutierte physikalische Grenze für die bestmögliche Auflösung auch tatsächlich erreicht werden kann, ist eine technische und praktische Frage. Je nach der Ausdehnung des zu untersuchenden Objekts kann bei Nutzung der bestmöglichen Auflösung die Anzahl der Voxel so groß werden, daß eine Messung durch sequentielles Abtasten mit einem "empfindlichen Punkt" zeitlich nicht möglich ist. Auch bei der Rekonstruktion des Bildes aus Projektionen ist die Anzahl der notwendigen Projektionen und damit der Zeitaufwand für die Messung von der Anzahl der Voxel bzw. Pixel abhängig. Eine einfache Abschätzung ergibt zum Beispiel, daß zur Rekonstruktion einer kreisförmigen Fläche in einem $N \times N$ -Gitter N Projektionen erforderlich sind [8.1].

Schließlich ist noch zu beachten, daß die Ortsinformation in einer Veränderung der Resonanzfrequenz kodiert wird. Um die Signale zweier benachbarter Pixel bzw. Voxel unterscheiden zu können, muß die Frequenzverschiebung größer sein als die Linienbreite. Über Gl. (8.1) kann man aus der physikalisch erreichbaren Auflösung und der Linienbreite den nötigen Feldgradienten berechnen.¹ Zumindest für hohe Konzentrationen der Sonde und eine kleine Linienbreite sind entsprechend hohe Feldgradienten mit Spulenarrangements nicht erreichbar. Für dieses Problem gibt es prinzipiell zwei Lösungen. Zum einen kann man größere Feldgradienten auf andere Art erzeugen, indem man z.B. im Streufeld eines supraleitenden Magneten arbeitet oder kleine ferromagnetische Partikel definierter Form in Probennähe anbringt. Man wird dann zum Abtasten des Bildes im Allgemeinen die Probe bewegen müssen. Zum anderen kann man die Linienform für das Spektrum in Abwesenheit des Feldgradienten bestimmen und die Auflösung des

1. Eine ähnliche Grenze ergibt sich, wenn man die Bildpunkte über einen modulierten Feldgradienten auswählt- je größer die Modulationsamplitude, desto schärfer der Fokus.

Bildes durch Dekonvolution (Entfaltung) erhöhen. Hinter diesem Verfahren steckt die Idee, daß auch eine Verschiebung einer Linie um weniger als die Linienbreite die Spektriform verändert und daß die Ortsinformation also prinzipiell noch vorhanden ist auch wenn sich die Linien überlagern. Man kann nun zeigen, daß ein über die Resonanzfrequenz kodiertes Bild $b(\omega)$ das Faltungsintegral aus der frequenzkodierten örtlichen Spinverteilung $p[\omega(x)]$ und der Linienform $l(\omega)$ des ursprünglichen Spektrums ist. Für eine Dimension erhalten wir

$$b(\omega) = \int_0^{\omega} p[\omega(x) - \omega_0] l(\omega_0) d\omega_0 = p * l . \quad (8.2)$$

Dekonvolution bedeutet nun, daß wir bei Kenntnis von $l(\omega)$ aus $b(\omega)$ die uns interessierende Funktion $p(\omega)$ und damit $p(x)$ berechnen. Das wird dadurch möglich, daß für die Fouriertransformierten $B(t)$, $P(t)$ und $L(t)$ der drei Funktionen die Beziehung

$$B(t) = P(t)L(t) \quad (8.3)$$

gilt. Wir können also $p(x)$ erhalten, indem wir $B(t)$ durch $L(t)$ dividieren, das Ergebnis in den Frequenzraum zurücktransformieren und die Frequenzskala in eine Ortsskala umrechnen. Dabei treten allerdings zwei Probleme auf. Zunächst kann $L(t)$ in realen Meßdaten Nullstellen aufweisen. Dieses Problem läßt sich durch geeignete mathematische Algorithmen entschärfen. Weiterhin ist aber $L(t)$ eine Funktion, die für große t gegen Null geht und um in der Rücktransformation eine sehr gute Auflösung zu erhalten, müssen wir Daten bis zu sehr großen Zeiten t verwenden. Die Division wird dann das Rauschen des Signals bei großen Zeiten erheblich vergrößern. In der Praxis hat das Verfahren der Dekonvolution deshalb Grenzen, die durch das Signal-Rausch-Verhältnis und also letztlich auch wieder durch die Empfindlichkeit bestimmt sind. Zu beachten ist außerdem noch, daß das Dekonvolutionsverfahren davon ausgeht, daß die Linienform über die gesamte Probenausdehnung hinweg konstant bleibt. In einer Reihe von Fällen ist diese Annahme nicht möglich.

Eine andere Methode der Ortsauflösung bedient sich eines AFM (*atomic force microscope*) zur Detektion der magnetischen Resonanz. Dazu wird die Spitze des Detektions-Cantilever des AFM mit einem ferromagnetischen Partikel modifiziert, der zugleich

einen sehr starken, wenn auch nicht linearen Feldgradienten erzeugt. Gelingt es nun, Spins in der Probe in Resonanz zu bringen, so wird das durch die Wechselwirkung zwischen den Spins der Probe und dem ferromagnetischen Partikel die Schwingungen des Cantilevers beeinflussen. Mit dieser Methode ist Ortsauflösung im μm -Bereich demonstriert worden [8.6]. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Detektion sollten die physikalischen Grenzen der Auflösung hier sogar im nm-Bereich liegen.

8.1.3 Komplikationen in der ESR-Bildgebung

Bis jetzt sind wir davon ausgegangen, daß die Probe nur einen Typ von Spinsonde enthält, dessen Spektrum außerdem noch aus einer einzelnen Linie besteht. Diese Situation ist in sehr guter Näherung erfüllt, wenn man die NMR-Bildgebung an Wasserprotonen betrachtet, sie ist aber in der ESR untypisch. Das Problem läßt sich meist auch nicht dadurch lösen, daß man nur eine Linie eines Viellinienspektrums betrachtet, weil dann das maximale Zusatzfeld der Gradientenspulen nicht so groß sein darf, daß es zum Überlapp mit einer benachbarten Linie kommt. Das würde wiederum entweder die Auflösung oder die Ausdehnung der Probe beschränken, in fast allen Fällen in einem Maße, das eine praktische Anwendung uninteressant macht.

Wenn das Spektrum der Spinsonde in Abwesenheit eines Feldgradienten bekannt ist, so kann man wieder auf eine Dekonvolution zurückgreifen. Das Problem des Rauschens bei langen Zeiten kann durch Multiplikation mit einer Apodisierungsfunktion gelöst werden. Dieses Vorgehen ist nicht anwendbar, wenn die Linienform in der Probe variiert oder wenn mehrere Spezies zum Spektrum beitragen. In diesem Fall versagen Projektionsmethoden, während Methoden, die auf der Auswahl eines empfindlichen Punkts beruhen, immer noch anwendbar sind. Die letzteren Methoden gestatten es auch, die Verteilung einer Spinsonde in Gegenwart einer anderen selektiv zu bestimmen.

In bestimmten Fällen möchte man das gesamte ESR-Spektrum an jedem Punkt der Probe kennen, zum Beispiel wenn lokale Sauerstoffkonzentrationen über die Linienverbreiterung ermittelt werden sollen. Auch solche Messungen sind über die Selektion eines empfindlichen Punkts möglich. Ein voller Datensatz eines solche spektral-räumlichen Bildgebungsverfahrens mit drei Raumdimensionen ist dann natürlich vierdimensional,

mit entsprechenden Anforderungen an die Meßzeit, den Speicherplatz und die Verarbeitungssoftware.

8.2 Anwendungen

8.2.1 Materialwissenschaften

ESR-Bildgebung ist in den Materialwissenschaften besonders dann attraktiv, wenn die paramagnetischen Zentren im normalen Herstellungsprozeß oder während der Verwendung des Materials entstehen. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn Polymere zur Verbesserung ihrer Oberflächeneigenschaften mit hochenergetischer Strahlung behandelt werden (*engl.* radiation curing). Auch im Herstellungsprozeß von Halbleiterbauteilen können durch Strahlung paramagnetische Defekte gebildet werden. Fällen, in denen paramagnetische Zentren erst bei der Anwendung entstehen, reichen von Polymeren, die dem UV-Anteil der Sonneneinstrahlung ausgesetzt über Bauteile für Kernreaktoren bis hin zu Katalysatoren. In all diesen Fällen wird die Anzahl der paramagnetischen Zentren tendenziell mit dem Abstand von der Oberfläche abnehmen. Tiefenprofile von Radikalen können dann von Interesse sein, um Herstellungsprozesse oder die Strahlungsbeständigkeit der Materialien zu optimieren. Solche Tiefenprofile im Bereich von Millimetern können mit der ESR-Bildgebung untersucht werden (siehe K. Ohno in [8.1]).

In manchen Fällen kann es auch sinnvoll sein, Spinsonden in Materialien einzubringen und anschließend deren räumliche Verteilung zu untersuchen. So kann z.B. die Verteilung von Adsorptionsplätzen in Zeolithen (siehe K. Ulbricht et al. in [8.1]) mit Nitroxidsonden untersucht werden.

8.2.2 Biowissenschaften

Die Anwendung der ESR-Bildgebung auf biologische Objekte stößt auf ein weiteres Problem, nämlich die hohe Mikrowellenabsorption von Wasser praktisch im gesamten relevanten Frequenzbereich. Dadurch wird zum einen die Empfindlichkeit verringert, weil die Güte des Resonators durch Einbringen wasserhaltiger Proben drastisch sinkt. Zum anderen wird die Mikrowelle mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche einer wasserhaltigen Probe immer stärker gedämpft. Schließlich ist zumindest bei lebenden

Proben noch zu beachten, daß die Mikrowellenabsorption zur lokalen Erwärmung des Gewebes führt. Die Leistungen müssen also entsprechend klein sein, wenn der Organismus nicht geschädigt werden soll. Im Allgemeinen wird man natürlich sogar jegliche Streßreaktion des Organismus als Resultat einer Erwärmung vermeiden wollen.

Diese Gründe haben dazu geführt, daß man für die ESR-Bildgebung zumindest an lebenden Organismen (*in vivo*) im Radiofrequenzbereich (einige hundert MHz) bis zur unteren Grenze des Mikrowellenbereichs (L-Band, 0.5-1 GHz) arbeitet. Das hat den weiteren Vorteil, daß man auch größere Organismen untersuchen kann, die z.B. in einem X-Band-Resonator nicht Platz finden würden.¹ Der Empfindlichkeitsverlust durch die Frequenzverringerng wird bis hinab zu etwa 200 MHz in etwa durch die Abnahme der Mikrowellenabsorption des Wassers kompensiert, so daß als Vorteile die größere Eindringtiefe der Strahlung im Gewebe (etwa 1 mm im X-Band, 16 mm bei 1 GHz und 55 mm bei 250 MHz) und die geringere Belastung des Organismus verbleiben.

Zugleich bedeuten diese niedrigen Frequenzen jedoch, daß ESR-Bildgebung ihren Empfindlichkeitsvorteil gegenüber der NMR-Bildgebung verliert. Da die NMR-Bildgebung mit den allgegenwärtigen Protonen arbeitet, die ESR-Bildgebung jedoch mit seltenen paramagnetischen Spezies ist letztere sogar im Nachteil. Sie kann dennoch sinnvoll sein, wenn (abnorme) physiologische Prozesse mit der Bildung von Radikalen verbunden sind. Zwei Fälle dieser Art sind Hautkrebserkrankungen (Melanome, Bildung von Melaninradikalen) und Unterversorgung des Herzens mit Sauerstoff.

Ferner können auch in lebende Systeme Spinsonden eingebracht werden. Zwar sind Nitroxide prinzipiell toxisch, doch ist die Dosis, die für bestimmte *in-vivo*-ESR-Untersuchungen benötigt wird, unkritisch. Das gilt allerdings nur in beschränktem Maße für Bildgebungsexperimente, die noch zu häufig mit der "Opferung" des Versuchstieres enden. Das Interesse an Bildgebung mit Spinsonden beruht darauf, daß sie gestatten, die Mikroviskosität von Geweben zu charakterisieren und insbesondere lokale Sauerstoffkonzentrationen zu messen. Die letztere Methode beruht auf der beschleunigten Spin-Spin-Relaxation (Linienverbreiterung) in Gegenwart von Sauerstoff (siehe §3.4.2). Eine

1. Es ist möglich, das empfindliche Volumen eines Resonators deutlich kleiner zu machen als die Wellenlänge, aber nicht umgekehrt.

breit anwendbare, orts aufgelöste Oxymetrie *in vivo* wäre von großer praktischer Bedeutung, das Verfahren leidet aber zur Zeit noch unter Empfindlichkeitsproblemen.

8.2.3 Dynamische Bildgebung von Diffusionsvorgängen

Das von der Freed-Gruppe eingeführte DID-EPR-Experiment (dynamic imaging of diffusion) ermöglicht es, zusätzlich zur Rotationsdiffusion von Spinsonden auch deren translatorische Diffusion zu bestimmen (siehe Mosicki et al. in [8.1]). Die Grundidee des Experiments ist die in §8.1.2 beschriebene Dekonvolutionstechnik, mit der zu jedem beliebigen Zeitpunkt aus einem CW-Spektrum ein Konzentrationsprofil der Spinsonde in Richtung eines Feldgradienten erhalten werden kann. Wenn es gelingt, eine hinreichend schmale Verteilung der Spinsonde als Anfangsbedingung zu erzeugen, kann aus der Zeitabhängigkeit des Konzentrationsprofils die Diffusionskonstante gewonnen werden. Die Methode gestattet auch die Untersuchung der Anisotropie von Diffusionskonstanten, da der Feldgradient eine Vorzugsrichtung festlegt. Auf die Feinheiten der Methode können wir nicht eingehen, in [8.1] findet sich aber eine ausführliche Beschreibung. In diesem Buch sind auch weitere Informationen zur Theorie, Technik und Anwendung der ESR-Bildgebung zu finden.

Literatur:

- [8.1] G.R. Eaton, S.S. Eaton, K. Ohno (Hrsg.), *EPR Imaging and In Vivo EPR*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [8.2] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, 1987.
- [8.3] B. Blümich, W. Kuhn, *Magnetic Resonance Microscopy*, VCh, Weinheim, 1992.

Weiterführende Literatur:

- [8.4] P.C. Lauterbur, Bull. Am. Phys. Soc. 18, 86 (1973).
- [8.5] P.C. Lauterbur, Nature 242, 190 (1973).
- [8.6] O. Zieger, D. Rugar, Appl. Phys. Lett. 63, 2496 (1993).

Optisch detektierte ESR

9.1 Grundprinzipien der optisch detektierten ESR

9.1.1 ODMR von Triplettzuständen

In Kapitel 5 hatten wir gesehen, daß die ENDOR-Spektroskopie Kernspinübergänge mit hoher Empfindlichkeit indirekt über Elektronenspinübergänge detektiert. Diese Empfindlichkeitsverbesserung hat zwei Ursachen, zum einen die größere Populationsdifferenz auf den Elektronenspinübergängen (Boltzmann-Faktor), zum anderen die höhere Energie der Mikrowellenquanten im Vergleich zu den Radiofrequenzquanten. Ganz analog kann man eine Empfindlichkeitsverbesserung erwarten, wenn es gelingt, ESR-Übergänge indirekt über optische Übergänge zu detektieren. In diesem Fall unterscheidet sich die Energie der jeweiligen Quanten sogar um etwa fünf Größenordnungen.

Solche optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) erfordert natürlich, daß eine Änderung des Elektronenspinzustands zu einer Änderung des optischen Verhaltens führt. Die wichtigste Klasse von Systemen, für die das der Fall ist, sind Triplettzustände organischer Moleküle. In fast allen organischen Molekülen ist der elektronische Grundzustand ein Singulettzustand S_0 (alle Molekülorbitale sind entweder unter Spinpaarung doppelt besetzt oder unbesetzt) (siehe Abb. 9-1). Wird ein solcher Zustand optisch angeregt, so geht er zunächst unter Spinerhaltung in einen angeregten Singulettzustand S_1 über. Die Spinerhaltung ist hier ein Sonderfall der Drehmomenterhaltung. Infolge der Spin-Bahn-Kopplung kann allerdings nach der Anregung der Singulett-

zustand in den Triplettzustand T_1 übergehen, der eine Spinquantenzahl $S=1$ aufweist.¹ Diesen Prozeß bezeichnet man im Englischen als *intersystem crossing* (ISC). Meist ist der niedrigste Triplettzustand energiegünstiger als der erste angeregte Singulettzustand. Bezüglich der Aufrechterhaltung des Bindungsgerüsts im Molekül kann der Triplettzustand stabil oder auch instabil sein. Ist er instabil, so führt die optische Anregung zumindest für einen Teil der Moleküle (also mit einer gewissen Quantenausbeute) zu einem Bindungsbruch und damit zur Bildung eines Radikalpaars. Diesen Fall werden wir im Kapitel 10 behandeln.

Ein stabiler Triplettzustand T_1 verhält sich bezüglich der Rückkehr in den Grundzustand anders als der Singulettzustand S_1 , weil der Rücksprung durch spontane Emission für T_1 spinverboten und für S_1 erlaubt ist. Man unterscheidet die beiden Prozesse als Fluoreszenz (schneller Prozess $S_1 \rightarrow S_0$, typische Zeitskala Pikosekunden bis Nanosekunden) und Phosphoreszenz (langsamer Prozess $T_1 \rightarrow S_0$, typische Zeitskala Mikrosekunden bis Millisekunden). Außerdem kann der Triplettzustand strahlungslos in den Grundzustand übergehen, ein Prozess, der in gewisser Weise der Spin-Gitter-Relaxation von Spinzuständen analog ist und der ebenfalls langsam gegenüber der spontanen Emission von S_1 aus ist. Eine kontinuierliche Lichteinstrahlung auf das System wird also zu einer gewissen Bevölkung des Triplettzustands T_1 führen. Wie groß diese ist, hängt von der ISC-Effizienz und von der Zerfallszeit des Triplettzustands ab. Die Moleküle, die im Triplettzustand "gefangen" sind, tragen nicht mehr zu dem schnellen Zyklus Anregung-Fluoreszenz bei. Außerdem fehlen sie an der Grundzustandspopulation, so daß kontinuierliche, hinreichend starke Lichteinstrahlung zu einem Abnehmen der Absorption auf dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ führt (*engl.* photobleaching).

Zwischen den drei Spinniveaus von T_1 können nun durch die magnetische Komponente eines elektromagnetischen Wechselfeldes Übergänge induziert werden. Aus Symmetriegründen ist die Rücksprungwahrscheinlichkeit von den verschiedenen

1. Mitunter wird der niedrigste Triplettzustand auch als T_0 bezeichnet, aber es handelt sich um einen angeregten Zustand, der elektronisch dem S_1 -Zustand sehr viel ähnlicher ist als dem S_0 -Zustand.

Triplettzuständen $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$, $|T_z\rangle$ in den Grundzustand bereits im Nullfeld verschieden. Der am langsamsten zerfallende Spinzustand $|T_z\rangle$ hat bei kontinuierlicher Einstrahlung die größte Population, wenn er im ISC-Prozeß mit hinreichend großer Wahrscheinlichkeit bevölkert wird.¹ Die Induktion von ESR-Übergängen mit den Übergangsfrequenzen $D-E$ und $D+E$ (siehe Abb. 9-1) führt damit in der Summe zu einer schnelleren Rückkehr der in T_1 gefangenen Moleküle in den Grundzustand. Dadurch kommt es wiederum zu einer Verstärkung der Fluoreszenz, der Grundzustandsabsorption und Phosphoreszenz (wenn der Zerfall von T_1 im Wesentlichen unter Emission verläuft). Gleichzeitig verringert sich die Triplettabsorption, weil die Population des Triplettzustands unter kontinuierlicher Lichteinstrahlung geringer wird.²

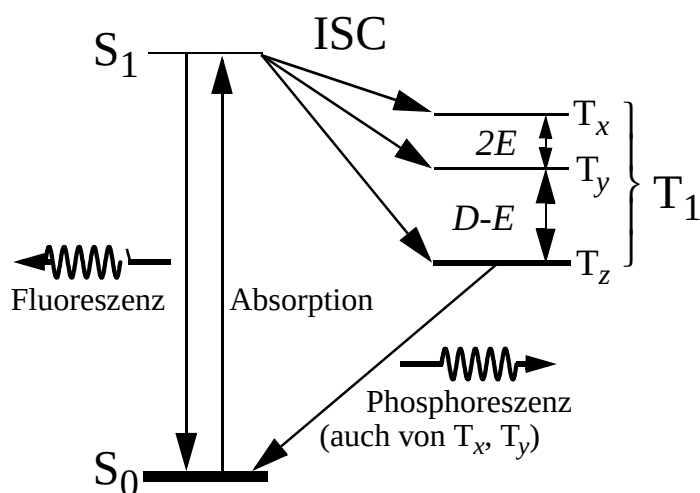


Abb. 9-1 Niveauschema der drei energetisch niedrigsten elektronischen Zustände eines organischen Moleküls. S_0 Singulett-Grundzustand. S_1 Erster angeregter Singulettzustand. T_1 Triplettzustand mit den Spinzuständen T_x , T_y und T_z . Die Strichstärke der Niveaus veranschaulicht deren Besetzungszahlen.

Die Übergänge zwischen den Triplettzuständen können also über Messung des Fluoreszenzlichts (FDMR), des Phosphoreszenzlichts (PDMR) oder der Absorption (ADMR)

1. Das muß nicht unbedingt der Fall sein. Fast immer gibt es aber bei kontinuierlicher Lichteinstrahlung *irgendeinen* Populationsunterschied zwischen den Zuständen und das reicht aus, um ODMR beobachten zu können.
2. Es gibt in der ODMR auch Fälle, in denen die Effekte umgekehrt sind, z.B. wenn der ISC-Prozeß die x- und/oder y-Zustände bevorzugt oder wenn die Auspaltung der Triplettzustände durch ein äußeres Magnetfeld dominiert wird. ODMR-Experimente im Nullfeld haben den Vorteil, auch für ungeordnete Systeme nicht durch Anisotropieverbreiterungen beeinflusst zu werden (siehe §7.3).

detektiert werden. Voraussetzung ist, daß das eingestrahlte Wechselfeld deutlich mehr Übergänge zwischen den Triplettzuständen induziert, als durch Spin-Gitter-Relaxation ohnehin schon stattfinden. ODMR-Experimente müssen deshalb im Allgemeinen bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts von Helium bei Normaldruck (4,2 K) durchgeführt werden. ODMR-Experimente an Triplett-Zuständen gestatten nicht nur die Bestimmung von D und E , sondern mit geeigneten experimentellen Schemata (transiente Experimente) auch diejenige von Zerfallszeiten der Triplettzustände [9.1]. Auch Elektronenspin-echo-Experimente (siehe Kapitel 6) können in der ODMR durchgeführt werden. Die empfindlichsten ODMR-Experimente haben eine Nachweisgrenze von etwa 10^5 Elektronenspins, in speziellen Fällen kann aber sogar ein einzelner Spin detektiert werden (siehe §9.2).

9.1.2 ODMR von Festkörperdefekten

In Halbleitern treten Störstellen auf, die man in Donatoren und Akzeptoren unterteilen kann. Die Energie von Elektronen in den Störstellen liegt in der Energielücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband. Die dem Leitungsband näheren Donatoren geben Elektronen an dieses ab, Akzeptoren nehmen solche aus dem Valenzband auf und erzeugen dadurch Löcher. In beiden Fällen entstehen bewegliche Ladungsträger, die die sogenannte Störstellenleitung eines Halbleiters verursachen. Donor-Akzeptor-Paare können rekombinieren und zwar sowohl strahlungslos (Auger-Prozesse) als auch unter Abstrahlung eines Photons (lumineszente Rekombination) [9.4]. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit die Lumineszenz ist nun vom Spinzustand der Elektronen abhängig und kann daher zu einer indirekten Detektion der Elektronenspinresonanz genutzt werden. Auf die Einzelheiten können wir hier nicht näher eingehen, siehe [9.5]. Da die Rekombinationswahrscheinlichkeit auch die Leitfähigkeit beeinflußt, kann man das ESR-Signal in solchen Fällen auch elektrisch detektieren.

Eine noch andere Möglichkeit, Elektronenspinresonanz optisch zu detektieren, beruht auf dem magnetischen Zirkulardichroismus (*engl.* magnetic circular dichroism, MCD, siehe auch [9.3], S. 144). Zirkulardichroismus bedeutet, daß ein System rechts- und linkschändig zirkular polarisiertes Licht unterschiedlich stark absorbiert. Der Effekt hängt von dem Besetzungsunterschied zwischen Elektronenspinzuständen und damit vom Magnet-

feld ab. Die Messung dieses Effekts geht ähnlich wie bei einem CW-ESR-Experiment unter kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung durch Variation des Magnetfelds vor sich. Wird die Resonanzbedingung erfüllt, so führt die Mikrowellenabsorption durch die Elektronenspins zu einer Verringerung des Besetzungsunterschieds und damit zu einer Verringerung des MCD. Im Allgemeinen arbeitet man bei sehr tiefen Temperaturen, um einen für die Detektion schwacher Effekte ausreichenden Besetzungsunterschied zu erhalten [9.6].

9.2 Einzelspin-Detektion

Der Empfindlichkeitsgewinn durch optische Detektion kann erheblich sein, in der Tat gibt es sogar Systeme, in denen es möglich wird, einen einzelnen Spin zu detektieren. Zunächst einmal können mit einem Photomultiplier mit recht guter Sicherheit¹ einzelne Photonen detektiert werden. Man kann daher eintreffende Photonen zählen. Das allein würde allerdings noch nicht genügen, um aufbauend auf dem ODMR-Experiment einen einzelnen Spin zu detektieren, denn das Experiment beruht ja auf *Rücksprungwahrscheinlichkeiten*, und eine Wahrscheinlichkeit kann nie aus einem Einzelereignis bestimmt werden. Andererseits benötigt man aber nicht unbedingt ein Ensemble gleichartiger Systeme um die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses zu bestimmen- man kann auch das gleiche Experiment mehrfach hintereinander ausführen und die Ergebnisse aufsummieren. Man kann sogar zeigen, daß für eine bestimmte Klasse von Systemen ein solches zeitliches Mittel dem Ensemblemittel gleich ist. Diese Klasse von Systemen bezeichnet man als ergodische Systeme. Eine hinreichende Bedingung für die Ergodizität ist es, daß die Energie die einzige Erhaltungsgröße während des beobachteten Prozesses ist.

Eine Einzelspin-Detektion mit einem ODMR-Experiment erfordert dann, daß wir mit dem gleichen Molekül den Zyklus $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ wiederholt durchlaufen und die daher rührenden Photonen selektiv nur für dieses Molekül detektieren können.² Eine der-

1. Ein Photomultiplier wird nicht für jedes individuelle eintreffende Photon ein Signal liefern, aber doch für einen sehr großen Anteil.

2. Man könnte argumentieren, daß der Spin dennoch nicht derselbe ist, er wird ja im Zyklus erzeugt und vernichtet. Der Begriff Einzelmolekül-ESR-Spektroskopie wäre genauer (siehe auch weiter unten).

artige optische Detektion von Einzelmolekülen wurde 1987 erstmals von Moerner demonstriert. Dabei wird eine hochverdünnte Probe eines mit hoher Quantenausbeute fluoreszierenden Farbstoffmoleküls in einer inaktiven Matrix verwendet. Aufgrund der etwas unterschiedlichen Umgebung der einzelnen Farbstoffmoleküle sind im optischen Spektrum inhomogen verbreiterte Linien zu beobachten. Man arbeitet nun bei Temperaturen und mit Farbstoff-Matrix-Kombinationen, für die die homogene Linienbreite extrem gering ist (z.B. 10 MHz für Pentacen in einer o-Terphenyl-Matrix). Fokussiert man das Licht auf einen hinreichend kleinen Fleck und arbeitet bei genügender Verdünnung, so wird die Anzahl der beobachteten Moleküle nicht mehr genügen um eine gaußförmige inhomogen verbreiterte Linie zu erzeugen. Die vorhandenen Moleküle werden statistisch über den Bereich der inhomogenen Linienbreite verteilt sein, und insbesondere am Rand der Linie kann man homogene Linien einzelner Moleküle ausmachen (siehe Abb. 9-2). Ein solches optisches Spektrum kann man messen, indem man die Wellenlänge eines abstimmbaren Farbstofflasers im interessierenden Bereich variiert.

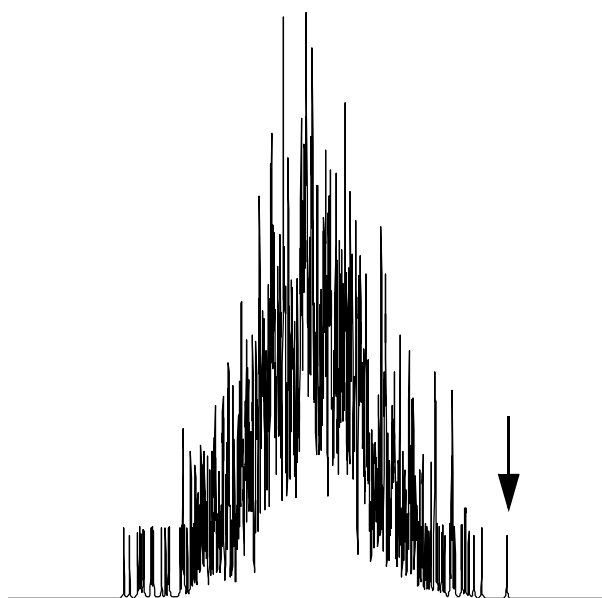


Abb. 9-2 Inhomogen verbreiterte Spektrallinie bei hoher Verdünnung (Simulation). Es wurde angenommen, daß sich 1000 Moleküle im beobachteten Bereich der Probe aufhalten und daß die inhomogene Linienbreite 50 mal so groß ist wie die homogene. Der Pfeil kennzeichnet die homogene Linie eines einzelnen, spektral gut isolierten Moleküls.

Der Laser kann dann auf die Frequenz eines ausgewählten Moleküls abgestimmt werden (siehe Pfeil in Abb. 9-2). Wenn dieses Molekül einem ISC-Prozeß unterliegt und in den T_1 -Zustand übergeht, so wird die Fluoreszenz bis zum Rücksprung in den Grundzustand aussetzen. Solchen Dunkelperioden werden unterschiedlich lang sein, da der Rücksprung ja ebenfalls ein statistischer Prozeß ist. Das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Länge der Hell- und Dunkelperioden enthält Information über die Lebensdauer des S_1 - und T_1 -Zustands.

Ein resonantes elektromagnetisches Feld kann nun Übergänge zwischen den Triplett-Unterstufen T_x , T_y und T_z induzieren. Wie im Fall der ODMR an einem Molekülensemble (siehe §9.1.1) wird sich dadurch die Lebensdauer des T_1 -Zustands verändern. Im Fall von Pentacen in o-Terphenyl nimmt die Lebenszeit zu, weil sowohl die ISC-Effizienz für die Bevölkerung des T_z -Zustands als auch dessen Zerfallsrate sehr gering sind. Dadurch nimmt die durchschnittliche Länge der Dunkelperioden zu, wenn die Frequenz des eingestrahlten Feldes $D-E$ oder $D+E$ entspricht. Derartige Einzelmolekül-ESR-Experimente sind erstmalig 1993 in zwei unabhängig voneinander arbeitenden Gruppen durchgeführt worden [9.7,9.8]. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, muß das Signal über längere Zeit (z.B. einige Minuten) gemittelt werden. Dabei wird der Singulett-Triplett-Zyklus sehr häufig (etwa eine Million mal) durchlaufen.

Beim Durchlaufen dieser vielen Zyklen wird der Spin nicht jedesmal mit der exakt gleichen Umgebung generiert. Zum Beispiel können die Zustände der gekoppelten Kernspins sich ändern. Die Analogie zwischen einem "Einzelspin"- und einem Ensemble-Experiment geht deshalb sehr weit. Selbst Kohärenz-Phänomene können beobachtet werden [9.9], obwohl die für verschiedene Evolutionszeiten beobachteten Spins ja in unterschiedlichen Photozyklen generiert worden sind. Diese Experimente illustrieren damit sehr schön, daß *ein einzelnes* Quantenobjekt sich gleichzeitig in einer Überlagerung verschiedener Zustände befinden kann.

Literatur:

- [9.1] A.J. Hoff in "Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry" (Hrsg. A.J. Hoff), Elsevier, Amsterdam, 1989, Kap. 18.

- [9.2] R.H. Clarke (Hrsg.), *“Triplet State ODMR Spectroscopy. Techniques and Applications to Biophysical Systems”*, Wiley, New York, 1982.

Weiterführende Literatur:

- [9.3] M. Klessinger, J. Michl, *“Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle”*, VCH, Weinheim, 1989.
- [9.4] H.G. Wagemann in *“Bergmann/ Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik”* (Hrsg. W. Raith), Bd.6, “Festkörper”, de Gruyter, Berlin, 1992, Kap. 6.
- [9.5] B.C. Cavenett, *Adv. Phy.* **30**, 475 (1981).
- [9.6] J.-M. Spaeth, in *“Electronic Magnetic Resonance of the Solid State”* (Hrsg. J.A. Weil), The Canadian Society For Chemistry, Ottawa, 1987, S. 503.
- [9.7] J. Köhler, J.A.J.D. Donkers, E.J.J. Groenen, J. Schmidt, *Nature*, **363**, 242 (1993).
- [9.8] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Nature* **363**, 244 (1993).
- [9.9] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3565 (1993).

Spinkorrelierte Radikalpaare

10.1 Spinpolarisation durch chemische Reaktionen

10.1.1 Grundlagen

In §9.1.1 hatten wir bereits erwähnt, daß für eine Reihe von Molekülen die ersten elektronisch angeregten Zustände S_1 und T_1 bezüglich der Erhaltung des Kerngerüsts nicht stabil sind. Unmittelbar nach der optischen Anregung ist nach dem Franck-Condon-Prinzip zwar die Geometrie des Kerngerüsts die gleiche wie im Grundzustand S_0 , bereits innerhalb einiger Pikosekunden wird sich das Kerngerüst jedoch zunächst einmal so verändern, daß es einem Minimum auf der zu S_1 gehörigen Energiehyperfläche entspricht. Das Molekül kann sich nun entweder durch eine Rücksprung in den Grundzustand unter Wiederabgabe des Lichtquants stabilisieren (Fluoreszenz) oder durch einen ISC-Prozeß (siehe §9.1.1) in den T_1 -Zustand übergehen. Es kann aber auch zu einer Umordnung des Kerngerüsts kommen, durch die ein anderes Minimum der Energiehyperfläche von S_1 erreicht wird. Eine solche Umordnung des Kerngerüsts (und damit der Molekülorbitale) ist aber nichts anderes als eine chemische Reaktion. Auch nach dem Erreichen des T_1 -Zustands kann eine solche Reaktion stattfinden, falls das ursprüngliche Triplett nicht stabil ist.^{1, 2}

Photoreaktionen können monomolekular oder bimolekular sein, sie können als Umlagerungen, cis-trans-Isomerisierungen an Doppelbindungen, Photofragmentierung-

gen, H-Abstraktionen, Cycloadditionen und Elektronentransferreaktionen ablaufen [10.1]. In einer Reihe dieser Reaktionen kommt es wenigstens intermediär zu einem Bindungsbruch, bei dem zwei Radikale entstehen. Ein solcher Bindungsbruch verläuft unter Spinerhaltung, das entstehende Radikalpaar muß also den gleichen Gruppenspin S haben, der dem Ausgangszustand S_1 ($S=0$) oder T_1 ($S=1$) zuzuordnen war. Die beiden Radikale des Pairs sind also unmittelbar nach ihrer Entstehung spinkorreliert.

Ein spinkorreliertes Radikalpaar (*engl.* spin correlated radical pair, SCRP) befindet sich bezüglich der Spinpolarisation nicht in einem Gleichgewichtszustand. In der Tat ist die Polarisation um etwa drei Größenordnungen höher als die Boltzmann-Polarisation bei Raumtemperatur, so daß SCRP mit sehr hoher Empfindlichkeit detektiert werden können. Außerdem enthält die Polarisation Information über den Zustand (S_1 oder T_1), in dem der Bindungsbruch erfolgte, so daß anhand des ESR-Spektrums der Mechanismus der Photoreaktion besser verstanden werden kann. Das weitere Schicksal des SCRP ist für spezielle Magnetresonanz-Techniken und für die Interpretation der chemisch induzierten Elektronenpolarisation (CIDEP) von Interesse. Wir werden es im Folgenden in Zusammenhang mit Magnetfeldeffekten auf chemische Reaktionen betrachten.

10.1.2 Magnetfeldeffekte auf chemische Reaktionen

Die Energieterme des Spin-Hamiltonians sind beim Raumtemperatur auch in den höchsten erreichbaren Magnetfeldern deutlich kleiner als die thermische Energie, so daß man aus *thermodynamischen* Erwägungen heraus keinerlei Magnetfeldeffekte auf chemische Reaktionen erwarten würde. Zu einem anderen Ergebnis gelangt man jedoch, wenn man die *Reaktionskinetik* für SCRP betrachtet. Nehmen wir an, daß das SCRP sich durch Bindungsbruch aus einem instabilen Triplettzustand T_1 des Ausgangsstoffes gebildet hat. Wenn sich die beiden Radikale nun wieder begegnen, aber immer noch einen Gruppenspin $S=1$ aufweisen, so kann keine Rekombination stattfinden, da die Reaktion

-
1. Falls ein nichtstabiler Triplettzustand über einen ISC-Prozeß nicht erreichbar ist, kann man ihn häufig über Photosensibilisierung erreichen. Dabei wird ein stabiles Triplett eines anderen Stoffes durch optische Anregung erzeugt und dieses überträgt dann seine Anregungsenergie unter Spinerhaltung auf das betrachtete Molekül.
 2. Reaktionen finden häufiger aber nicht ausschließlich vom Triplettzustand aus statt.

ja spinerhaltend ist und das Produkt deshalb wiederum das instabile Triplett wäre.¹ Haben die Radikale jedoch vor der Wiederbegegnung ihren Gruppenspin nach $S=0$ geändert, so führt eine Rekombination zum stabilen Grundzustand S_0 des Ausgangstoffes. Eine solche Änderung des Spinzustandes des SCRP mit der Zeit ist nicht nur möglich, sondern unausweichlich, da der Singulettzustand und die drei Triplettzustände im allgemeinen keine Eigenzustände des Spin-Hamiltonians sind. Die Ursache dafür sind Unterschiede in den g -Werten der beiden Radikale und/oder Unterschiede in deren Hyperfeinkopplungen. Insbesondere im ersten Fall ist leicht ersichtlich, daß die Evolution vom Triplett- zum Singulettzustand des Radikalpaars um so schneller vor sich gehen wird, je größer das äußere Magnetfeld ist. Hyperfeinkopplungen beeinflussen die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Umwandlung nur in dem Feldbereich, in dem sie von vergleichbarer Größenordnung sind wie die Elektronen-Zeeman-Frequenz.²

Damit solche Unterschiede der Reaktionskinetik beobachtbar werden, müssen miteinander konkurrierende Reaktionswege existieren. In Lösungen ist das häufig der Fall. Man kann sich vorstellen, daß das Radikalpaar in einem Lösungsmittelkäfig (*engl.* cage) geboren wird. Solange keines der beiden Radikale diesen Käfig verläßt, ist die Chance einer Wiederbegegnung hoch und nach hinreichender Zeit wird das SCRP sich in einem Singulettzustand begegnen und rekombinieren. Mit diesem Weg konkurriert jedoch die Möglichkeit, daß mindestens eins der Radikale vor der Rekombination dem Käfig entkommt (*engl.* escape). Ein solches Radikal hat dann oft nur eine geringe Chance in der Lösung wieder einen gleichartigen Partner zu finden und stabilisiert sich in einer anderen Reaktion (z.B. mit dem Ausgangsstoff, dem Lösungsmittel oder einer dritten Komponente des Reaktionsgemisches). Es gibt also die Möglichkeit einer Rekombination zum sogenannten *cage product*³ oder einer alternativen Reaktion zum *escape product*.

1. Dieses "Spinverbot" für die Reaktion gilt strikt nur in Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung. Für starke Spin-Bahn-Kopplung, z.B. wenn die ungepaarten Elektronen sich in Atomorbitalen schwerer Elemente aufhalten, können die im Folgenden diskutierten Effekte unterdrückt sein.

2. Dieses Argument gilt für die Betrachtung eines gesamten Ensembles mit einer Gleichverteilung aller möglichen Kernspinzustände. Auch in der Hochfeldnäherung unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Konversion für Radikalpaare mit verschiedenen Kernspinzuständen §10.2.2.

3. Das *cage product* ist nicht in jedem Fall der Ausgangsstoff. Z.B. kann bei der Bildung des SCRP ein diamagnetisches Molekül eliminiert worden sein.

Das Entkommen aus dem Käfig kann im allgemeinen als Reaktion erster Ordnung und die Wiederbegegnung als Diffusion (z.B. random walk) beschrieben werden. Neben dieser Transportdynamik und der Reaktionsdynamik spielt für das Ergebnis auch die Spindynamik eine Rolle, die ja die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Konversion bestimmt. Alle drei Prozesse sind untrennbar verknüpft und müssen daher prinzipiell auf einer einheitlichen Grundlage modelliert werden. Dazu wird im Allgemeinen die stochastische Liouville-Gleichung (SLE) verwendet (siehe [10.2],[10.3],[10.8]). Oft kann aber für eine empirische Beschreibung ein System kinetischer Gleichungen aufgestellt werden, dessen Lösung die beobachtete Kinetik sehr gut widerspiegelt. Eine qualitative Betrachtung ist sogar mit noch einfacheren Argumenten möglich. Für ein aus einem Triplett geborenes Radikalpaar wird eine Erhöhung der Konversionsgeschwindigkeit den Anteil am *cage product* erhöhen und denjenigen am *escape product* entsprechend verringern, für ein aus einem Singulett geborenes Paar ist es umgekehrt.¹ Man kann zeigen, daß eine Erhöhung des äußeren Magnetfelds zunächst wegen der Ausschaltung der Hyperfein-Wechselwirkung als Konversionsursache die Konversionsgeschwindigkeit verringert. Ein häufig erst bei sehr hohen Feldern auffindbarer gegenläufiger Effekt wird durch die *g*-Wert-Differenz der beiden Radikale im SCRP verursacht.² Die Effekte kann man verstärken oder wenigstens auf eine bequemere Zeitskala für die Beobachtung verschieben, indem man die Geschwindigkeit des Entkommens aus dem Lösungsmittelkäfig verändert. Dazu kann man einerseits die Viskosität des Lösungsmittels erhöhen, andererseits kann man das Radikalpaar in einer Mizelle oder in einem Vesikel erzeugen, die dann wie ein größerer "Superkäfig" wirken.

Solche Magnetfeldeffekte auf chemische Reaktionen sind vor allem zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus photochemischer Reaktionen von Interesse. Eine mögliche Anwendung ergibt sich allerdings aus dem Umstand, daß die Singulett-Triplett-Konversion durch die Hyperfeinwechselwirkung vom Kernspin abhängt- und damit von der Isotopenzusammensetzung des Radikals. Radikale, die ein bestimmtes Isotop (z.B. ²D oder ¹³C) aufweisen, werden sich deshalb je nach dem spezifischen Reaktionsmechanismus entweder im *cage product* oder im *escape product* anreichern. Der Anreicherungsgrad in

-
1. Wir nehmen hier grundsätzlich an, daß das Triplett instabil und der Grundzustand ein Singulett ist. Es gibt Ausnahmen von dieser Regel, allerdings selten.
 2. Dieser Effekt entfällt für ein symmetrisches Radikalpaar.

einem einzelnen Reaktionszyklus kann beträchtlich sein, häufig kann dennoch diese Art der Isotopentrennung mit physikalischen Verfahren nicht konkurrieren, weil der Ausgangsstoff bzw. die Weiterverarbeitung des Endprodukts zu teuer sind.

Nicht nur statische Magnetfelder können die Kinetik chemischer Reaktionen beeinflussen sondern auch Wechselfelder. Induziert man nämlich in einem der Radikale eines SCRP einen Elektronenspinübergang, so wird sich dadurch der Gruppenspin des SCRP und damit dessen Reaktionswahrscheinlichkeit verändern. Ein ESR-Signal läßt sich deshalb auch über die Analyse von Reaktionsausbeuten detektieren (reaction yield detected magnetic resonance, siehe §10.3).

Schließlich sind Magnetfeldeffekte auf chemische Reaktionen potentiell von physiologischem Interesse, da wir ja infolge der Industrialisierung statischen Magnetfeldern und magnetischen Wechselfeldern in stärkerem Maße ausgesetzt sind als das in einer natürlichen Umgebung der Fall wäre (Elektrosmog). Da wie oben beschrieben prinzipiell die Möglichkeit der Beeinflussung chemischer Reaktionen durch Magnetfelder besteht, sind entsprechende Befürchtungen durchaus ernst zu nehmen. Allerdings sind trotz ziemlich intensiver Forschungsbemühungen bis jetzt keine Magnetfeldeffekte auf den Metabolismus lebender Organismen sauber und reproduzierbar nachgewiesen worden. Die Ursachen dafür sind vermutlich vielfältig. Zunächst werden starke Magnetfeldeffekte ohnehin nur für wenige Reaktionssysteme beobachtet. Weiterhin verläßt sich die Natur in vielen Fällen bei kritischen Reaktionsschritten nicht auf diffusive Prozesse und bedient sich ohnehin verschiedener Verfahren um Konkurrenzreaktionen zurückzudrängen. Schließlich sind biochemische Systeme selbstregulierend und haben im Allgemeinen keine Probleme, sich an Änderungen von Reaktionsgeschwindigkeiten anzupassen.¹

1. Diese Eigenschaft ist deshalb nötig, weil die Temperatur in einer Zelle nicht völlig konstant gehalten werden kann.

10.2 CIDEP und CIDNP

10.2.1 CIDEP

Unmittelbar nach der Bildung des SCRP ist die Austausch-Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalen noch sehr stark und man kann sie nicht separat anregen. Der Gruppenspin ist dann für die ESR-Eigenschaften maßgeblich, so daß ein Singulett-SCRP nicht detektierbar ist und ein Triplett-SCRP sich wie ein Triplett-Molekül verhält. Selbst wenn keine räumliche Trennung stattfindet und die Austausch-Wechselwirkung sehr großbleibt, wird allerdings eine Singulett-Triplett-Konversion nach einiger Zeit auch die Beobachtung eines als Singulett geborenen Paares erlauben [10.5]. Zumindest in Lösungen separieren die Radikale jedoch auf einer Zeitskala in weniger als 100 ns so weit, daß die Austauschwechselwirkung vernachlässigbar wird. Wegen der Bandbreite (und letztlich also der Güte) des Resonators, ermöglichen es ESR-Spektrometer im Allgemeinen nicht, derart schnelle Prozesse zu erfassen, so daß man fast immer das separierte Radikalpaar beobachtet.

Die Spinpolarisation des separierten Radikalpaars ist allerdings von der Art der Separation abhängig. Im allgemeinen Fall muß wieder die stochastische Liouville-Gleichung gelöst werden, zumal die Austausch-Wechselwirkung vom Abstand der beiden Radikale abhängt, der für ein Ensemble von Radikalen eine zeitlich veränderliche Verteilung aufweist, die durch die Spezifika des Diffusionsprozesses bestimmt ist. Qualitative Aussagen können jedoch auch wieder mit relativ einfachen Überlegungen abgeleitet werden. Dabei stellt man sich die Frage, ob bestimmte Spektrallinien in Absorption (Vorzeichen wie für thermische Gleichgewichtspolarisation oder Emission (umgekehrtes Vorzeichen) erscheinen. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Zum einen kann das gesamte Spektrum eines Radikals in Emission oder in ungewöhnlich starker Absorption erscheinen. Das Verhältnis der Linienintensitäten im Multiplett (d.h. die Population der einzelnen Hyperfeinkomponenten) ist dabei aber normal. Zum anderen kann eben dieses Verhältnis ungewöhnlich sein, dann können manche Linien eines Multipletts in Absorption und andere in Emission erscheinen. Der zweite Effekt tritt häufiger auf, in vielen Fällen überlagern sich auch beide Effekte.

CIDEP mit der gleichen Phase aller Hyperfeinkomponenten wird vor allem durch den Triplettmechanismus (TM) verursacht. Die Ursache ist, daß der ISC-Prozeß die drei Unterzustände des T_1 -Zustands aus Symmetriegründen nicht gleichmäßig bevölkert (siehe Abb. 10-1). Aus Symmetriegründen wird z.B. der Zustand T_z (bezogen auf das molekulare Koordinatensystem) im ISC-Prozeß bevorzugt bevölkert.¹ Im Laborsystem entspricht das einer Populationsverteilung, in der unter den Eigenzuständen der T_{+1} -Zustand am stärksten und der T_{-1} -Zustand am schwächsten bevölkert ist. Damit sind im Mittel mehr Spins parallel zum Magnetfeld ausgerichtet als der thermischen Polarisation entsprechen würde.

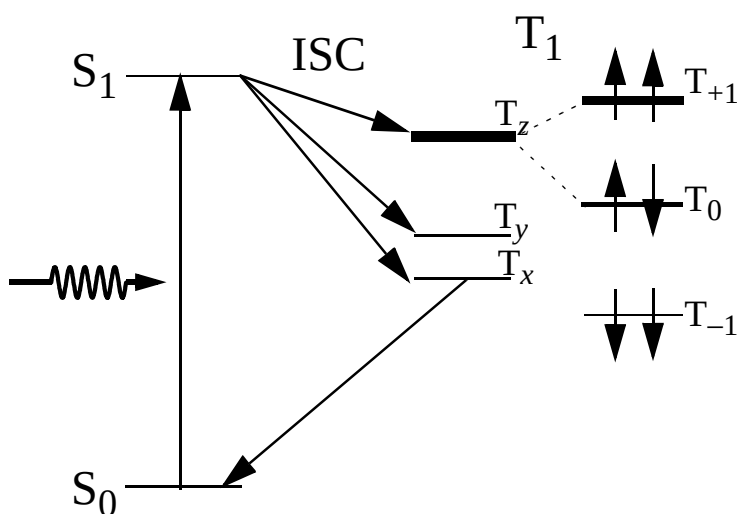


Abb. 10-1 CIDEP-Entstehung durch den Triplettmechanismus. Das Vorzeichen von D und E wurde im Vergleich zu Abb. 9-1 umgekehrt gewählt. Im statischen Magnetfeld sind die Eigenzustände des Triplets die Zustände T_{+1} , T_0 und T_{-1} , die ihrerseits Mischungen der Eigenzustände T_x , T_y und T_z im Nullfeld sind.

Diese Nettopolarisation überträgt sich beim spinerhaltenden Bindungsbruch auf die beiden Radikale, vorausgesetzt, daß die Reaktion schnell genug im Vergleich zur Spin-Gitter-Relaxation innerhalb des Triplets vor sich geht.² Das Vorzeichen der Nettopolarisation (Absorption oder Emission) wird dadurch bestimmt, mit welcher Wahrscheinlich-

1. Häufig hat sogar nur einer der drei Triplettzustände die geeignete Symmetrie für einen durch die Spin-Bahn-Kopplung vermittelten ISC-Prozeß.
2. Allerdings ist die Polarisation der Radikale auch dann noch doppelt so groß wie die Gleichgewichtspolarisation, wenn die Relaxation schnell gegenüber der Reaktion ist, siehe [10.9].

keit die Tripletteigenzustände T_{-1} , T_0 und T_{+1} bevölkert werden, was wiederum von den Orbitalen und der Elektronenverteilung im angeregten Singulettzustand und vom Feinaufspaltungstensor abhängt. Für die Bildung eines SCRP direkt aus dem S_1 -Zustand wird offensichtlich keinerlei CIDEP-Effekt durch den TM erzeugt. CIDEP-Effekte durch den TM verschwinden auch in der Hochfeldnäherung, d.h., wenn die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung sehr viel größer ist als die Feinaufspaltung. Die Ursache dafür ist, daß die Moleküle sich in Lösung schnell bewegen und daß die Korrelation zwischen Nullfeld- und Hochfeldeigenzuständen dadurch verlorengeht, sofern die Wechselwirkungen nicht mehr von gleicher Größenordnung sind. Außerdem erfordern große TM-Effekte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Rotationskorrelationszeit in gewissem Verhältnis zueinander stehen [10.9].

Der ISC-Prozeß wird nicht signifikant von den Kernspinzuständen beeinflusst, so daß der TM für alle Hyperfeinkomponenten zur gleichen Polarisierung führt. Es existiert aber ein zweiter Mechanismus, der sogenannte Radikalpaarmechanismus (RPM), bei dem das nicht der Fall ist. Dieser Mechanismus beruht darauf, daß die Zustände S , T_{-1} , T_0 und T_{+1} nicht unbedingt die Eigenzustände des Radikalpaars sind. Wenn nämlich die Energiedifferenz zwischen zweien dieser Zustände die gleiche Größenordnung hat wie Hyperfeinkopplungen oder die Differenz der Elektronen-Zeeman-Wechselwirkungen der beiden Radikale, so kommt es zu einer Mischung der beiden beteiligten Zustände. Für sehr kleine Abstände der Radikale (z.B. unmittelbar nach dem Bindungsbruch) sind die Zustände durch die große Austauschwechselwirkung gut separiert (siehe Abb.). Durch Diffusionsprozesse wird sich dann der Abstand vergrößern, wobei die Austauschwechselwirkung in guter Näherung exponentiell abfällt. Dadurch kann es in einem engen Abstandsbereich zu einer Niveauekreuzung zwischen dem S und dem T_{-1} -Zustand kommen,¹ insbesondere sind aber bei sehr großen Abständen der T_0 - und S -Zustand nahezu entartet. Im zeitlichen und Ensemblemittel wird ein diffundierendes Radikalpaar sich einen großen Teil seiner Lebensdauer bei solchen großen Abständen aufhalten.

Im Gegensatz zum TM-Mechanismus kann S - T_0 -Mischung keine Nettopolarisation des Radikalpaars erzeugen, da beide Zustände ja Überlagerungen gleicher Anteile von α -

1. Auf die dadurch entstehenden Effekte gehen wir in dieser Vorlesung nicht ein.

und β -Spins sind. Außerdem ändert sich bei großen Abständen durch die S- T_0 -Mischung zwar der Zustand des SCRP als Ganzes gesehen, zunächst aber nicht die Polarisation eines einzelnen Radikals (die beiden Radikale sind ja praktisch von einander isoliert). Erst wenn sich die Radikale infolge weiterer Diffusion wiederbegegnen, hebt die Austauschkopplung die S- T_0 -Mischung auf und dadurch kommt es zu einer Neuverteilung der Polarisation zwischen den beiden Radikalen.

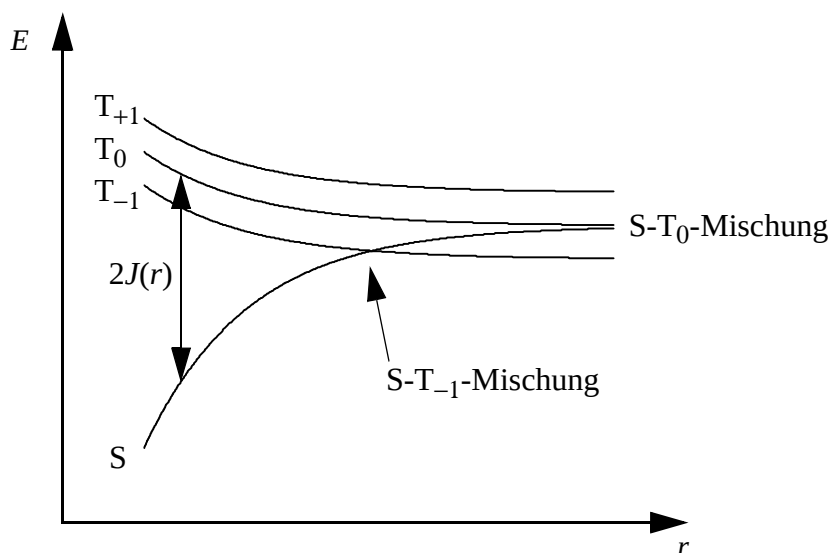


Abb. 10-2 Energien E der Zustände eines SCRP in Abhängigkeit vom Abstand r der beiden Radikale.

Für die Erscheinung der Spektren ist nun noch von Bedeutung, ob die S- T_0 -Mischung durch die unterschiedliche Elektron-Zeeman-Wechselwirkung (Δg) oder durch Hyperfeinkopplungen verursacht wird. Im ersten Fall gibt es wiederum keinen Unterschied im Verhalten der einzelnen Hyperfeinkomponenten des Multipletts. Das Spektrum eines der beiden Radikale wird vollständig in Emission erscheinen, dasjenige des anderen Radikals in Absorption. Dieser Effekt wird auch als Nettoeffekt bezeichnet.¹ Mischung durch Hyperfeinkopplungen erzeugt einen Multipletteffekt, bei dem die beiden Hälften des Spektrums *eines* Radikals unterschiedliche Phase aufweisen (E/A oder A/E-Muster, siehe Abb. 10-3). Falls das Multiplett eine Zentrallinie hat, so verschwindet diese völlig. In realen Systemen findet man häufig eine Überlagerung verschiedener Polarisations-

1. Im Unterschied zum Nettoeffekt durch TM wird aber auf das gesamte *Paar* bezogen keine Polarisation erzeugt. Im TM haben die Spektren *beider* Radikale die *gleiche* Phase (Absorption oder Emission).

mechanismen, wobei im X-Band von den beiden RPM-Beiträgen derjenige durch die Hyperfeinkopplungen denjenigen durch Δg zumeist dominiert. Schließlich ist noch zu beachten, daß CIDEP-Spektren im Allgemeinen ohne Feldmodulation aufgenommen werden, weil man die Bandbreite der Detektion bequemer durch Modulation der Lichtquelle begrenzen kann.

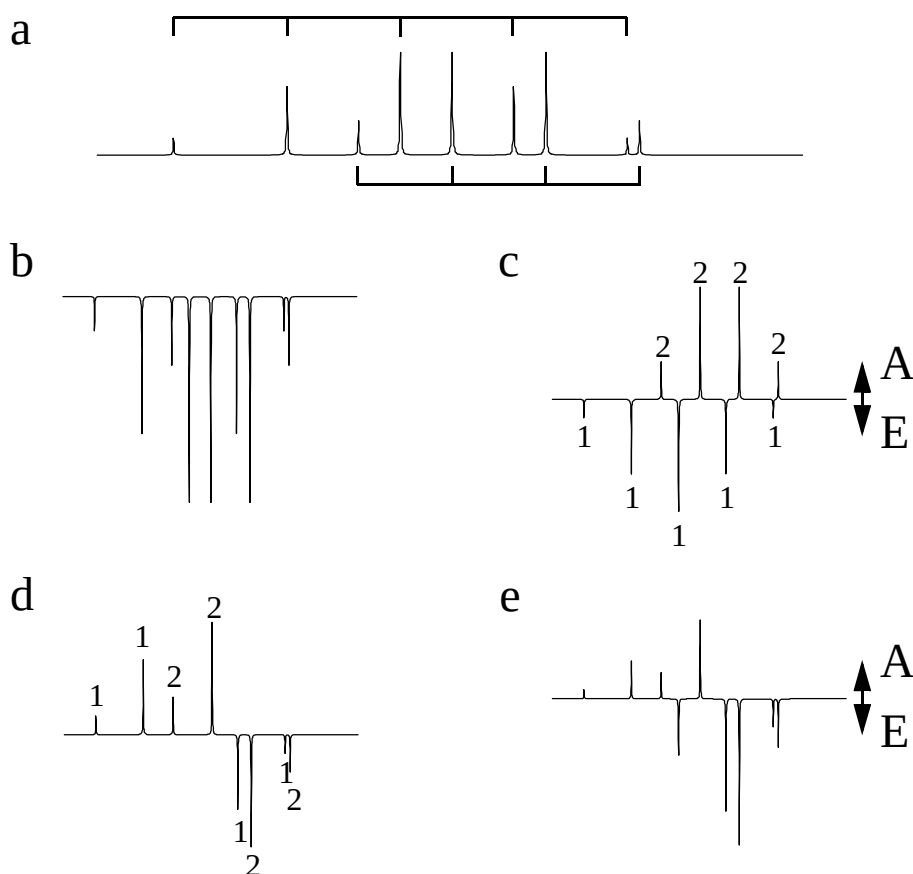


Abb. 10-3 Schematische CIDEP-Spektren für verschiedene Polarisationsmechanismen. a) Summe der Absorptionsspektren der beiden einzelnen Radikale (thermische Polarisierung). Die beiden Multipletts sind gekennzeichnet. b) Rein emissives Spektrum infolge einer TM-Polarisation. c) Spektrum mit Nettopolarisation der Einzelradikale durch RPM (Δg). d) Spektrum mit Multipllett-Polarisation (A/E-Muster für beide Radikale) durch RPM (Hyperfeinkopplungen). e) Nettospektrum für ein Zusammenspiel aller drei Polarisationsursachen.

10.2.2 CIDNP

Das Zusammenspiel von Reaktions-, Transport- und Spindynamik führt zu einer Nichtgleichgewichtspolarisation nicht nur für die Elektronenspins sondern auch für die Kernspins. Obwohl diese chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation (*engl.* chemically induced nuclear polarization, CIDNP) üblicherweise mittels NMR detektiert wird, soll sie hier kurz erwähnt werden. Der Effekt beruht wiederum auf der S-T₀-Mischung durch Δg und Hyperfeinkopplungen und auf dem Umstand, daß SCRP im Triplettzustand nicht rekombinieren können (siehe §10.1.2). Die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Konversion für ein bestimmtes Radikalpaar hängt von der Differenz der Resonanzfrequenzen der beiden Radikale ab. Für ein *einzelnes* Radikalpaar im Gegensatz zu einem Ensemble hat jedes Radikal auch nur einen ESR-Übergang, der einer Linie des Hyperfein-Multipletts entspricht. Welche Linie das ist, hängt von der Kernspinkonfiguration ab, d.h. davon, welche Kernspins sich im α - und welche im β -Zustand befinden. Eine gegebene Kernspinkonfiguration wird in der Zeit bis zur Wiederbegegnung der Radikale also zu einem bestimmten S:T₀-Verhältnis führen, für andere Kernspinkonfigurationen aber wird sich ein anderes Verhältnis ergeben. Damit haben aber verschiedene Kernspinkonfigurationen bei der Wiederbegegnung eine unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeit. Die Konfigurationen mit kleinerer Reaktionswahrscheinlichkeit haben eine größere Chance, dem Lösungsmittelkäfig zu entkommen und *escape*-Produkte zu bilden, die Kernspinkonfigurationen mit größerer Reaktionswahrscheinlichkeit reichern sich dagegen in den *cage*-Produkten an.

Entsprechend werden *escape*- und *cage*-Produkte eine Nichtgleichgewichtspolarisation der Kernspins mit entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen. Welches Vorzeichen welcher Art von Produkten zukommt, hängt vom Zustand ab, in dem das Radikalpaar geboren wird (Singulett oder Triplett), vom Vorzeichen der g -Wert-Differenz und vom Vorzeichen der Hyperfeinkopplung. Ähnlich wie bei CIDEP-Effekten durch den RPM gibt es Nettoeffekte und Multipletteffekte. Die Vorzeichenregeln für den Nettoeffekt können wie folgt einfach zusammengefaßt werden

$$s_n = \text{sgn}(\mu a_i \Delta g \epsilon \gamma_i) , \quad (10.1)$$

wobei der Faktor μ für als Triplett geborene SCRP positiv und für Singulett-Paare negativ ist, a_i die Hyperfeinkopplung des betrachteten Kernspins, $\Delta g = g_1 - g_2$ die Differenz der g -Werte der beiden Radikale¹. Der Parameter ε ist positiv für *cage products* und negativ für *escape products* und γ_i ist das magnetogyrisches Verhältnis des Kernspins (negativ für ^{15}N , positiv für alle anderen häufig untersuchten Kernspins). Ein positives Vorzeichen bedeutet Absorption, ein negatives Emission.

Die entsprechende Vorzeichenregel für den Multipletteffekt lautet

$$s_m = \text{sgn}(\mu a_i a_j J_{ij} \sigma_{ij} \varepsilon \gamma_i) , \quad (10.2)$$

wobei J_{ij} die isotrope Kopplung zwischen den beiden Kernspins ist und der Parameter σ_{ij} positiv ist, wenn beide Kerne zum gleichen Radikal im SCRP gehören, anderenfalls negativ. Ein positives Vorzeichen entspricht einem E/A-Muster und ein negatives einem A/E-Muster. Die beiden Regeln werden nach ihrem Entdecker als Kaptein-Regeln bezeichnet, ihre Herleitung ist in [10.10] beschrieben.²

10.3 ESR-Detektion über Reaktionsausbeuten

Wenn die Geschwindigkeit einer Reaktion vom Magnetfeld abhängt (siehe §10.1.2), so kann man prinzipiell das ESR-Spektrum der intermediären Radikale über die Reaktionsausbeute detektieren. Die Grundlage der Methode ist, daß man mit dem resonanten Wechselfeld Elektronenspinübergänge induziert, die dann ein Spinverbot für die Reaktion aufheben oder einführen. Entweder kann man dann direkt die Reaktionsgeschwindigkeit detektieren, z.B., wenn die Reaktion unter Abgabe eines Lichtquants verläuft (Chemolumineszenz) oder man verfolgt die Konzentration der intermediären Radikale oder der Reaktionsprodukte über ein geeignetes Meßverfahren (UV/VIS-Absorption, elektrische Leitfähigkeit für Radikationen u.a.). Solche Messungen werden unter dem Begriff RYDMR (*engl.* reaction yield detected magnetic resonance) zusammengefaßt.

-
1. Das Radikal, an das der betrachtete Kern gekoppelt ist, erhält die Nummer 1.
 2. Die in dieser Referenz noch nicht betrachtete Abhängigkeit vom magnetogyrischen Verhältnis des Beobachtungskerns kommt dadurch ins Spiel, daß γ_i die als Bezug (Absorption) verwendete Gleichgewichtspolarisation bestimmt.

Eine Klassifikation von Prozessen, auf die RYDMR angewandt werden kann und eine Beschreibung der grundlegenden Meßtechnik findet sich in [10.6].¹

10.4 Transiente ESR

Der Begriff transiente ESR-Spektroskopie umfaßt prinzipiell alle Messungen an kurzlebigen Spezies. In den meisten Fällen werden diese Spezies in photochemischen Prozessen erzeugt, wie in diesem Kapitel beschrieben, aber auch die sogenannte Puls-Radiolyse (Bestrahlung der Probe mit kurzen Pulsen hochenergetischer Strahlung) kommt in Betracht. Die bereits beschriebenen CIDEP-Effekte werden also durch transiente ESR-Spektroskopie in Lösung detektiert. Auf die Methodik der Messung (die die weiter unten beschriebenen transienten Nutationen in Betracht ziehen muß) können wir hier nicht näher eingehen, eine gute Beschreibung der Probleme und ihrer Lösung findet sich aber in [10.9].

Die transiente ESR-Spektroskopie läßt sich aber auch auf Festkörper anwenden, wobei man sich der von Torrey eingeführten Messung transienter Nutationen bedient. Bei dieser vor allem für Festkörper geeigneten Methode wird das elektromagnetische Wechselfeld entlang der x -Achse zum einem Zeitpunkt $t=0$ plötzlich eingeschaltet und die Evolution der Magnetisierung wird während der Einstrahlung beobachtet. Der Magnetisierungsvektor, der im Gleichgewicht in z -Richtung zeigt, wird beginnen um die x -Achse zu präzedieren (zu nutieren), so daß in y -Richtung ein oszillierendes Signal beobachtet wird. Infolge der Inhomogenität des Wechselfeldes, der Relaxation und vor allem der Verteilung der Resonanzoffsets in einer inhomogen verbreiterten Linie ist die Oszillation gedämpft. Man kann zeigen, daß der letzte dieser Effekte zu einem Zeitsignal führt, das durch eine Besselfunktion nullter Ordnung beschrieben werden kann [10.11].

Im Zusammenhang mit der Erzeugung transienter Radikale durch gepulste Lichteinstrahlung oder Puls-Radiolyse können transiente Nutationen auch bei kontinuierlicher Einstrahlung des Wechselfeldes beobachtet werden. Der Zeitnullpunkt ist dabei durch

1. Außer der Bildung von SCRP durch Bindungsbruch gibt eine Reihe von anderen photochemischen Reaktionen, für die ähnliche Überlegungen gelten, wie die in diesem Kapitel angestellten.

die Erzeugung des Radikalpaares gegeben. Diese Methode wurde durch Kim und Weissmann in die Photochemie eingeführt [10.12]. Wenn die Mikrowellenfeldstärke klein genug gewählt und das Signal zu einem hinreichend späten Zeitpunkt nach dem Licht- (oder Strahlungs-)Puls beobachtet wird, kann man das ESR-Spektrum der transienten Spezies durch Variation des äußeren Magnetfeldes wie in einem CW-ESR-Experiment messen. Man kann aber muß nicht auf die Feldmodulation verzichten [10.7].

Salikhov hat gezeigt, daß ein Radikalpaar nicht nur bezüglich seiner Polarisation sondern auch bezüglich von Kohärenzen in einem Nichtgleichgewichtszustand geboren wird [10.13]. Insbesondere kann während der Messung der transienten Nutation auch Nullquantenkohärenz der beiden Elektronenspins beobachtet werden [10.14]. Ferner kann man an transienten Radikalpaaren auch ein- und zweidimensionale Puls-ESR-Experimente durchführen. Auf diese neueren Entwicklungen können wir hier aber nicht eingehen.

Literatur:

- [10.1] M. Klessinger, J. Michl, *“Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle”*, VCH, Weinheim, 1989.
- [10.2] K.M. Salikhov, Yu.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, *“Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions”*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [10.3] L.T. Muus, P.W. Atkins, K.A. McLauchlan, J.B. Pedersen (Hrsg.), *“Chemically Induced Magnetic Polarization”*, D. Reidel, Dordrecht, 1977.
- [10.4] G.L. Closs, *Adv. Magn. Reson.* **7**, 157 (1974).
- [10.5] P.J. Hore in *“Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry.”*, (Hrsg. A.J. Hoff), Elsevier, Amsterdam, 1989, Kap. 12.
- [10.6] E.L. Frankevich, S.I. Kubarev, in *“Triplet State ODMR Spectroscopy. Techniques and Applications to Biophysical Systems”*, (Hrsg. R.H. Clarke), Wiley, New York, 1982, Kap. 5.
- [10.7] D. Stehlik, C.H. Bock, M.C. Thurnauer in *“Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry.”*, (Hrsg. A.J. Hoff), Elsevier, Amsterdam, 1989, Kap. 11.

Weiterführende Literatur:

- [10.8] J.H. Freed, J.B. Pedersen, *Adv. Magn. Reson.* **8**, 1 (1976).
- [10.9] K.A. McLauchlan in “*Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*” (Hrsg. L. Kevan, M.K. Bowman), Wiley, New York, 1990, Kap. 7.
- [10.10] R. Kaptein, *Chem. Commun.* **1973**, 732.
- [10.11] H.C. Torrey, *Phys. Rev.* **76**, 1059 (1949).
- [10.12] S.S. Kim, S.I. Weissmann, *J. Magn. Reson.* **24**, 167 (1976).
- [10.13] K.M. Salikhov, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 261 (1993).
- [10.14] K.M. Salikhov, C. Bock, D. Stehlik, *Appl. Magn. Reson.* **1**, 195 (1990).

11.1 Allgemeine Betrachtungen

11.1.1 Elektronische Zustände und Spin-Bahn-Kopplung

Das Interesse des Chemikers und häufig auch des Physikers an Nebengruppenmetallverbindungen ist in deren elektronischer Struktur begründet. Ihr chemisches Verhalten ist häufig durch das Auftreten in mehreren stabilen Oxidationsstufen, den leichten Wechsel zwischen diesen Oxidationsstufen und durch die Komplexbildung mit Elektronenpaardonatoren (Liganden) charakterisiert. Die Liganden beeinflussen dabei die Lage der Energieniveaus und dadurch die Lage der optischen Übergänge, aber auch den Gesamtspin und das Redoxverhalten. Umgekehrt wirken die Zentralionen eines Komplexes auf die elektronische Struktur der Liganden zurück, so daß Nebengruppenmetallionen(komplexe) häufig katalytisch wirken. Diesen Umstand macht sich auch die Natur in einer Reihe von Metalloenzymen zunutze.

Wenn wir in diesem Sinne von Nebengruppenmetallen sprechen, beziehen wir uns zumeist auf die *3d*-Elemente (*engl.* first row transition ions) und in etwas geringerem Maße auf *4d*- und *5d*-Elemente (*engl.* second and third row transition ions). Aber auch die seltenen Erden (Lanthaniden, *4f*-Elemente) und die Aktiniden (*5f*-Elemente) verhalten sich in mancher Hinsicht ähnlich. Für die ESR-Spektroskopie ist von Bedeutung, daß die *3d*-Elemente noch dem Regime moderater Spin-Bahn-Kopplung zuzurechnen sind, die schwereren Elemente jedoch schon dem Regime starker Spin-Bahn-Kopplung. Für den

ersten Fall ist die sogenannte *LS*-Kopplung (auch Russel-Saunders-Kopplung) noch eine gute Ausgangsnäherung für die Bestimmung des elektronischen Zustands. Dabei addiert man zunächst die Bahndrehmomente l_i aller Elektronen zum Gesamtmoment L und die Spins s_i aller Elektronen zum Gesamtspin S . Das Gesamtdrehmoment J ist dann die Summe von L und S . Voraussetzung für diese Näherung ist, daß die (abstoßende) Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen sehr viel größer ist als ihre elektromagnetische Wechselwirkung. Verschiedene Elektronenkonfigurationen sind möglich, sie werden durch Termsymbole ^{2S+1}L gekennzeichnet. Die einzelnen L sind dabei durch die gleichen Buchstaben kodiert, mit denen man die Orbitale klassifiziert, nur verwendet man für die Termsymbole Großbuchstaben S ($L=0$), P ($L=1$), D, F, G, H, I und K. In Abwesenheit äußerer Felder ist ein Term ^{2S+1}L entartet, und zwar $(2L+1)(2S+1)$ fach. Verschiedene Terme haben dagegen im Allgemeinen verschiedene Energien.

Zur Bestimmung des Grundzustands (in dem bei weitem die meisten ESR-Experimente durchgeführt werden) muß man nur die Außenelektronen (Valenzschale) berücksichtigen, da für abgeschlossene Schalen der gesamte Bahndrehimpuls und der Gesamtspin Null sind. Die Besetzung der zur Verfügung stehenden Orbitale mit den vorhandenen Valenzelektronen folgt dem Pauli-Prinzip und der Hund'schen Regel. Zunächst wird also unter energieglichen Orbitalen jedes nur einfach besetzt, so daß der Gesamtspin maximal ist. Unter den Termen mit gleichem Spin ist der Grundzustand derjenige mit dem größten L . Mit diesen Regeln kann man für viele Systeme den elektronischen Grundzustand und damit den Gesamtspin S einfach bestimmen (siehe Abb. 11-1). Eine Komplikation tritt aber dadurch auf, daß die Energien von im 4s-Orbital und in 3d-Orbitalen sich nicht deutlich unterscheiden, und die Reihenfolge der Besetzung dieser Orbitale deshalb für verschiedene Systeme unterschiedlich ist.¹ Grundzustandskonfigurationen freier Atome und Ionen schlägt man deshalb sicherheitshalber nach.

Wenn die *LS*-Kopplung exakt wäre, so würde man in einem ESR-Experiment reine Spinübergänge ($L=\text{const.}$) beobachten und der g -Wert wäre isotrop und gleich demjenigen des freien Elektrons. Behandelt man die Spin-Bahn-Kopplung als Störung, so wird dem Spin etwas Bahndrehmoment "beigemischt". Die Spin-Bahn-Kopplung hebt die

1. In der Mehrzahl der Fälle wird das 4s-Orbital zuerst doppelt besetzt.

Entartung von Termen mit gleichem L , S aber verschiedenem J auf.¹ Man bezeichnet die Terme deshalb mit dem Symbol $^{2S+1}L_J$. Für Systeme mit weniger als halb gefüllter d -Schale ist der energieniedrigste Zustand im Allgemeinen derjenige mit dem kleinsten J , für die mehr als halb gefüllte d -Schale ist es umgekehrt. Bei der Ableitung eines Spin-Hamiltonians wird der Energiebeitrag der Spin-Bahn-Kopplung in (mindestens) zwei Teile zerlegt. Ein Anteil verändert die Aufspaltung zwischen Zuständen (m_S, m_S+1) unabhängig von m_S und äußert sich in einer Abweichung des isotropen g -Wertes von g_e . Der zweite Anteil hängt von m_S^2 ab und ist daher nur für $S > 1/2$ von Bedeutung. Außerdem verschwindet der isotrope Mittelwert dieses Anteils im Spin-Hamiltonian. Zumeist ist die Isotropie des Raumes aber durch Kristall- oder Ligandenfelder gebrochen (siehe §11.1.2) und der zweite Anteil führt zu einer rein anisotropen Feinaufspaltung (bzw. Nullfeldaufspaltung), wie sie in §2.3.3 diskutiert wurde.

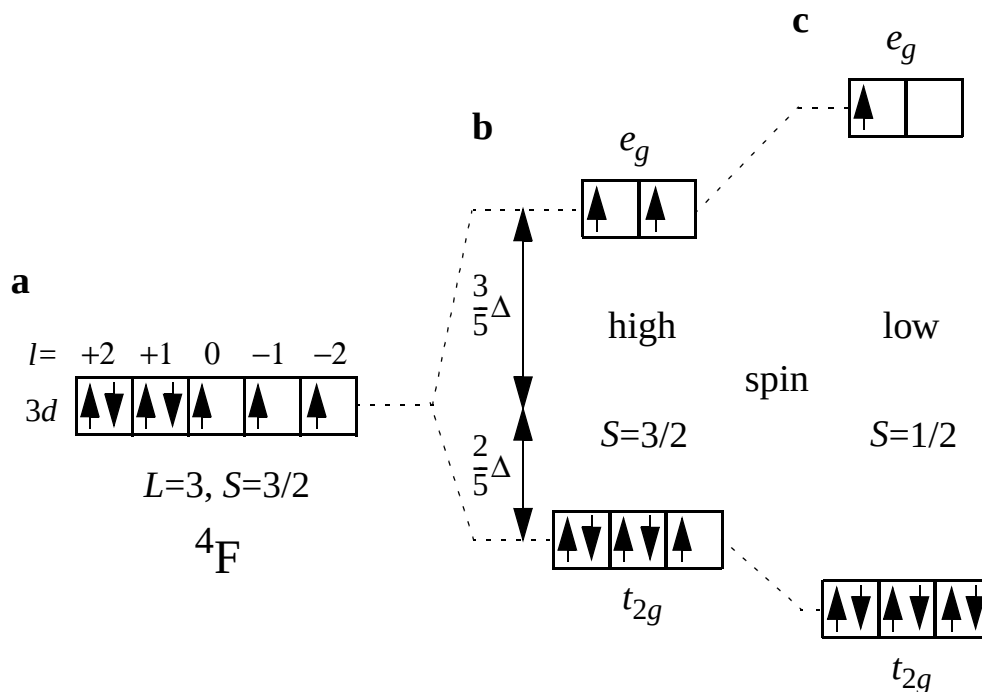


Abb. 11-1 Termschema für Co^{2+} ($3d^7$). a) Der Grundzustand des freien Ions ist ein $4F$ -Term. b) Ein schwaches oktaedrisches Ligandenfeld führt zum *high-spin*-Komplex mit $S=3/2$. c) Ein starkes oktaedrisches Ligandenfeld führt zum *low-spin*-Komplex mit $S=1/2$.

1. J kann die Werte $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ annehmen.

Im Fall schwerer Elemente ist die elektromagnetische Wechselwirkung der Drehmomente von der gleichen Größenordnung oder sogar größer als die Coulomb-Wechselwirkung. Die Spin-Bahn-Kopplung kann dann nicht mehr als Störung in einem LS -Kopplungsansatz betrachtet werden. Umgekehrt kann man aber die Coulomb-Wechselwirkung als Störung auffassen, falls diese die sehr viel kleinere Wechselwirkung ist. In diesem Extremfall, den man auch als jj -Kopplung bezeichnet, addiert man Bahn- (l) und Spinkomponente (s) zunächst für die einzelnen Elektronen zu einem Drehimpuls j . Der Drehimpuls J des Gesamtsystems ist die Summe aller j . In diesem Fall ist es offensichtlich unsinnig von Spinübergängen zu sprechen, weil die Zustände nicht durch Magnetquantenzahlen des Spins charakterisiert werden können. Dennoch tritt aber Paramagnetismus auf und man findet eine Aufspaltung von Zuständen im Magnetfeld, die die gleiche Größenordnung wie die Aufspaltung von Spinzuständen hat. Übergänge zwischen diesen Zuständen können ebenfalls durch ein elektromagnetisches Wechselfeld induziert werden und der Hamiltonian ist prinzipiell von der gleichen Form wie in Gl. (2.18) angegebene Abragam-Pryce-Spin-Hamiltonian. Man kann ein Paar von Zuständen in einem solchen jj -gekoppelten System deshalb als einen fiktiven (*engl.* fictitious) Spin auffassen, für den alle bisher über die ESR angestellten Überlegungen analog gelten. Da es sich aber nicht tatsächlich um einen Spin handelt, spricht man in diesem Fall ungern von Elektronenspinresonanz. Das ist der eigentliche Grund dafür, daß man besonders im englischen Sprachraum den Begriff EPR (*electron paramagnetic resonance*) vorzieht.

In vielen Nebengruppenmetallsystemen ist weder der Grenzfall der LS -Kopplung noch derjenige der jj -Kopplung eine gute Näherung. Außerdem werden die ESR-Parameter (g -Tensor, Feinaufspaltungstensor für $S > 1/2$, Hyperfeinkopplung zum Spin des Nebengruppenmetallkerns) ohnehin nicht aus der Näherung sondern nur durch eine Störungsrechnung erhalten. Allerdings läßt sich das Problem auf zwei Parameter reduzieren, die für die freien Nebengruppenmetallionen tabelliert sind [11.5]. Diese Parameter werden als die Racah-Parameter B und C bezeichnet.

11.1.2 Ionen im Kristall- oder Ligandenfeld

Die $(2L+1)(2S+1)$ -fache Entartung eines Terms wird in einem äußeren elektrischen Feld teilweise aufgehoben, weil die einzelnen Orbitale (bis auf s -Orbitale) nicht kugel-

symmetrisch sind und das elektrische Feld gewisse Raumrichtungen auszeichnet. Ein solches "äußeres" elektrisches Feld wird auch von den Nachbarionen in einem Kristall oder von geladenen Liganden erzeugt. Eine Aufhebung der Entartung kann auch in einem Komplex zustande kommen, in dem alle Liganden elektrisch neutral sind, weil die Elektronen der Liganden sich ja teilweise in den Orbitalen des Zentralions aufhalten. Diese Aufhebung der Entartung führt zu einer teilweisen Entkopplung von Spin- und Bahndrehimpuls, so daß die Racah-Parameter kleiner sind als für freie Ionen. Für typische Fälle sind sie ebenfalls tabelliert [11.2,11.5,11.6].

Die Aufspaltung der Niveaus im Ligandenfeld beeinflusst die optischen und die ESR-Spektren jedoch in einer noch viel dramatischeren Weise, insbesondere dann, wenn die Energiedifferenz größer ist als die Paarungsenergie der Elektronen. In diesem Fall werden die energieniedrigeren Orbitale unter Spinpaarung doppelt besetzt, so daß der Gesamtspin kleiner ist als für ein freies Ion (siehe Abb. 11-1c). Solche Komplexe nennt man *low-spin*-Komplexe. Ist die Aufspaltung zu klein, so ist auch für den Komplex der Gesamtspin durch die Hund'sche Regel bestimmt und damit maximal, man spricht dann von *high-spin*-Komplexen (siehe Abb. 11-1b). Außerdem beeinflusst die Symmetrie der Ligandenanordnung die Anisotropie des g -Werts und gegebenenfalls der Feinaufspaltung und Hyperfeinaufspaltung. Aus diesem Grund kann man aus ESR-Spektren häufig auf die Koordinationszahl und Anordnung der Liganden bzw. Nachbarionen schließen. Einige Beispiele werden in §11.2 diskutiert.

Im einfachsten Fall kann der Einfluß der Umgebung eines Nebengruppenmetallions rein elektrostatisch behandelt werden. Man betrachtet die Liganden als Punktladungen, die ein Kristallfeld aufbauen, in dem sich die Elektronen des Nebengruppenmetallions bewegen. Diese sogenannte Kristallfeldtheorie (*engl.* crystal field theory, CFT) wurde bereits 1932 von van Vleck entwickelt und war erfolgreich in der Erklärung der paramagnetischen Suszeptibilität der Aquokomplexe von Nebengruppenmetallionen. Da sie jedoch keine kovalenten Wechselwirkungen beschreibt, müssen empirische Korrekturen der Racah-Parameter eingeführt werden. Werden kovalente Wechselwirkungen dagegen explizit berücksichtigt, so spricht man von Ligandenfeldtheorie (LFT) oder MO-Theorie der Komplexe. In diesem Fall werden Molekülorbitale für den Komplex als Linearko-

mbinationen von Atomorbitalen der Liganden und des Zentralions berechnet. Ein Überblick über verschiedene Ansätze findet sich in Pilbrows Buch [11.1].

11.1.3 Kramers- und Nicht-Kramers-Systeme

Im vorigen Abschnitt hatten wir bemerkt, daß ein äußeres elektrisches Feld die Entartung von Zuständen innerhalb des Grundterms teilweise aufhebt. Untersucht man diese Frage genauer, so findet man, daß für Systeme mit halbzahligem Spin S eine zweifache Entartung aller Zustände bestehen bleibt. Diese Entartung kann nur durch ein Magnetfeld aufgehoben werden. Der Umstand kann auf ein allgemeines Theorem von Kramer zurückgeführt werden, das wiederum auf der Zeitumkehrsymmetrie des Hamiltonians beruht. Ein Paar solcher in Abwesenheit eines Magnetfeldes entarteter Zustände nennt man deshalb ein Kramers-Dublett. In erster Ordnung trägt die Feinaufspaltung nicht zur Übergangsfrequenz eines Kramers-Dubletts bei, so daß entsprechende Übergänge auch bei großer Feinaufspaltung nur moderat verbreitert sind. Die ESR-Spektroskopie von Nebengruppenmetallionen ist weitgehend eine Spektroskopie von Kramers-Dubletts. Die Mehrzahl der Messungen wird dabei an Systemen mit $S=1/2$ durchgeführt, für die die Feinaufspaltung gar keine Rolle spielt. Kramers-Systeme weisen eine ungerade Anzahl von Außenelektronen auf.

Nicht-Kramers-Systeme mit $S>0$ weisen jedoch auch Paramagnetismus auf und prinzipiell können ESR-Übergänge in ihnen induziert und beobachtet werden. Wegen der schlechten Nachweisbarkeit übermäßig breiter Linien beschränken sich solche Untersuchungen aber in der Regel auf Ionen in Umgebungen hoher Symmetrie, in denen die Feinaufspaltung sehr klein ist oder sogar verschwindet. Alternativ kann man Nicht-Kramers-Systeme im Nullfeld oder bei sehr kleinen Feldern untersuchen, so daß die Feinaufspaltung die Quantisierungsrichtung bestimmt. Im Rahmen dieser Vorlesung werden wir nicht weiter auf Nicht-Kramers-Systeme eingehen.

11.1.4 Jahn-Teller-Effekt

Zur Berechnung des elektronischen Zustands eines Moleküls, Komplexes oder auch eines kristallinen Festkörpers bedient man sich im Allgemeinen der Born-Oppenheimer-Näherung, d.h., man nimmt an, daß die Bewegung der Elektronen sehr viel schneller ist

als die der Kerne, so daß sich erstere augenblicklich einer neuen Kernkonfiguration anzupassen vermögen. Setzt man zusätzlich voraus, daß ein System eine höchstmögliche Symmetrie zu wahren versucht¹, so findet man in einigen Fällen Orbitalentartungen, die aus eben dieser Symmetrie resultieren. Das Jahn-Teller-Theorem sagt nun aus, daß solche Zustände mit entarteten Orbitalen in nichtlinearen Systemen niemals die energieniedrigsten Zustände sind. Durch einen Symmetriebruch kann die Entartung nämlich aufgehoben werden, wobei mindestens ein energieniedrigeres Orbital entstehen muß. Deshalb ist im Allgemeinen die Kramers-Entartung für halbzahlige Spins die einzige Entartung, die im Grundzustand bestehen bleibt.

Den vom Jahn-Teller-Theorem geforderten Symmetriebruch nennt man Jahn-Teller-Effekt. Er kann entweder statischer oder dynamischer Natur sein. Im ersten Fall ist das Kerngerüst ständig in *einer* asymmetrischen Konfiguration. In zweiten, häufigeren Fall existieren mehrere äquivalente asymmetrische Konfigurationen, deren Überlagerung der ursprünglichen hohen Symmetrie entspricht. Das System springt dann zwischen diesen Konfigurationen hin und her. Eine solche Dynamik kann ebenfalls mit ESR-Methoden untersucht werden. Dem Jahn-Teller-Effekt verwandt sind Peierls-Verzerrungen in Festkörpern und ausgedehnten Systemen gekoppelter Spins.

11.2 Wichtige Systeme

11.2.1 $\text{Ti}^{3+} (d^1)$

Im Fall von d^1 -Systemen ist der Spin grundsätzlich $S=1/2$, d.h., es gibt keine Unterscheidung in *high-spin*- und *low-spin*-Komplexe. Der Symbol des Grundzustandsterms ist ein ^2D . Innerhalb dieses Terms ist der $^2D_{3/2}$ -Zustand energieniedriger als der $^2D_{5/2}$ -Zustand. Titan hat zwei Isotope mit einem von Null verschiedenen Kernspin, nämlich ^{47}Ti (7,5% natürliche Häufigkeit, $I=5/2$) und ^{49}Ti (5,4% natürliche Häufigkeit, $I=7/2$). Das ESR-Spektrum ist also von dem Anteil dominiert, der keine Hyperfeinkopplung zum Zentralion zeigt (87,1%), bei ausreichender Auflösung und Empfindlichkeit

1. Diese intuitive Annahme führt bei sehr vielen physikalischen Problemen zum richtigen Ergebnis.

erwartet man jedoch zusätzlich charakteristische Aufspaltungsmuster. Die entsprechenden Linien bezeichnet man als Satelliten.

Das typische Koordinationsverhalten von Ti^{3+} ist sechsfache Koordination in oktaedrischer Geometrie. Diese Symmetrie kann durch Auseinanderziehen oder Stauchen des Oktaeders in einer Richtung erniedrigt sein, man spricht dann von tetragonaler Verzerrung. Dadurch spaltet der t_{2g} -Zustand erneut auf, so daß der energieniedrigste Zustand nicht mehr entartet ist (siehe Abb. 11-2). In diesem Fall weisen sowohl der g - als auch der A -Tensor axiale Symmetrie auf. Wenn die Verzerrung klein ist, ist zudem die g -Anisotropie sehr klein. Für eine Sauerstoffkoordination in Gläsern findet man dann $g \approx 1,98$. Komplexe mit verschiedenen Liganden können auch eine noch niedrigere (orthorhombische) Symmetrie aufweisen.

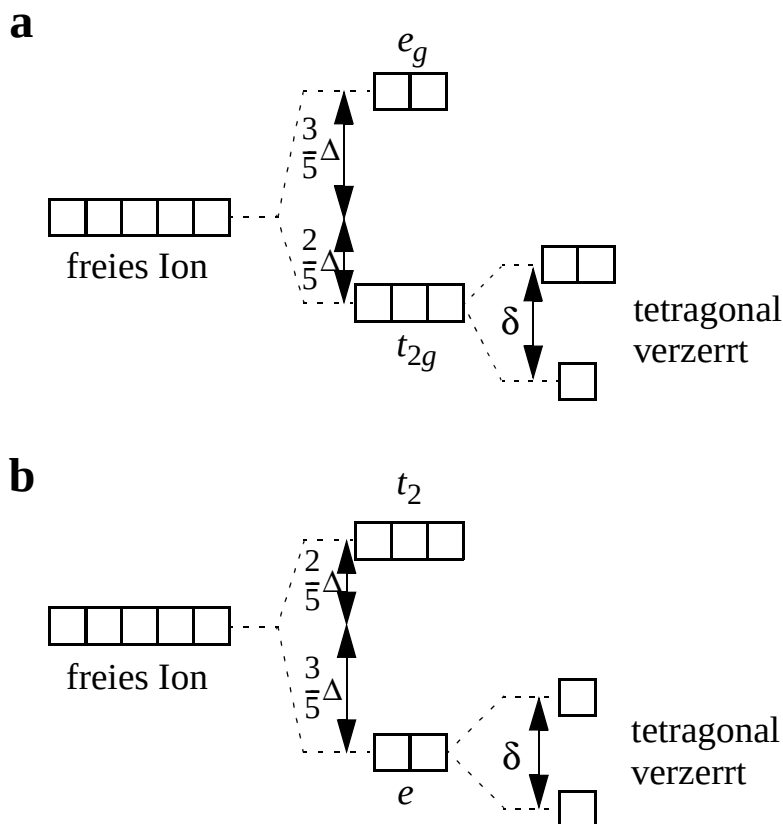


Abb. 11-2 Effekt einer tetragonalen Verzerrung auf die Energien der Orbitale. a) Oktaedrisches Ligandenfeld. b) Tetraedrisches Ligandenfeld.

11.2.2 VO^{2+} , V^{4+} (d^1)

Die elektronische Struktur von V(IV)-Spezies entspricht derjenigen von Ti^{3+} (§11.2.1). Aus chemischer Hinsicht ist jedoch zu bemerken, daß Vanadium zumeist als Oxovanadium(IV)-Kation vorliegt. Typische g -Werte für diese Spezies sind $g_{||} \approx 1,94$ und $g_{\perp} \approx 1,98 - 1,99$. Nahezu das gesamte Vanadium liegt als ^{51}V (99.75% natürliche Häufigkeit, $I=7/2$) vor. Wegen der kleinen g -Anisotropie sind die Hyperfeinkopplungsmuster im Allgemeinen sehr gut aufgelöst, so daß ESR-Spektren von VO^{2+} ein sehr charakteristisches Aussehen haben.

11.2.3 Cr^{3+} (d^3)

Für d^3 -Systeme ist der Grundterm ^4F und der Spin $S=3/2$. Einen Unterschied zwischen *low-spin* und *high-spin*-Komplexen gibt es im oktaedrischen Ligandenfeld nicht, da drei t_{2g} -Orbitale zur Verfügung stehen, die nach dem Pauli-Prinzip ohne Spinpaarung besetzt werden. Typische g -Werte liegen in der Nähe von $g \approx 1,98$. Für Cr^{3+} kann man ähnlich wie für Ti^{3+} Hyperfeinsatelliten beobachten, sie stammen vom Isotop ^{53}Cr (natürliche Häufigkeit 9.5%, $I=3/2$).

11.2.4 Fe^{3+} (d^5)

Der Grundterm von d^5 -Systemen ist ein ^6S -Term, *high-spin*-Komplexe weisen $S=5/2$ und *low-spin*-Komplexe $S=1/2$ auf. Gelegentlich treten für Fe^{3+} auch “*intermediate-spin*”-Komplexe mit $S=3/2$ auf. Das einzige Eisenisotop mit einem Kernspin ist recht selten (^{57}Fe , 2.15% natürliche Häufigkeit, $S=1/2$), in Einkristallen können aber die Satellitenlinien durchaus beobachtet werden. Im *high-spin*-Fall mit kubischer Symmetrie ist der g -Wert isotrop und nur wenig von demjenigen des freien Elektrons verschieden $g \approx 2$. Der aus Anwendungssicht interessanteste Fall sind jedoch Fe^{3+} -Metalloproteine, in denen die Feinaufspaltung bei X-Band-Frequenzen wesentlich größer ist als die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung. Man beobachtet dann nur Übergänge innerhalb der Kramers-Dubletts, aber nicht solche, zwischen Zuständen, die zu verschiedenen Dubletts

gehören. Die einzelnen Übergänge verhalten sich deshalb wie effektive Spins $S'=1/2$. Die g -Anisotropie ist dabei häufig sehr groß, zum Beispiel findet man in Häm-Proteinen $g_{||} \approx 2$ und $g_{\perp} \approx 6$. Ein zweiter charakteristischer Fall ist eine relativ scharfe Resonanz bei $g \approx 4,3$, die man häufig in Nicht-Häm-Proteinen findet. Auch *low-spin*-Situationen kommen in Fe^{3+} -Proteinen vor, der g -Tensor ist dann deutlich nichtaxial mit typischen Hauptwerten $g_x \approx 1,25 - 1,93$, $g_y \approx 2,2 - 2,5$ und $g_z \approx 2,41 - 3,15$.

11.2.5 $\text{Mn}^{2+} (d^5)$

Obwohl Mn^{2+} die gleiche Anzahl von d -Elektronen aufweist wie Fe^{3+} , sind die Unterschiede in den ESR-Eigenschaften beträchtlich. Zunächst einmal ist nur die *high-spin*-Situation ist für Mn^{2+} von Bedeutung und typische Feinaufspaltungen (wenige GHz) sind deutlich geringer als für Fe^{3+} , so daß man auch Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Kramers-Dubletts beobachten kann. Außerdem gibt es nur ein stabiles Isotop (^{55}Mn), das einen Kernspin von $5/2$ aufweist. Sowohl der g -Tensor als auch der Hyperfeintensor sind nahezu isotrop, was dazu führt, daß die $m_S = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ -Übergänge auch in ungeordneten Systemen Anlaß zu relativ schmalen Linien geben. Die charakteristische Hyperfeinstruktur ist deshalb oft sehr gut erkennbar (sechs nahezu äquidistante Linien nahezu gleicher Intensität). In vielen biologischen Proben, Mineralien und Gläsern ist Mn^{2+} als Verunreinigung enthalten. Außerdem kann Mn^{2+} häufig für Mg^{2+} substituiert werden.

11.2.6 $\text{Co}^{2+} (d^7)$

Der Grundterm für Co^{2+} ist ^4F (siehe Abb. 11-1) mit $S=3/2$. Es treten sowohl *high-spin*-Komplexe als auch *low-spin*-Komplexe ($S=1/2$) auf und die Ligandenfelder können oktaedrisch oder tetraedrisch sein- in beiden Fällen sind tetragonale oder trigonale Verzerrungen (siehe Abb. 11-2) die Regel und nicht die Ausnahme. Wie im bei Fe^{3+} ist die Feinaufspaltung so groß, daß im *high-spin*-Fall zumindest im X-Band nur Übergänge innerhalb eines Kramers-Dubletts beobachtet werden können ($S'=1/2$). Wie Mn hat auch Co nur ein stabiles Isotop, hier allerdings mit $I=7/2$, so daß typische Aufspaltungsmuster

aus acht Linien bestehen. Von VO^{2+} , das ebenfalls acht Linien aufweist unterscheiden sich die Spektren deutlich durch den g -Wert und dessen Anisotropie. Selbst in strikt oktaedrischer Symmetrie weicht der g -Wert in *high-spin*-Komplexen stark von demjenigen des freien Elektrons ab ($g \approx 4,3$). Schon kleine tetragonale Verzerrungen bewirken große g -Anisotropien und die g -Werte liegen im Bereich von 1,5 bis 7. In vielen Fällen ist aber der isotrope g -Wert immer noch nahe bei 4,3. In tetraedrischer Umgebung sind sowohl die g -Anisotropien als auch die Abweichung des isotropen g -Werts von g_e kleiner. Ein typischer Co^{2+} -low-spin-Komplex ist das Kobaltphthalocyanin mit g -Werten $g_z \approx 1,92$, $g_y \approx 2,88$ und $g_x \approx 2,92$. *Low-spin-Co*²⁺ ist in Vitamin B12 anzutreffen, *high-spin-Co*²⁺ kann durch Substitution anderer Metalle in einige Metalloproteine eingebracht werden.

11.2.7 $\text{Ni}^{3+} (d^7)$

Ni^{3+} ist in vieler Hinsicht Co^{2+} ähnlich, hat aber nur ein seltenes Isotop mit einem Kernspin (^{61}Ni , 1,13% natürliche Häufigkeit, $I=3/2$). Auch hier kommen *high*- und *low-spin*-Komplexe vor und die g -Wert-Bereiche entsprechen etwa denen von Co^{2+} . In der Natur ist *low-spin-Ni*³⁺ in Hydrogenasen anzutreffen.

11.2.8 $\text{Cu}^{2+} (d^9)$

Der Grundterm für Cu^{2+} ist ein ²D-Term mit $S=1/2$. Beide stabile Isotope von Kupfer (^{63}Cu , 69,2% natürliche Häufigkeit und ^{65}Cu , 30,8% natürliche Häufigkeit) haben einen Kernspin $I=3/2$ und ein sehr ähnliches magnetogyrisches Verhältnis (etwa 6,5% Unterschied). Die zu den beiden Hyperfeinkopplungsmuster verschmelzen daher oft miteinander und die Auflösung kann verbessert werden, indem man mit isotonenangereicherten Proben arbeitet. Cu^{2+} ist am häufigsten verzerrt oktaedrisch koordiniert (tetragonal Symmetrie), der g - und A -Tensor sind dann axialsymmetrisch. Der typische Bereich für die Hauptwerte des g -Tensors ist 2-2,2. Auch niedrigere Symmetrie (orthorhombisch) kommt vor. Prinzipiell kann Cu^{2+} aber auch tetraedrisch koordiniert sein, die prominentesten Beispiele für diesen Fall sind blaue Kupferproteine wie Azurin. Der g -Wert-

Bereich ist sehr ähnlich (2-2.3), man findet aber $g_{||} > g_{\perp}$, während in verzerrt oktaedrischer Umgebung in der Regel die gegenteilige Relation beobachtet wird.

Literatur:

- [11.1] J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon, Oxford, 1990.
- [11.2] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publ. 1970.
- [11.3] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [11.4] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992.

Weiterführende Literatur:

- [11.5] J.S. Griffith, *Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
- [11.6] M. Gerloch, *Magnetism and ligand field analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.

12.1 Interpretation von Hyperfein-Kopplungen

Die Hauptinformationsquelle in ESR-Spektren organischer Radikale sowohl in Lösung als auch im Festkörper sind die Hyperfeinkopplungen und unter diesen diejenigen der Protonen. Die Interpretation ist für Lösungsspektren besonders einfach, weil in diesem Fall anisotrope Beiträge ausgemittelt werden. Die Hyperfeinkopplung kann dann vollständig auf die Fermi-Kontaktwechselwirkung und damit auf die Spindichte im s-Orbital des entsprechenden Atoms zurückgeführt werden. Kennt man den vollständigen Satz von Hyperfeinkopplungen, so kennt man also gleichzeitig die Koeffizienten der s-Orbitale in einem LCAO-Ansatz ¹ für das Molekülorbital, (MO) in dem sich das ungepaarte Elektron befindet. Wie wir im Kapitel 1 bereits gesehen haben, handelt es sich dabei für Radikalkationen um das höchste besetzte MO (HOMO) des Moleküls, von dem sich das Ion durch Elektronenverlust ableitet und bei Radikalanionen um das niedrigste unbesetzte MO (LUMO). Diese beiden Orbitale sind von Interesse, wenn man die Reaktivität organischer Verbindungen verstehen will (Elektronentheorie organischer Reaktionen).

Um aus der Hyperfeinkopplung die Spindichte berechnen zu können, muß man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort, $\Psi^2(0)$, für das jeweilige s-

1. LCAO linear combination of atomic orbitals (Linearkombination von Atomorbitalen).

Orbital kennen. Diese Werte können mit einem Hartree-Fock-Ansatz oder verfeinerten quantenmechanischen Methoden berechnet werden. Allgemein nimmt die Präzision solcher Rechnungen mit steigender Ordnungszahl ab. Eine Tabelle der $\Psi^2(0)$ und nähere Erläuterungen findet man z.B. in [12.3]. Für die Anwendung bequemer ist es, die Hyperfeinkopplungen a_0 für eine hypothetische Spindichte von 1 zu tabellieren, eine recht vollständige Tabelle dieser Art findet sich in [12.1]. Für die gebräuchlichsten Isotope sind die Werte in Tab. 12-1 zusammengefaßt. Allgemein nimmt $\Psi^2(0)$ innerhalb einer Periode mit der Ordnungszahl stark zu, innerhalb einer Gruppe aber nur schwach. Als eine grobe(!) Faustregel kann man sich merken, daß große Elektronegativitäten bei gegebener Spindichte großen isotropen Hyperfeinkopplungen entsprechen.

Tab. 12-1 ESR-Eigenschaften einiger wichtiger Kernspins.

Isotop	natürliche Häufigkeit (%)	Spin	g_n	ν_I / MHz (3500 G)	a_0 / MHz	b_0 / MHz
^1H	99.9850	1/2	5.585695	14.90218	1419.18	-
^2D	0.0148	1	0.8574388	2.287575	217.85	-
^{13}C	1.11	1/2	1.40483	3.74795	3773.6	107.30
^{14}N	99.63	1	0.4037637	1.077201	1809.4	55.47
^{15}N	0.366	1/2	-0.5663826	1.511052	-2538.2	-77.81
^{17}O	0.038	5/2	-0.757522	2.02099	5258.4	-168.25
^{19}F	100	1/2	5.257771	14.02721	52822.8	1758.4
^{35}Cl	75.77	3/2	0.5479198	1.461795	5717.9	175.45
^{37}Cl	24.23	3/2	0.4560854	1.216790	4759.4	146.04

Wie man aus diesen Werten erwartet, beträgt die Hyperfeinkopplung für ein Wasserstoffatom 1420 MHz. Übliche isotrope Protonenhyperfeinkopplungen in organischen Radikalen liegen zwischen einigen hundert Kilohertz und 60 MHz. Sie entsprechen also recht kleinen Spindichten. Das ist auch nicht weiter verwunderlich, denn den Hauptteil der Spindichte erwartet man in MOs, zu denen vor allem die AOs von Kohlenstoff,

Sauerstoff und Stickstoff beitragen. Außer im letzten Fall ist dann ein direkter Rückschluß auf die Spindichten aus ESR-Daten schwierig, sofern man nicht die Hyperfeinkopplungen von ^{13}C und ^{17}O aus Satellitenlinien oder durch Isotopensubstitution ermitteln kann. Eine weitere Komplikation ergibt sich daraus, daß große Anteile der Spindichte p -Orbitalen zuzuordnen ist. Diese Spindichte trägt nicht zu isotropen Hyperfeinkopplungen bei. Es scheint daher zunächst, als könne man aus Lösungs-ESR-Spektren nur ein sehr unvollständiges Bild über MOs erhalten.

Unser bisheriges Bild von der Verteilung der Elektronen in den MO's läßt jedoch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen im Molekül außer Acht. Bei einer genaueren Untersuchung stellt sich heraus, daß z.B. die Elektronen in einem sp^2 -Hybridorbital, das der C-H-Bindung zuzuordnen ist, davon beeinflusst werden, ob sich ein ungepaartes Elektron im p_z -Orbital des gleichen Kohlenstoffatoms aufhält. Als einfache Faustregel kann man sich merken, daß die beiden dem Kohlenstoff zuzuordnenden Elektronen gemäß der Hund'schen Regel bevorzugt parallele Spins aufweisen. Entsprechend muß das zweite Elektron des Bindungselektronenpaars, nämlich das dem Wasserstoff zuzuordnende Elektron, bevorzugt antiparallel zum ungepaarten Elektron im p_z -Orbital des Kohlenstoffs ausgerichtet sein.¹ Das entspricht aber einer gewissen *negativen* Spindichte am Proton, falls es eine positive Spindichte im p_z -Orbital gibt. Tatsächlich kann man zeigen, daß die Spindichte am Proton derjenigen im p_z -Orbital des beachteten Kohlenstoffs sogar proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor Q negativ ist. Man nennt diesen Mechanismus des Spindichteübertrags auch Spinpolarisation.

Spindichten ρ_k in Kohlenstoff- p_z -Orbitalen lassen sich für sogenannte π -Radikale oft mit zufriedenstellender Genauigkeit aus Hückel-MO-Modellen ableiten (siehe §12.3.1). Die Hyperfeinkopplungen am benachbarten Proton sind dann durch

$$a_k = Q\rho_k \quad (12.1)$$

1. Diese Erläuterung sieht über einige Eigenschaften quantenmechanischer Objekte hinweg. Das Ergebnis läßt sich aber durch eine exakte Rechnung rechtfertigen.

gegeben, wobei Q nach theoretischen Abschätzungen zwischen 50 und 90 MHz liegt. Für Zuordnungen bzw. Konsistenztests ist es häufig nicht nötig, Q im Voraus zu kennen. Man kann diesen Parameter stattdessen als eine anzupassende Unbekannte betrachten. Gelingt die Zuordnung und ist Q im erwarteten Bereich, so ist das Strukturmodell im Einklang mit den ESR-Ergebnissen.

Der Nachweis, daß Spindichten tatsächlich *negativ* sein können, gelingt entweder mit einem TRIPLE-Experiment oder durch Beobachtung von Zweitordnungseffekten (paramagnetischen Linienverschiebungen) in NMR-Spektren. Man kann sogar zeigen, daß auch in Kohlenstofforbitalen selbst eine negative Spindichte auftreten kann (dann ist natürlich die Spindichte am benachbarten Proton positiv). Wiederum genügt für eine theoretische Erklärung nicht ein einfacher LCAO-Ansatz, sondern es müssen Wechselwirkungen und Korrelationen der Elektronen berücksichtigt werden. Die originale Theorie dieser Phänomene geht auf McLachlan zurück [12.4]. Inzwischen können derartige quantenchemische Rechnungen mit kommerziellen Programmpaketen auf Personalcomputern durchgeführt werden, man arbeitet vorzugsweise mit INDO-Molekülorbitalen oder deren Verfeinerungen.

Signifikante isotrope Hyperfeinkopplungen beobachtet man mitunter auch für Methylprotonen in π -Radikalen, sofern die Methylgruppe an ein Kohlenstoffatom des π -Systems gebunden ist. Diese Kopplungen können nicht auf den Mechanismus der Spinpolarisation zurückgeführt werden. Die Modellvorstellung zur Interpretation des Effekts wird als Hyperkonjugation bezeichnet. Die Grundidee ist, daß sich die AOs der drei Methylprotonen zu einem MO kombinieren lassen, das die gleiche Symmetrie wie ein π -Orbital aufweist und daher mit diesem in Konjugation treten kann. Es ist wichtig zu beachten, daß damit die *Protonen*, nicht der Kohlenstoff als zum π -System gehörig betrachtet werden. Die Methylprotonen (β -Protonen) haben damit eine Spindichte mit dem *gleichen* Vorzeichen wie im p_z -Orbital des nächsten Kohlenstoffatoms des π -Systems, im Gegensatz zum Spinpolarisationsmechanismus für die α -Protonen.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Überlegungen für Protonen nicht unbedingt auf andere Elemente übertragbar sind, die Protonen substituieren können (z.B. Fluor). Die Bindungsverhältnisse können sich erheblich unterscheiden und entsprechend findet

man auch erhebliche Unterschiede in den relativen Werten und sogar Vorzeichen von Hyperfeinkopplungen. Insgesamt ist zu bemerken, daß die Analyse von Hyperfeinkopplungen organischer Radikale in der Vergangenheit häufig unerwartete Aspekte der Elektronenstruktur organischer Moleküle enthüllt hat.

In Festkörpern hat man zusätzlich Zugang zum anisotropen Anteil der Hyperfeinkopplung. Dabei handelt es sich um eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Kernspin. Eine Berechnung erfordert, daß man die Verteilung des Elektronenspins in Kernnähe kennt. Falls der Elektronenspin auf der relevanten Längenskala streng lokalisiert ist, kann die Punkt-Dipol-Näherung angewandt werden. Häufig ist das aber selbst in nur schwach delokalisierten organischen Radikale für die Kerne in der unmittelbaren Nähe des Radikalzentrums nicht gegeben. Eine andere gute Näherung ergibt sich, wenn die anisotrope Hyperfeinkopplung durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in einem p -Orbital des betreffenden Kerns dominiert wird. Für diesen Fall weist der Hyperfeintensor axiale Symmetrie auf. Die Größe der Kopplung hängt ähnlich wie im Fall der Fermi-Kontaktwechselwirkung vom magnetogyrischen Verhältnis des Kerns und von den AOs ab. Die Kopplungen b_0 für eine Spindichte von 1 in einem p -Orbital können deshalb ebenfalls tabelliert werden. Eine kleine Zusammenstellung ist in Tab. 12-1 gegeben, eine ausführlichere Tabelle findet sich in [12.1]. Die gleichen Werte können auch für Elektronen in d - oder f -Orbitalen verwendet werden, allerdings sind dabei Korrekturfaktoren zu berücksichtigen, die vom Typ des Orbitals abhängen und in [12.3] angegeben sind. Allgemein sind für gleiche Spindichte die anisotropen Anteile um mehr als eine Größenordnung kleiner als die isotropen. Für kleine Spindichte im s -Orbital und große Spindichte im p -Orbital können die Kopplungen aber durchaus von vergleichbarer Größe sein.

12.2 Interpretation von g -Werten

Die g -Werte sind wesentlich schwieriger zu interpretieren und zu berechnen als die Hyperfeinkopplungen, weil erstere die Gesamtwellenfunktion des ungepaarten Elektrons charakterisieren, letztere jedoch lokale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Die Abweichung des g -Werts von demjenigen des freien Elektrons und jegliche Anisotropie werden

durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Man kann zeigen, daß in einem Molekül das Bahndrehmoment der Elektronen in Abwesenheit einer Spin-Bahn-Kopplung verschwindet (*engl.* orbital quenching), sofern keine Orbitalentartung besteht (siehe z.B. [12.2] oder für einen kurzen Beweis Anhang B.8 in [12.1]). Die Spin-Bahn-Kopplung resultiert aus der Mischung verschiedener Zustände des Elektrons, also letztlich aus einer Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand. Sie wird deshalb besonders stark sein, wenn es energetisch tief liegende angeregte Zustände gibt, man sich also nahe am Fall der Orbitalentartung befindet. Ein Beispiel sind Hydroxylradikale (z.B. $\text{CH}_3\text{-O}\bullet$) und Thiylradikale, in denen die Entartung überhaupt nur durch die Umgebung des Radikals aufgehoben wird. Außerdem nimmt die Spin-Bahn-Kopplung mit steigender Ordnungszahl zu.

Nach einem einfachen Argument [12.2] führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Verkleinerung des g -Werts, da ja Drehmoment zur teilweisen Wiederherstellung des verschwundenen Bahndrehmoments benötigt wird. Diese Verkleinerung kann in verschiedenen Raumrichtungen verschieden sein, häufig gibt es sogar nur eine Raumrichtung, in der der g -Wert deutlich von g_e abweicht. Allerdings treten auch g -Werte auf, die größer als g_e sind. Diesen Fall erwartet man für Elektronen in mehr als zur Hälfte gefüllten Schalen, in denen man das Drehmoment einem Loch zuordnen kann.

Die Verschiebungen $\delta g = g_{\text{iso}} - g_e$ liegen für organische Radikale im Bereich 10^{-4} - 10^{-3} , nur in seltenen Fällen erreichen sie 10^{-2} . Eine hinreichend genaue Messung und eine Auflösung der ESR-Spektren verschiedener organischer Radikale ist deshalb im Allgemeinen nur in Lösung möglich. Außerdem ist zwar die Frequenzmessung genau genug für eine g -Wert-Bestimmung, jedoch nicht die Messung des Magnetfeldes mit den üblicherweise verwendeten Geräten. Es ist deshalb nötig, die Feldmessung mit Proben bekannten g -Werts und bekannter Hyperfeinaufspaltung zu kalibrieren.

Umfangreiche tabellarische Zusammenstellungen von g -Werten (und Hyperfeinkopplungen) organischer Radikale finden sich in [12.5]. Sie sind so angelegt, daß man zu einem gegebenen Radikal leicht die Parameter finden kann, nicht aber zu einem gegebenen Parametersatz in Frage kommende Radikale.

12.3 Wichtige Radikaltypen

12.3.1 π -Radikale

In einem großen Teil der ungesättigten organischen Verbindungen wird das Molekülgerüst durch sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome und gegebenenfalls einige sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome definiert. Die sp^2 -hybridisierten C-Atome weisen außerdem $2p_z$ -Orbitale auf, die formal ein Bindungselektron enthalten. $2p_z$ -Orbitale benachbarter C-Atome können überlappen und π -Orbitale bilden, die in der Ebene des Bindungsgerüsts (durch die sp^2 -Orbitale bestimmt) eine Knotenebene aufweisen. Solche π -Orbitale erstrecken sich oft über gesamte Ketten oder Ringe benachbarter sp^2 -hybridisierter C-Atome, man spricht dann von konjugierten Systemen.¹ Entsprechend sind die Elektronen über einen weiten Bereich des Molekülgerüsts delokalisiert. Diese Delokalisierung trägt zur Stabilisierung eines Radikals bei, so daß sich ein ungepaartes Elektron bevorzugt in π -Orbitalen aufhalten wird, sofern das möglich ist. Entsprechende Radikale bezeichnet man als π -Radikale.

Einige π -Radikale weisen eine derart hohe Symmetrie auf, daß die Verteilung der Spindichte ohne weiteres klar ist. Zum Beispiel erwartet (und findet!) man für das Kationradikal und Anionradikal von Benzol nur eine Hyperfeinkopplungskonstante für die sechs äquivalenten Protonen (-12 MHz für $C_6H_6^+$ und -10.5 MHz für $C_6H_6^-$). Das Beispiel zeigt allerdings auch, daß der Proportionalitätsfaktor Q in Gl. (12.1) selbst etwas von der elektronischen Struktur abhängt. Diese Abhängigkeit kann auch nicht allein auf die Ladung zurückgeführt werden.

In weniger symmetrischen π -Radikalen kann man sich mit der Hückel-Molekülorbital-Methode (HMO) behelfen, um einen Überblick über die erwarteten Hyperfeinkopplungen zu gewinnen bzw. ein Spektrum zuzuordnen. Man berechnet die HMOs und verteilt dann die Elektronen gemäß dem Pauli-Prinzip. Die Protonenhyperfeinkopplungen sollten dann näherungsweise den LCAO-Koeffizienten der ihnen benachbarten C-

1. Eine Delokalisierung ist aber nicht notwendig. Zum Beispiel ist auch $CH_3\bullet$ ein π -Radikal.

Atome für das MO proportional sein, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet. Ein einfaches Beispiel (Radikalanion von Butadien-1,4) ist in [12.1] behandelt, eine ausführliche, didaktisch gute und gleichzeitig theoretisch strenge Darstellung von π -Elektronensystemen findet sich in [12.6].

Für die isotropen g -Werte von π -Radikale kann man eine semiempirische Gleichung der Form

$$g_{\text{iso}} = g_{(0)} + g_{(1)}\lambda + g_{(2)}\lambda^2$$

aufstellen [12.7]. Der Parameter λ ist der Koeffizient des Resonanzintegrals β im HMO des ungepaarten Elektrons (Eigenwert der Struktur- bzw. Hückelmatrix). Diese Gleichung ist Resultat einer Störungsrechnung, sie versagt daher für einen nahezu entarteten Grundzustand.

12.3.2 σ -Radikale

Die Hyperfeinkopplungen von Protonen in π -Radikalen sind relativ klein, weil sie nur durch Korrelations- und Hyperkonjugationseffekte zustande kommen (siehe §12.1). Hält sich das ungepaarte Elektron jedoch in einem σ -Orbital auf, so erwartet man größere isotrope Kopplungen, da zu σ -Orbitalen auch s -Orbitale beitragen. So beträgt zum Beispiel die isotrope Hyperfeinkopplung des Protons im Formylradikal $\text{H}\cdot\text{C}=\text{O}$ 384 MHz, was einer s -Spin-Dichte von 0.27 entspricht. An diesem Beispiel sieht man bereits, daß sich σ -Radikale durchaus nicht nur von gesättigten Systemen ableiten müssen. Auch das Vinylradikal, $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, ist ein σ -Radikal.

Die Entstehung von σ -Radikalen kann man sich so denken, daß eine σ -Bindung in einem Molekül gebrochen wird, zum Beispiel durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms bei Kollision mit einem hochenergetischen Teilchen oder Quant. Falls sich das entstehende Radikal nicht anderweitig stabilisieren kann, verbleibt das ungepaarte Elektron im σ -Orbital. Derartige Radikale sind häufig sehr reaktiv und neigen dazu, ein Wasserstoffatom von einem anderen Molekül zu abstrahieren, sofern das andere Molekül bessere Stabilisierungsmöglichkeiten für das ungepaarte Elektron besitzt. Im Festkörper können die σ -Radikale dennoch praktisch unbegrenzt stabil sein, weil die ursprünglich abstrahierten

Wasserstoffatome aufgrund ihrer geringen Größe ungehindert in der Matrix diffundieren und entweichen können, die Radikale selbst aber ihre Kristallgitterplätze nicht verlassen können.

Die σ -Radikale, die aus gesättigten organischen Verbindungen entstehen, zeigen mitunter typische Hyperfeinkopplungen. Ist zum Beispiel am C-Atom, an dem das fragliche σ -Orbital lokalisiert ist, noch ein Proton vorhanden (α -Proton), so ist die isotrope Hyperfeinkopplung etwa -60 MHz. Die Hauptwerte des Hyperfeintensors sind -30, -60 und -90 MHz.¹ Man spricht dann auch von α -Radikalen. Die Hyperfeinkopplungen der Protonen am benachbarten C-Atom (β -Protonen) sind immer noch beträchtlich, die isotropen Werte variieren typischerweise zwischen 15 und 30 MHz, es werden mitunter aber auch sehr viel größere Werte gefunden. Auch für σ -Radikale können Spindichten mit brauchbarer Genauigkeit mit der INDO-Methode berechnet werden.

12.3.3 Organische Moleküle mit $S > 1/2$

Wenn die höchsten besetzten bindenden oder nichtbindenden MOs eines organischen Moleküls entartet sind, kann entsprechend der Hund'schen Regel eine Einfachbesetzung stattfinden. Solche "Hochspinmoleküle" sind von Interesse als molekulare Magnete. Entsprechende Strukturen kann man basierend auf der Theorie von π -Elektronensystemen gezielt entwerfen, indem man die Orbitalentartung durch die Topologie des Systems erzwingt [12.8]. Die meisten dieser Systeme sind nicht in strengem Sinne Radikale sondern enthalten eine gerade Anzahl von ungepaarten Elektronen, so daß S ganzzahlig ist. Die Feinaufspaltung ist aber in der Regel so klein, daß eine Beobachtung der ESR-Spektren keine besonderen Probleme bereitet. Das kleinste (aber nicht sehr stabile) organische Molekül mit einem Triplettgrundzustand ist übrigens CH_2 .

Literatur:

- [12.1] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994.
- [12.2] P.W. Atkins, "Quanta. A Handbook of Concepts", Clarendon, Oxford, 1974.

1. Die Werte können bis zu 15 MHz kleiner sein.

Weiterführende Literatur:

- [12.3] J.R. Morton, K.F. Preston, *J. Magn. Reson.* **30**, 577 (1978).
- [12.4] A.D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- [12.5] Landolt-Börnstein, Vol. II/1, (Springer, Berlin, 1965); II/9 (1977-1980), II/17 (1987-1990).
- [12.6] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, Bd. 2, Kap. 11.
- [12.7] A.J. Stone, *Proc. R. Soc. (London)*, **A271**, 424 (1963); *Mol. Phys.* **6**, 509 (1963); *Mol. Phys.* **7**, 311 (1964).
- [12.8] N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **19**, 372 (1968).

Spin-Sonden, Spin-Marker und Spin-Fallen

13.1 ESR-Sonden-Techniken

13.1.1 Spin-Sonden

Zur Aufklärung der Struktur oder der dynamischen Eigenschaften eines Systems wird man zunächst versuchen, die nötige Information mit Methoden zu erhalten, die das System selbst nicht stören. Mitunter decken aber die zur Verfügung stehenden Methoden nicht alle interessierenden Längen- und Zeitskalen ab, oder die interessante Information kann bei komplexeren Systemen nicht aus dem Hintergrund herausgefiltert werden (Auflösungsprobleme). In solchen Fällen kann es sinnvoll sein, sich einer Sondentechnik zu bedienen. Man wählt dann die analytische Methode nicht mehr in erster Linie nach dem zu untersuchenden System aus, sondern nach dem interessierenden Längen- oder Zeitbereich und sorgt durch eine Modifikation des Systems dafür, daß die Methode auch darauf anwendbar ist. So ist z.B. die ESR-Spektroskopie auf (rein) diamagnetische Systeme nicht anwendbar, durch Einbringen einer kleinen Menge paramagnetischer Spezies kann dem aber häufig abgeholfen werden wie von der McConnell-Gruppe bereits 1965 demonstriert wurde [13.6]. Für anorganische Systeme (z.B. Gläser) bedient man sich dabei vorzugsweise stabiler Nebengruppenmetallionen, für organische Systeme verwendet man hinreichend stabile freie Radikale.

Für den Erfolg einer Sondentechnik sind zwei Voraussetzungen erforderlich. Erstens muß das Spektrum der Sonde von den zu untersuchenden Eigenschaften des Systems sig-

nifikant beeinflusst werden. Zweitens darf die Sonde selbst das System nicht signifikant beeinflussen. In gewissem Maße sind diese Forderungen konträr. Für kleine Sondenkonzentrationen können sie aber in guter Näherung erfüllt werden, wenn man sich auf die Untersuchung von Eigenschaften beschränkt, die durch wesentlich größere Struktureinheiten als die Sonde selbst bedingt sind.

Im einfachsten Fall bringt man Spinsonden (*engl.* spin probe) durch bloßes Zumischen in das System.¹ Es bleibt dann dem System selbst überlassen, wie es die Sonde einbaut. Deshalb muß zunächst die Art des Einbaus charakterisiert werden, ehe die wirklich interessierende Information gewonnen werden kann. Dieses Herangehen lohnt sich dann, wenn eine große Zahl ähnlicher Systeme untersucht werden soll. Die Art des Einbaus kann in gewissen Grenzen gesteuert werden, indem man die Struktur der Sonde der Struktur des Systems anpaßt (siehe §13.2.3).

13.1.2 Spin-Marker

Der Erfolg einer Sondentechnik hängt sehr stark von der Art des Einbaus der Sonde ab. Für Längenmessungen muß diese an einer wohldefinierten Position eingebaut sein, für Untersuchungen der Dynamik muß sie möglichst stark an die Systemdynamik ankoppeln. Es liegt daher nahe, den Einbau der Sonde ganz gezielt vorzunehmen, indem man sie chemisch anbindet. In diesem Fall spricht man von Spinmarkern (*engl.* spin label). Der Übergang von strukturangepaßten Spinsonden zu Spinmarkern ist dabei fließend. Ein Nachteil von Spinmarkern ist es, daß die chemische Anbindung einen ernsthafteren Eingriff in das System darstellt als die Beimischung. Es ist deshalb wichtig, mit unabhängigen Methoden zu prüfen, ob der Spinmarker die Systemeigenschaften verändert. Weiterhin sind Spinmarkertechniken aufwendiger als bloßes Beimischen.

1. Mitunter geraten geeignete Sonden auch bei der natürlichen Entstehung oder unbeabsichtigt bei der synthetischen Herstellung als Verunreinigungen in das System. Die folgenden Überlegungen treffen auch dann zu, außer daß man die Sonde selbst nicht mehr auswählen kann.

13.1.3 Spin-Fallen

Nicht nur die Strukturdynamik sondern auch die chemische Dynamik eines Systems kann sich auf einer Zeitskala abspielen, die mit gegebenen analytischen Methoden schwer zugänglich sind. So treten z.B. in einer Reihe von Prozessen intermediäre Spezies (meist Radikale) mit sehr kurzer Lebensdauer auf. Hinreichend schnelle spektroskopische Techniken (optische Spektroskopie) leiden an zu geringer Auflösung, hochaufgelöste Techniken wie die ESR-Spektroskopie sind zu langsam zur Untersuchung solcher Prozesse. Man kann sich in diesem Fall einer Variante der Sondentechniken bedienen, bei der man eine sogenannte Spinfalle (*engl.* spin trap) in das System einbringt, die die kurzlebigen Radikale abfängt. Weil außerdem die Menge an Abfangprodukten häufig sehr gering ist, möchte man die Charakterisierung mit einer empfindlicheren Methode als der NMR-Spektroskopie durchführen. Das gelingt, wenn die Abfangprodukte selbst paramagnetisch sind, so daß sie mit der ESR-Spektroskopie untersucht werden können.

Derartige Spinfallentechniken beruhen darauf, daß eine gegebene Spinfalle für verschiedene kurzlebige Radikale Abfangprodukte mit hinreichend unterschiedlichen ESR-Spektren liefert. Die am weitesten verbreiteten Spinfallen sind Nitrone mit einem direkt an das reaktive Kohlenstoffatom gebundenen Proton. Die Abfangprodukte sind in diesem Fall sterisch gehinderte Nitroxidradikale (siehe Abb. 13-1). Eine Charakterisierung ist über die zwei dominierenden Hyperfeinkopplungen des Produkts möglich, diejenige am Stickstoff und diejenige des Protons in Nachbarschaft des ursprünglich reaktiven Kohlenstoffatoms. Für die Auswahl geeigneter Spinfallen und die Erkennung der intermediären Spezies anhand der Spektren sind Vergleiche mit gesicherten Literaturdaten wichtig. Dazu steht eine über Internet zugreifbare Datenbank zur Verfügung [13.5].

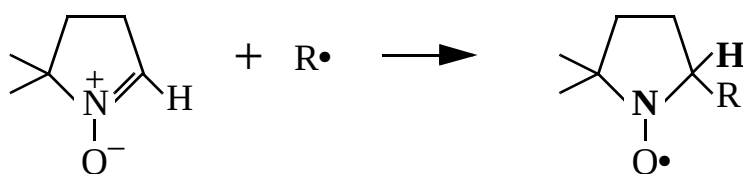


Abb. 13-1 Reaktion der Spinfalle DMPO (5,5-Dimethylpyrrolidin-1-oxid) mit einem Radikal. Die fetten Buchstaben kennzeichnen die Kerne, deren Hyperfeinkopplung zur Charakterisierung des Rests R herangezogen wird (siehe auch [13.4]).

13.2 Nitroxid-Sonden

13.2.1 Chemische Eigenschaften

Unter den Spinsonden und Spinmarkern sind sterisch gehinderte Nitroxide am weitesten verbreitet (siehe Abb. 13-2). Die Ursache dafür sind die relativ gute Stabilität selbst der reinen Substanzen bei Raumtemperatur an feuchter Luft¹ und die einfache Zugänglichkeit. Die Synthese läuft über die entsprechende Heterozyklen (Piperidine, Pyrrolidine und Oxazolidine) mit nachfolgender Oxidation zum Nitroxid z.B. mit Wasserstoffperoxid/Natriumwolframat (siehe Gaffneys Beitrag in [13.1]) oder Perbenzoesäure. Bestimmte Heterozyklen sind dabei besonders einfach zugänglich, zum Beispiel der Vorläufer von TEMPON (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl) aus drei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak. TEMPON und seine Abkömmlinge (verschiedene Substituenten in 4-Stellung) sind deshalb sehr weit verbreitet. Überhaupt wird eine Reihe von Nitroxid-Sonden mit und ohne Isotopensubstitution (²D, ¹⁵N) kommerziell vertrieben.

Naturgemäß sind Nitroxide empfindlich gegen stärkere Reduktions- und Oxidationsmittel, es bestehen aber Ausnahmen. Insbesondere lassen sich Reduktionen an Substituenten mit LiAlH₄ oder NaBH₃CN durchführen ohne die Nitroxidgruppe merklich anzugreifen. Das zweite dieser Reduktionsmittel ist auch für die Reduktion von Carboxylgruppen gut geeignet. In manchen Fällen möchte man allerdings gerade die Nitroxidgruppe reduzieren. Das gelingt mit einem Überschuß von Natriumascorbat oder mit Phenylhydrazin. Die Reduktion führt nur bis zum Hydroxylamin, das bereits durch Luft wieder zum Nitroxid zurückoxidiert wird. Das Hydroxylamin wird auch durch Reduktion mit Wasserstoff an einem Platinkatalysator erhalten, bis zum (stabilen) sekundären Amin gelangt man mit Wasserstoff an Pd/C. Für biologische Anwendungen ist von Interesse, daß Nitroxide (langsam) mit SH-Gruppen reagieren.

Nitroxide sind auch empfindlich gegen starke Säuren. Ferner reagieren sie mit sterisch nicht hinreichend gehinderten Radikalen, so daß sie z.B. radikalische Polymeri-

1. Die Aufbewahrung reiner Nitroxide erfolgt dennoch besser in gut verschlossenen Gefäßen und im Kühlschrank! In starre Polymermatrizen verdünnt, sind Nitroxide jedoch auch bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt stabil.

sationen inhibieren. Diese Reaktion ist aber oft reversibel, so daß bei höherer Temperatur die Polymerisation wieder gestartet werden kann (lebende Polymerisation). Schließlich können Nitroxide stark basische Carbanionen zu Radikalen oxidieren, beispielsweise reagieren sie mit Grignard-Reagenzien und Butyllithium. Über Substitutionsreaktionen an Nitroxiden informiere man sich in der Literatur [13.7].

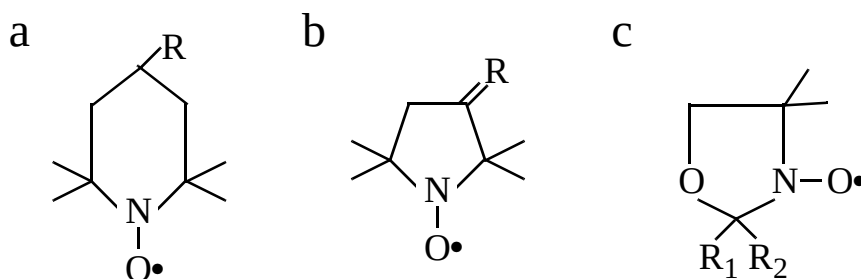


Abb. 13-2 Wichtige Klassen von Nitroxid-Spinsonden. a) 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidin-N-oxyle (TEMPO-Derivate). In TEMPON sind R und das Proton in 4-Stellung durch =O ersetzt. b) 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-N-oxyle. c) 4,4-Dimethyl-Oxazolidin-N-oxyle (DOXYL-Derivate).

13.2.2 ESR-Eigenschaften

Das ungepaarte Elektron hält sich in Nitroxiden weitestgehend in Orbitalen des Sauerstoffs und Stickstoffs auf, wobei unter den Stickstofforbitalen das $2p\text{-}\pi$ -Orbital bevorzugt wird. Um die Geometrie zu diskutieren, definiert man ein Molekülkoordinatensystem in der folgenden Weise (siehe Abb. 13-3): Die x -Achse des Koordinatensystems liegt in Richtung der N-O-Bindung. Die y -Achse ist parallel zur Verbindungsachse der beiden C-Atome, die direkt an den Stickstoff gebunden sind (und die vier Methylgruppen tragen). Die z -Achse, die ja zu beiden anderen Achsen senkrecht sein muß, kommt damit parallel zur langen Achse des $2p\text{-}\pi$ -Orbitals zu liegen, sofern die vier Atome in einer Ebene liegen.

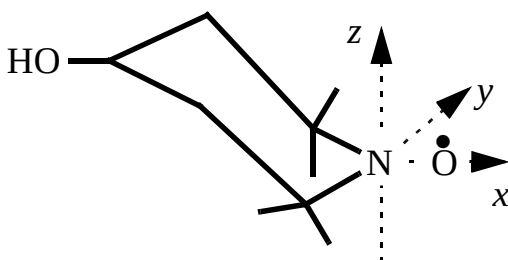


Abb. 13-3 Molekülkoordinatensystem für ein Nitroxid (Beispiel TEMPOL).

In diesem Fall sind die Achsen des Molekülkoordinatensystems mit den Hauptachsen des g -Tensors koinzident. Außerdem erwartet man dann auch, daß zumindest die z -Achsen des g -Tensors (kleinster g -Wert, nahe g_e) und des Stickstoff-Hyperfein-Tensors übereinstimmen. In recht guter Näherung weist der Hyperfeintensor axiale Symmetrie auf, $A_x = A_y = A_{\perp} = 14$ MHz und $A_z = A_{||} = 92$ MHz. Der g -Tensor hat in etwa eine Asymmetrie $\eta=1$ mit den Werten $g_x = 2.0093$, $g_y = 2.0058$ und $g_z = 2.0023$. Die genauen Werte sind natürlich von Typ des Nitroxids und den Substituenten abhängig¹, sie werden aber auch etwas von der Matrix beeinflusst, in der sich die Spinsonde befindet. Für quantitative Untersuchungen z.B. der Dynamik einer Spinsonde paßt man daher die Werte zunächst für den starren Grenzfall anhand eines experimentellen Tieftemperaturspektrums des untersuchten Systems an. Schematische Spektren für den starren Grenzfall sind in Abb. 13-4 dargestellt.

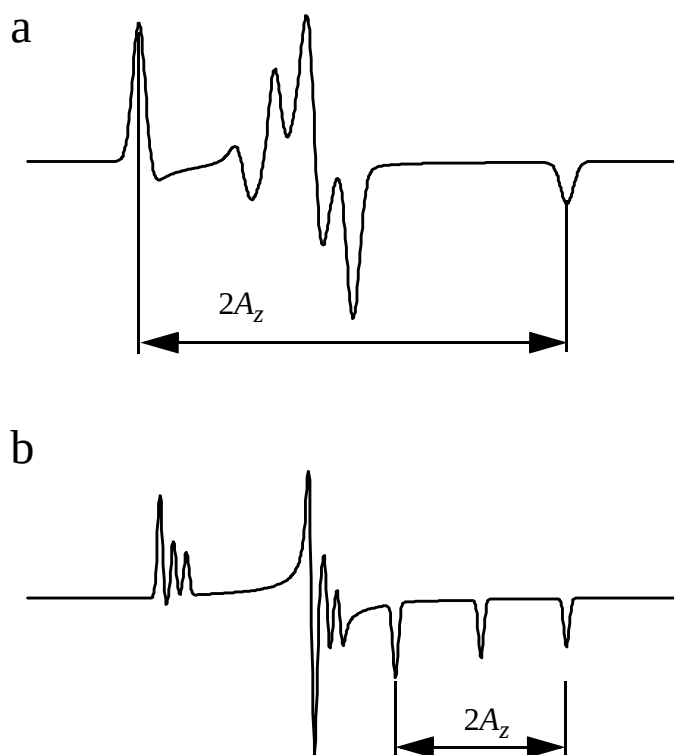


Abb. 13-4 Simulierte schematische Nitroxidspektren. a) X-Band-Spektrum (9.5 GHz). b) W-Band-Spektrum (95 GHz).

1. Die angegebenen Werte sind eine recht brauchbare Näherung für TEMPOL.

In vielen Nitroxiden liegt der Sauerstoff nicht in einer Ebene mit dem Stickstoff und den zwei benachbarten Kohlenstoffen. In diesem Fall ist das oben definierte Molekülkoordinatensystem nicht mit dem Hauptachsensystem des g -Tensors koinzident und auch die Hauptachsensysteme des g - und Hyperfeintensors können sich etwas voneinander unterscheiden. Die Abweichungen der Achsen sind kleiner als 10° und in vielen Fällen vernachlässigbar, man sollte sich aber davor hüten, Bewegungsmodelle mit übermäßigem Detail zu entwerfen.

13.2.3 Modifikation von Nitroxid-Sonden

Wie bereits in §13.1.2 bemerkt, ist der Übergang von Spin-Sonden zu Spin-Markern fließend. Der reine Grenzfall der Spinsonde entspricht dem Beimischen eines Nitroxids, daß keinerlei strukturelle Ähnlichkeit mit dem untersuchten System hat, der reine Grenzfall des Spinmarkers der Modifizierung der originalen Struktur des Systems durch Substitution eines Protons durch ein (sterisch möglichst wenig anspruchsvolles) Nitroxid. Der letzte Weg kann zum Beispiel bei Proteinen durch Einsatz markierter Aminosäuren im Aufbau der Peptidkette und bei DNA durch Einsatz markierter Basen erfolgen.

Häufig wird man aber einen Mittelweg beschreiten. Dazu kann man entweder unter den kommerziell erhältlichen Spinsonden eine auswählen, die der Struktur des untersuchten Systems am nächsten kommt oder gezielt eine solche Sonde synthetisieren. Häufig gelingt es bereits dadurch, das System zum spezifischen Einbau der Sonde an der gewünschten Stelle zu veranlassen. Ein solcher Zugang ist besonders erfolgversprechend, wenn spezifische Wechselwirkungen ausgenutzt werden können (ionische Gruppen, amphiphiler Charakter usw.). In der Regel wird man sich dem Grenzfall des reinen Spinmarkers um so mehr annähern müssen, je detailliertere Information man über das System erhalten will.

13.3 Zugänge zu Struktur und Dynamik

13.3.1 Abstandsmessungen

Die Bestimmung geometrischer Strukturinformation ist im Allgemeinen eine Domäne von Beugungs- und Streutechniken, sofern aber nur Nahordnung vorliegt, sind Magne-

tresonanzmethoden oft spezifischer, genauer und weniger aufwendig. Dabei wird man allerdings zumeist auf die NMR-Spektroskopie zurückgreifen, die fast an jedem System ohne Einbringen von Sonden genutzt werden kann. In Längenbereichen oberhalb von etwa 20 Å sind jedoch NMR-Methoden nur noch in Ausnahmefällen anwendbar, während ESR-Parameter noch genügend sensitiv sind. Es kann dann sinnvoll sein, Spinsonden oder Spinmarker in das System einzubringen und den Abstand zwischen ihnen zu messen.

Die einfachste Art der Abstandsmessung beruht dabei auf der Linienverbreiterung, die beobachtet wird, wenn Elektronenspins einander “sehen”. Anstelle der Ermittlung einer Linienverbreiterung durch Anpassung simulierter Spektren an experimentelle Spektren kann man auch Relaxationszeitmessungen vornehmen. Die Phasengedächtniszeit T_m im Festkörper enthält auch in völlig starren Systemen einen Beitrag der dipolaren Kopplungen zwischen Elektronenspins (siehe Kapitel 6). Falls die dipolare Wechselwirkung zwischen Elektronenspins die longitudinale Relaxation dominiert, kann auch aus temperaturabhängigen T_1 -Messungen ein mittlerer Abstand erhalten werden. All diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie in der Regel nur einen oder doch sehr wenige diskrete Abstandparameter liefern können, also ein einfaches Modell der Abstandsverteilung annehmen müssen. Ist der Einfluß über die Dynamik des Systems vermittelt, so muß außerdem auch diese hinreichend einfach sein. Es kann daher in bestimmten Fällen von Vorteil sein, die dipolaren Kopplungen direkt mit Puls-ESR-Methoden zu messen (siehe Kapitel 6).

13.3.2 Charakterisierung der Sonden- oder Markerdynamik

Die Dynamik einer Spinsonde oder eines Spinmarkers wird grundsätzlich von den Eigenschaften der Matrix beeinflusst. Ist die Matrix (das untersuchte System) starr, so stehen der Sonde nur wenige Bewegungsmodi zur Verfügung, nämlich Kleinwinkelbewegungen und die Methylgruppenrotation. Eine Ausnahme tritt auf, wenn das System hinreichend große Hohlräume besitzt, in denen sich die Sonde aufhält (z.B. Zeolithe), die Dynamik ist dann von der Form und Größe dieser Hohlräume bestimmt. Auch in einer beweglichen Matrix kann noch Strukturinformation auf die Sondendynamik übertragen werden, weil z.B. die von der Sonde gesehene Mikroviskosität anisotrop sein kann.

Schließlich kann eine Sonde oder insbesondere ein Marker stark an die Dynamik der Matrix selbst angekoppelt sein.

Untersucht man das Problem in seiner allgemeinsten Form (siehe Schneider und Freed in [13.3]), so findet man, daß man zwei Arten von Anisotropie unterscheiden muß. Zum einen kann das System makroskopisch geordnet sein, an dieser Ordnung wird sich eine geeignete Spinsonde beteiligen. Eine solche Anisotropie bezieht sich dann auf das Laborkoordinatensystem (die Magnetfeldrichtung). Als Beispiel seien hier Spinsonden in Flüssigkristallen genannt. Zum anderen kann selbst bei makroskopischer Unordnung eine mikroskopische Ordnung in Bezug auf das Molekülkoordinatensystem bestehen (*engl.* microscopically ordered, macroscopically disordered, MOMD). In diesem Fall sind zwar die einzelnen Spinsonden regellos ausgerichtet, ihre Bewegung erfolgt jedoch z.B. vorzugsweise um eine Molekülachse. Diesen Fall beobachtet man u.a. für amphiphile Spinsonden in unausgerichteten Lipidmembranen. Die Dynamik kann in diesem Fall durch einen (axialsymmetrischen) Rotationsdiffusionsratentensor beschrieben werden. Die Längsachse dieses Tensors ist im Allgemeinen nicht mit einer der Achsen des unter §13.2.2 definierten Molekülkoordinatensystems coaxial. Sowohl in Flüssigkristallen als auch in Lipidmembranen erwartet man nur eine teilweise Ordnung, man spricht dann davon daß die Orientierungen eine gewisse Verteilung um den Direktor des Systems aufweisen. Eine solche Verteilung $G(\beta)$, wobei β der Winkel zwischen dem Direktor und der Orientierung des Moleküls ist, kann am einfachsten durch einen Ordnungsparameter S charakterisiert werden. Die Definition von S erfolgt über das zweite Legendresche Polynom,

$$S = \langle P_2(\beta) \rangle = \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle = \int G(\beta)(3 \cos^2 \beta - 1) d\beta . \quad (13.1)$$

Je nach der Struktur des Systems kann also die Anzahl zu bestimmender Parameter des Bewegungsprozesses recht groß sein. Da die CW-ESR-Spektren von Nitroxiden stark mit diesen Parametern variieren, ist mitunter dennoch eine eindeutige Anpassung möglich. In vielen Fällen ist es aber wichtig, sich vorher darüber klar zu werden, welche Parameter in welchem Regime einen signifikanten Einfluß haben und welche Genauigkeit man für Modellparameter überhaupt erwarten kann. Letztlich sollte man sich die Frage stellen, welche Aussage man über das System erhalten will und wie genau

man die Bewegung charakterisieren muß, um zu dieser Aussage zu gelangen. Für die Simulation von Nitroxidspektren im Rahmen des hier dargestellten Modells hat die Freed-Gruppe ein Programmpaket auf Basis der Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung entwickelt, das kostenlos bezogen werden kann.

In einer Reihe von Fällen kommt man mit einer wesentlich einfacheren Methode der Spektrenauswertung aus. Man geht von der Überlegung aus, daß die Separation der äußeren Extrema im X-Band-ESR-Spektrum eines Nitroxids im starren Grenzfall dem Wert $2A_z$ entspricht (siehe Abb. 13-4a). Im isotropen Grenzfall, also bei sehr schneller Bewegung, muß diese Separation der doppelten isotropen Hyperfeinkopplung entsprechen. Bei einer temperaturabhängigen Messung von CW-ESR-Spektren wird sich der Wert dieses einfach bestimmbaren Parameters daher von etwa 66 G auf etwa 29 G verringern. Die stärkste Veränderung sollte in einem relativ engen Temperaturbereich auftreten, in dem die Rotationskorrelationszeit etwa dem Inversen der Mikrowellenfrequenz entspricht. Man kann deshalb über die Extremaseparation empirisch einen Glaspunkt definieren, den man als T_{50G} bezeichnet. Es handelt sich dabei um die Temperatur, bei der die Extremaseparation gerade 50 G beträgt. Dieser Glaspunkt wird im Allgemeinen nicht genau mit Glaspunkten übereinstimmen, die mit anderen Methoden bestimmt wurden. Das ist aber nicht als Problem anzusehen, da ein Glaspunkt im Unterschied zur Temperatur eines Phasenübergangs ohnehin nicht scharf definiert ist und prinzipiell von der Frequenz abhängt, bei der man die Beobachtung vornimmt. Das Konzept der T_{50G} -Glaspunkte ist deshalb auch nicht ohne Weiteres auf andere ESR-Frequenzen übertragbar. T_{50G} -Glaspunkte sind wegen ihrer relativ einfachen Meßbarkeit gut für Untersuchungen geeignet, bei denen eine große Anzahl ähnlicher Systeme miteinander zu vergleichen ist.

Sowohl detaillierte Linienformauswertungen als auch die Messung von Extremaseparationen sind auf die Dynamik der Spinsonden im Bereich von 10^{-11} ... 10^{-7} s (im X-Band) empfindlich. Schnellere Bewegungen können durch die ESR-Spektroskopie grundsätzlich nur bei Verwendung höherer Frequenzen detektiert werden. Langsamere Bewegungen sind jedoch detektierbar, sofern man Methoden benutzt, die auf der Zeitskala der longitudinalen Relaxationszeit arbeiten. In der CW-ESR-Spektroskopie ist das möglich, wenn man die ESR-Übergänge sättigt (siehe Kapitel 4). Auf die Details

dieser vor allem von Hyde und Dalton entwickelten Sättigungstransfer-Spektroskopie Methode können wir hier nicht näher eingehen, es finden sich aber ausführliche Darstellungen in [13.1]-[13.3]. Im X-Band wird damit der Bereich von 10^{-6} ... 10^{-3} s ESR-Untersuchungen zugänglich.

Literatur:

- [13.1] L.J. Berliner (Hrsg.), *Spin Labeling. Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1976.
- [13.2] L.J. Berliner (Hrsg.), *Spin Labeling II. Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1979.
- [13.3] L.J. Berliner, J. Reuben (Hrsg.), *Biological Magnetic Resonance*, Bd. 8 (Spin Labeling. Theory and Applications), Plenum Press, New York, 1989.
- [13.4] E.G. Janzen, J. I-Ping Liu, *J. Magn. Reson.* **9**, 510 (1973).
- [13.5] STDB: Spin Trap Data Base. <http://alfred.niehs.nih.gov/LMB/stdb/>

Weiterführende Literatur:

- [13.6] T.J. Stone, T. Buckman, P.L. Nordio, H.M. McConnell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **54**, 1010 (1965).
- [13.7] J.F. Keana, *Chem. Rev.* **78**, 37 (1978).