

für ausgedehntere Oligonucleotid-Synthesen sowohl in Lösung als auch an festen Trägern wird gegenwärtig studiert.

Die hier besprochenen eigenen Arbeiten wurden großzügig unterstützt durch das National Cancer Institute der National Institutes of Health (Grants Nr. 72576, CA05178), die National Science Foundation Washington (Grants Nr. 73078, GB-7484X) und den Life Insurance Medical Research Fund.

Eingegangen am 25. November 1971 [A 878]

Übersetzt von Doz. Dr. H. Kössel, Freiburg

[1] H. G. Khorana, *Pure Appl. Chem.* 17, 349 (1968).

[2] K. L. Agarwal, H. Büchi, M. H. Caruthers, N. Gupta, H. G. Khorana, K. Kleppe, A. Kumar, E. Ohtsuka, U. L. RajBhandary, J. H. van de Sande, V. Sgarbetta, H. Weber u. T. Yamada, *Nature* 227, 27 (1970).

[2a] P. Besmer, K. L. Agarwal, M. H. Caruthers, P. J. Cashion, M. Fridkin, E. Jay, A. Kumar, P. C. Loewen, K. Minamoto, E. Ohtsuka, J. H. van de Sande, N. Siderova u. U. L. RajBhandary, *Fed. Proc.* 30, 1413 (1971).

[3] a) F. Eckstein u. I. Rizk, *Angew. Chem.* 79, 684 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 695 (1967); b) R. L. Letsinger u. V. Mahadevan, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3526 (1965); c) C. B. Reese u. R. Saffhill, *Chem. Commun.* 1968, 767.

[4] T. M. Jacob u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1630 (1964).

[5] R. Lohrmann u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 829 (1966).

[6] G. Weimann u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4329 (1962).

[7] P. T. Gilham u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4647 (1959).

[8] M. Smith, D. H. Rammler, I. H. Goldberg u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3821 (1963).

[9] H. Schaller, G. Weimann, B. Lerch u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3821 (1963).

[10] R. L. Letsinger u. P. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3356 (1969).

[11] C. B. Reese u. J. C. M. Stewart, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4273.

[12] E. Jay, unveröffentlicht.

[13] T. M. Jacob u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2971 (1965).

[14] H. Kössel, M. W. Moon u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2148 (1967).

[15] J. Hachmann u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2749 (1969).

[16] a) R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan u. H. Vorbrüggen, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 852 (1966); b) F. Eckstein, *Angew. Chem.* 78, 682 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 671 (1966).

[17] A. F. Cook, M. J. Holman u. A. L. Nussbaum, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6479 (1969).

[18] S. A. Narang, O. S. Bhanot, J. Goodchild, J. Michniewicz, R. H. Wightman u. S. K. Dheer, *Chem. Commun.* 1970, 516.

[19] J. G. Moffat u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 649 (1961).

[20] E. Ohtsuka, K. Murao, M. Ubasawa u. M. Ikehara, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3441 (1970).

[21] K. L. Agarwal, A. Yamazaki u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2754 (1971).

[22] R. B. Merrifield, *Advan. Enzymol.* 32, 221 (1969).

[23] I. Silman u. E. Katchalski, *Annu. Rev. Biochem.* 35, 873 (1966).

[24] M. M. Shemyakin, Y. A. Ovchinnikov, A. A. Kinyushkin u. I. V. Kozhevnikova, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2323.

[25] F. Cramer, R. Helbig, H. Hettler, H. K. Scheit u. H. Seliger, *Angew. Chem.* 78, 640 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 601 (1966).

[26] R. V. Tomlinson u. G. M. Tener, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2644 (1962).

[27] H. Hayatsu u. H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3880 (1967).

Kernmagnetische Resonanz in der Festkörperchemie^[**]

Von Alarich Weiss^[*]

Mannigfache Probleme der Festkörperchemie lassen sich durch spektroskopische Untersuchung der Kernmagnetischen Resonanz (NMR- und NQR-Methode) aufklären. Dieser Fortschrittsbericht gibt einen Überblick über die Art der solchen Messungen zugrundeliegenden Wechselwirkungen im Kristall, die Beobachtungen im Spektrum sowie die daraus zu erhaltenden Informationen. Der Anwendungsbereich der Methoden umfaßt sowohl statische als auch dynamische Eigenschaften von Feststoffen.

1. Einleitung

In der Molekülchemie hat die Kernmagnetische Resonanz als physikalische Untersuchungsmethode, angewandt auf die flüssige Phase, im Laufe der letzten zwanzig Jahre einen dominierenden Platz eingenommen. In der Festkörperchemie kann man sie gleichberechtigt neben ande-

ren Methoden der Festkörperspektroskopie – wie IR-, Mößbauer-Spektroskopie etc. – einsetzen.

Die Physik stellt heute eine gut entwickelte und in den Grundlagen weitgehend geschlossene Theorie der Kernmagnetischen Resonanz zur Verfügung^[1–6]. Dennoch sind erst in den letzten Jahren, bedingt durch experimentelle Fortschritte, neue Anwendungsbereiche der Methode in der Untersuchung von Feststoffen erschlossen worden.

Von der experimentellen Methodik her ist es üblich, zwei Zweige der Kernresonanzspektroskopie zu unterscheiden:

1. Magnetische Kernresonanz (NMR),
2. reine Kernquadrupolresonanz (NQR oder auch PQR).

[*] Prof. Dr. A. Weiss

Institut für Physikalische Chemie der Universität
44 Münster, Schloßplatz 4

Neue Adresse (seit 5. 3. 1972):

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

[**] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 1. Oktober 1970 in Bonn.

Für unsere Überlegungen erscheint es jedoch sinnvoller, eine andere Gliederung zu wählen, die von der Anwendung und nicht von der Methodik vorgezeichnet ist, nämlich die Erfassung von

1. statischen Eigenschaften und
2. dynamischen Eigenschaften

des Festkörpers mittels Kernmagnetischer Resonanz.

Im folgenden sollen anhand von Beispielen die Möglichkeiten diskutiert werden, die die Anwendung sowohl der NMR- als auch der NQR-Methode auf Probleme der Festkörperchemie bietet.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Magnetische Kernresonanz (NMR)

Wir gehen von der Beobachtung aus, daß Atomkerne in vielen Fällen einen Kerndrehimpuls $\hbar \vec{I}$ besitzen, womit wegen der rotierenden Ladung des Korns ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ verbunden ist. Der Vektor des magnetischen Dipolmoments ist parallel und proportional zum Drehimpulsvektor:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

γ ist das magnetomechanische (gyromagnetische) Verhältnis, \vec{I} der Kerndrehimpulsvektor. Will man die in Gl. (1) auftretenden Größen bestimmen, so ist es notwendig, eine Wechselwirkung zwischen $\vec{\mu}$ und einer zweiten Größe herbeizuführen, um eine beobachtbare Größe zu erhalten.

Tritt ein makroskopischer magnetischer Dipol \vec{M} mit einem magnetischen Feld \vec{H}_0 in Wechselwirkung, so ist die Wechselwirkungsenergie klassisch

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0 \quad (2)$$

Im Falle des magnetischen Moments eines Atomkerns (oder auch eines Elektrons) sind jedoch der Beziehung (2) gewisse Einschränkungen aufzuerlegen: Nicht jede beliebige Einstellung des Vektors \vec{I} zum Feld \vec{H}_0 ist erlaubt, sondern es sind nur bestimmte Winkel zwischen \vec{I} (und damit $\vec{\mu}$) und \vec{H}_0 möglich. Der Drehimpuls ist Quantenbedingungen unterworfen. Für stabile Kerne finden wir im Periodensystem die Drehimpulsquantenzahlen $I = 1/2, 1, 3/2, \dots, 6$. Für einen Kern mit der Drehimpulsquantenzahl I gibt es nur $2I+1$ erlaubte Einstellungen des Drehimpulsvektors \vec{I} zur Vorzugsrichtung \vec{H}_0 . Die Energie dieser Zustände ist gegeben durch

$$E_m = -m \gamma \hbar H_0 \quad (3)$$

m ist die magnetische Quantenzahl mit den Werten $I, I-1, \dots, -I$, und $\hbar = h/2\pi$ symbolisiert die Dirac-Konstante. Die Kerndrehimpulsachse präzediert mit der Larmor-Frequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ um die Richtung von \vec{H}_0 . Ein Übergang des Korns von einem Energiezustand, gekennzeichnet durch die magnetische Quantenzahl m_a ,

in einen anderen Energiezustand mit $m=m_b$ ist nur erlaubt, wenn $\Delta m = m_a - m_b = \pm 1$ ist. Führt man also dem System die Energie, die der Energiedifferenz zweier aufeinanderfolgender Energieniveaus entspricht, von außen zu, so kann diese Energie vom Kernspinsystem aufgenommen werden. Diese „Resonanzenergie“ ist bestimmt durch

$$E_R = |E_{m+1} - E_m| = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0 \quad (4)$$

und man erhält die allgemeine Resonanzgleichung

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (4a)$$

Bezeichnet H_0 das äußere magnetische Feld, so gilt diese Gleichung dann streng, wenn das Experiment am nackten Kern durchgeführt wird, da nur dann das am Kernort wirksame Feld H_0 identisch mit dem von außen angelegten Feld ist. In allen praktisch realisierbaren Fällen ist jedoch Gl. (4a) zu modifizieren:

$$\omega_0 = \gamma \left(H_0 + \sum_i H_i \right) = \gamma \cdot H_{\text{eff}} \quad (4b)$$

wobei die H_i innere Magnetfelder verschiedenen Ursprungs sein können. So sind, um ein Beispiel zu nennen, die Kerne von Elektronen umgeben, die im Magnetfeld H_0 nach der Lenz-Regel ein dem äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld H_i erzeugen. Dadurch wird das äußere Feld am Kernort geschwächt (diamagnetische Abschirmung) und das wirksame Feld ist $H_{\text{eff}} = H_0 - H_{\text{diamagnet}}$.

2.2. Kernquadrupolresonanz (NQR)

Aus dem Studium der Hyperfeinstruktur vom Atomspektren hat man schon vor vielen Jahren den Schluß gezogen, daß manche Atomkerne neben ihrer elektrischen Ladung höhere elektrische Momente aufweisen^[7]. Daher ist eine Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Moment des Korns und dem elektrischen Feld, genauer dessen Ableitungen am Ort des Korns, zu erwarten. Zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung eines Korns mit seiner Umgebung soll nun ein Kern mit der Kernladungszahl Z betrachtet werden, dessen elektrische Ladung Ze über das gesamte Kernvolumen verteilt ist. Die Ladungsdichte im Punkte \vec{x} des Korns sei $\rho_K(\vec{x})$. $V(\vec{x})$ sei das elektrostatische Potential am Orte \vec{x} , das durch alle Ladungen, die sich außerhalb des Volumens des betrachteten Korns befinden, hervorgerufen wird. Unter Berücksichtigung des endlichen Kernvolumens erhält man so die elektrische Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Umgebung:

$$W_{el} = Ze \cdot V(0) + \vec{d} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} eQ \cdot \nabla E + \dots = \quad (5)$$

Kernladung \times Potential + (elektrisches Kerndipolmoment \times elektrisches Feld) + (elektrisches Kernquadrupolmoment \times elektrischer Feldgradient) + höhere Terme

Der erste Term in Gl. (5) spielt für unsere Betrachtungen keine Rolle, da er eine richtungsunabhängige Konstante ist,

die nur eine Verschiebung des Nullpunktes der Energieskala bedeutet. Der zweite Term ist (aus Symmetriegründen) Null. Der dritte Term aber ist für das Studium von Festkörpern mittels NMR recht interessant. Die noch möglichen höheren Terme wollen wir vernachlässigen. Das Auftreten einer Wechselwirkungsenergie zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment und einem elektrischen Feldgradienten am Kernort setzt einmal voraus, daß ein elektrisches Kernquadrupolmoment, eQ , vorhanden ist. Dabei ist e die Elementarladung und Q ein Tensor 2. Stufe, welcher die Symmetrie der Ladungsverteilung im Kern kennzeichnet. Bedingung für ein von Null verschiedenes eQ ist eine Kerndrehimpulsquantenzahl $I > 1/2$. Der Kernquadrupolmoment-Tensor eQ läßt sich durch das skalare Moment eQ beschreiben, da man annehmen darf, daß der Tensor symmetrisch ist und verschwindende Spur besitzt. Es gilt: $Q \geq 0$, was in Abbildung 1 veranschaulicht ist. Q wird in Einheiten von 10^{-24} cm^2 angegeben. Das zweite Glied in dem die Wechselwirkungsenergie beschreibenden Produkt ist der elektrische Feldgradient $\nabla \bar{E}$ am Kernort. Er wird in Kristallen durch die Ladungsverteilung bestimmt, beispielsweise durch die elektrischen Ladungen, elektrischen Dipolmomente, elektrischen Quadrupolmomente in Ionenkristallen und Molekülgittern, durch Abweichungen der den betrachteten Kern umgebenden Elektronenhülle von der Kugelsymmetrie, durch bindende Elektronen usw.

Im allgemeinen wird man in der Festkörperchemie die Kenntnis des Kernquadrupolmomentes eQ voraussetzen (was nicht trivial ist) und aus dem Studium der Kernquadrupolwechselwirkungsenergie auf die Ladungsverteilung und damit auf die Bindungsverhältnisse im Festkörper schließen.

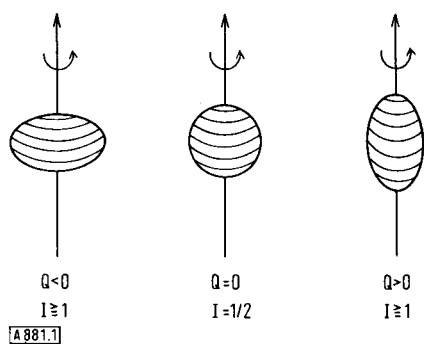


Abb. 1. Kernquadrupolmoment und rotationssymmetrische Ladungsverteilung von Kernen.

Auch das elektrische Kernquadrupolmoment ist mit der Kerndrehimpulsachse verbunden. Analog zur Wechselwirkungsenergie zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{H}_0 tritt hier nun eine Wechselwirkungsenergie zwischen eQ und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort [Gl. (5)] auf. Dabei ist $\nabla \bar{E}$ die 2. Ableitung des Potentials nach den Ortskoordinaten am Kernort, ein symmetrischer Tensor ϕ mit den 3 Hauptachsenkomponenten $\phi_{xx}, \phi_{yy}, \phi_{zz}$; $|\phi_{xx}| \leq |\phi_{yy}| \leq |\phi_{zz}|$. Oft wird die maximale Komponente von ϕ , d.h. ϕ_{zz} , durch eq ausgedrückt, wobei e wiederum die Elementarladung ist.

Die Wechselwirkungsenergie läßt sich ohne allzu große Schwierigkeiten berechnen, und es ergibt sich für den einfachsten Fall ($\phi_{xx} = \phi_{yy}$)

$$E_m = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \phi_{zz} \quad (6)$$

Das Zuführen von Energiequanten $h\nu$, d.h. das Resonanzexperiment, geschieht in praxi ebenso wie beim magnetischen Kernresonanzexperiment durch Bestrahlen der Probe mit elektromagnetischen Wellen der Frequenz ν . Der Übergang vom Energiezustand mit $m = m_a$ zu einem Zustand mit $m = m_b$ wird hier ebenfalls durch die Wechselwirkung der magnetischen Kerndipole mit dem magnetischen Wechselfeld H_1 der eingestrahlten Welle hervorgerufen.

Schließlich soll noch kurz das Energieniveauschema für magnetische Dipole bzw. elektrische Quadrupole im magnetischen Feld, H_0 , bzw. im Gradienten des elektrischen Feldes, ϕ_{zz} , betrachtet werden.

Gl. (3) zeigt, daß die Energieniveaus des Kernspinsystems im magnetischen Feld H_0 proportional zum Feld aufspalten (Abb. 2; Breit-Rabi-Diagramm für $I = 3/2$).

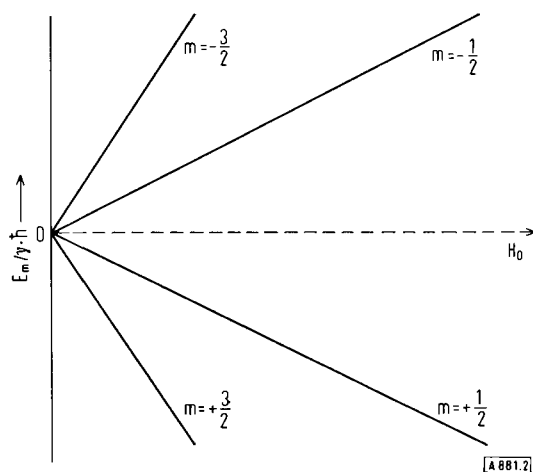


Abb. 2. Breit-Rabi-Diagramm für den Kernspin $I = 3/2$. Die Energieeinheit $E_m/\gamma\hbar$ ist willkürlich gewählt.

Im Experiment erfassen wir nur die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ zwischen zwei benachbarten Energieniveaus. Für den Fall $I = 1/2$ ist dies $\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = \gamma \hbar H_0$. Für $I = 3/2$

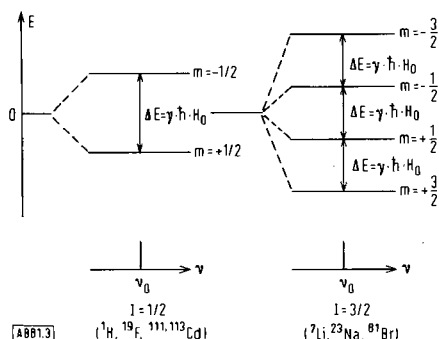


Abb. 3. Energieniveaus von Kernspinsystemen mit $I = 1/2$ und $I = 3/2$ im Magnetfeld. Das System mit $I = 3/2$ ist dreifach entartet (Energiemaßstab willkürlich).

Für den Fall der Wechselwirkung zwischen elektrischen Feldgradienten und Kernquadrupolmoment erhält man die Energieniveauschemata nach Gl. (6), veranschaulicht z. B. für $I = 1$, $I = 3/2$ und $I = 5/2$ in Abbildung 4.

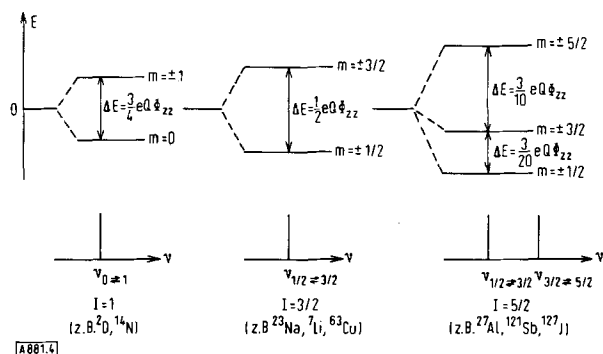


Abb. 4. Energieaufspaltung durch Kernquadrupolwechselwirkung („reine Kernquadrupolresonanz“, PQR) für $I=1, 3/2$ und $5/2$. Da $E \sim m^2$ ist, sind die Systeme entartet. Der Energiemaßstab ist willkürlich gewählt. Als einschränkende Bedingung gilt: $|\varphi_{x1}| = |\varphi_{y1}| = \frac{1}{2} |\varphi_{z1}|$. Die Größe $eQ\varphi_{zz}/h \equiv e^2qQ/h$ wird als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet und meistens in Hertz [Hz] angegeben.

Bisher haben wir nur Resonanzfrequenzen, d.h. Energiezustände, betrachtet. Jedoch spielen in der NMR-Spektroskopie – wie in allen Zweigen der Spektroskopie – Intensitäten und Linienformen ebenfalls eine wichtige Rolle. Die effektiven Intensitäten und Linienformen werden wesentlich von den Wechselwirkungen der Kerndrehimpulse mit ihrer Umgebung bestimmt. Zu ihrer Beschreibung sind zwei Parameter wichtig:

1. die Spin-Gitter-Relaxationszeit (longitudinale Relaxationszeit) T_1 ;
2. die Spin-Spin-Relaxationszeit (transversale Relaxationszeit) T_2 .

Die Bestimmung dieser Parameter führt – wie noch gezeigt werden wird – zu interessanten Ergebnissen für die Festkörperchemie. Auf die Theorie der Relaxationszeiten

Im Gegensatz zur hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie erfährt die Kernresonanzspektroskopie an Festkörpern hinsichtlich des Periodensystems der Elemente nur wenige Einschränkungen. Abb. 5 enthält in schematischer Zusammenstellung die Kerne, an denen NMR- sowie (bei $I > 1/2$) NQR-Experimente durchgeführt werden können. (Instabile Kerne mit kurzer Halbwertszeit, die sich den üblichen experimentellen Methoden entziehen, sind nicht aufgeführt; die Angabe: NMR „leicht“ oder „schwierig“ zu messen, ist eine persönliche Meinung und hängt auch wesentlich von den Relaxationszeiten T_1 und T_2 ab.)

3. Anwendung der Kernresonanz zum Studium von Festkörpereigenschaften

3.1. Magnetische Kern-Kern-Wechselwirkungen im ideal starren Gitter

Der einfachste und auch als erster untersuchte^[8] Fall einer Wechselwirkung im Festkörper, welche der NMR-Methode zugänglich ist, ist die Wechselwirkung zwischen Kernmomenten im starren Gitter. Für die Wechselwirkungsenergie E_{ij} zweier Kerndipole $\vec{\mu}_i$ und $\vec{\mu}_j$ im Abstand \vec{r}_{ij} gilt:

$$E_{ij} = \frac{\bar{\mu}_i \bar{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\bar{\mu}_i \bar{r}_{ij})(\bar{\mu}_j \bar{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (7)$$

Der in der Festkörperchemie wichtigste Fall ist die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Kernen – etwa den beiden Protonen des Wassermoleküls in Kristallhydraten. Qualitativ läßt sich diese Wechselwirkung so deuten, daß am Ort des Protons i zusätzlich zum Feld H_0 ein Feld, herrührend vom magnetischen Moment des Protons j , herrscht [siehe Gl. (4b)], das durch $\pm \mu_{\text{H}} \tau_{\text{H}}^{-1} (3 \cos^2 \theta - 1)$ gegeben ist.

Somit gilt nach *Pake*^[8] für die „Aufspaltung“ der ¹H-NMR im Gitter:

$$\Delta H = 2\alpha [3 \cos^2 \delta \cos^2 (\varphi - \varphi_0) - 1] \quad (7a)$$

wobei $\alpha = \pm \frac{3}{2} \mu_p \cdot r_{ij}^{-3}$ ist. Die Winkel δ , φ und φ_0 geben die Orientierung der Verbindungslinie \vec{r}_{ij} und des magnetischen Feldes \vec{H}_0 zueinander und zu einem Koordinatensystem an (Abb. 6).

Das nach Gl. (7a) für ein Zwei-Spin-System resultierende NMR-Aufspaltungsspektrum von Protonen ist in Abbildung 7 am Beispiel von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12] gezeigt.

Welche Informationen kann man aus den Spektren erhalten?

- a) Die Aufspaltung ΔH hängt sehr empfindlich vom Abstand r_{ij} ab, d.h. der H—H-Abstand lässt sich daher sehr genau bestimmen.
- b) Das Spektrum ist stark winkelabhängig, d.h. man kann die Richtungscosinus des H—H-Vektors gut bestimmen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$\begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{D}^+ \end{matrix}$							
2	Li^+	Be^+	B^+	C^0	N^+	O^0	F^+	Ne^0
3	Na^+	Mg^+	Al^+	Si^0	P^+	S^0	Cl^+	
4	K^0	Ca^0	Sc^+	Ti^0	V^+	Cr^0	Mn^+	$\text{Fe}^0 \text{ Co}^+ \text{ Ni}^0$
5	Cu^+	Zn^0	Ga^+	Ge^0	As^+	Se^0	Br^+	Kr^0
6	Rb^+	Sr^0	Y^+	Zr^0	Nb^+	Mo^0	Tc^+	$\text{Rh}^0 \text{ Pd}^+$
7	Ag^0	Cd^+	In^0	Sn^+	Sb^0	Te^+	J^0	Xe^+
8	Cs^+	Ba^0	La^+	Hf^0	Ta^+		Re^0	$\text{Os}^+ \text{ Ir}^0 \text{ Pt}^+$
9	Au^0	Hg^+	Tl^0	Pb^+	Bi^0			
			$\text{Pr}^0 \text{ Nd}^+$	$\text{Sm}^0 \text{ Eu}^+$	$\text{Gd}^0 \text{ Tb}^+$	$\text{Dy}^0 \text{ Ho}^+$	$\text{Er}^0 \text{ Tm}^+$	$\text{Yb}^0 \text{ Lu}^+$

- ☐ $I = 1/2$ * NMR im Festkörper "leicht" zu messen
- ☐ $I > 1/2$ o NMR im Festkörper "schwierig" zu messen

Abb. 5. Stabile Kerne mit $I \neq 0$ im Periodensystem der Elemente.

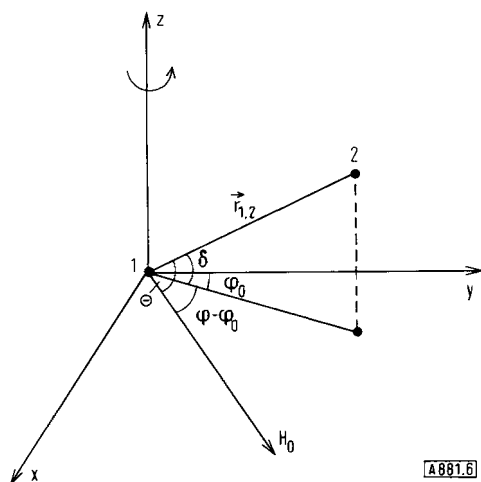


Abb. 6. Skizze eines Zwei-Protonen-Systems (1,2) im Koordinatensystem x, y, z zur Veranschaulichung der Pake-Formel [Gl. (7a)]. $\vec{r}_{1,2}$ ist der Verbindungsvektor des Protonenpaars; $\varphi = \angle [\vec{H}_0, \text{Bezugsachse } (y)]$; $\delta = \angle$ zwischen $\vec{r}_{1,2}$ und der Ebene, die \vec{H}_0 und die Bezugsachse enthält; $\theta = \angle (\vec{r}_{1,2}, \vec{H}_0)$.

Damit erhält man aus einem Einkristall-Spektrum bei Kristallhydraten Länge und Richtung der H—H-Vektoren innerhalb eines Moleküls. Man ist auf andere Informationen angewiesen, um diese Vektoren zum Ursprung der Elementarzelle in Beziehung zu bringen. Sind z. B. die Sauerstoff-Punktlagen der Wassermoleküle in einem Kristallhydrat bekannt, so ist der H—H-Vektor durch das NMR-Experiment auf einen Zylindermantel fixiert.

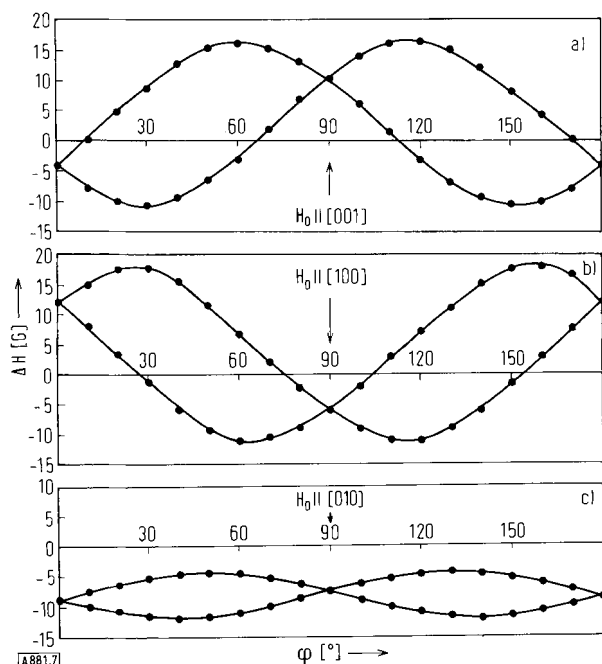


Abb. 7. Pake-Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum von Einkristallen von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; nach [12]. a) Rotationsachse $\parallel [100]$; b) Rotationsachse $\parallel [010]$; c) Rotationsachse $\parallel [001]$.

Um also zu Aussagen über Wasserstoffbrückenbindungen oder allgemein über die Punktlagen der Protonen zu gelangen, benötigt man noch den Winkel zwischen den beiden Vektoren O—H im Molekül oder den Abstand O—H und eine Annahme über die Richtung der

Brückenbindung. Zahlreiche NMR-Untersuchungen über die Geometrie von H_2O -Molekülen in Kristallen wurden bereits durchgeführt (vgl. [9–11]). Für eine vollständige Festlegung der Protonenpositionen im Gitter reichte im Prinzip die Kenntnis der Sauerstoffpunktlagen und die Berücksichtigung der kernmagnetischen ^1H - ^1H -Wechselwirkungen nächster und übernächster Nachbarn im Gitter aus. Wegen der starken Abhängigkeit der Wechselwirkung von r_{ij} ist aber das Auflösungsvermögen der Methode wohl zu gering, um so eine vollständige Kristallstrukturbestimmung des Protonenteilgitters durchzuführen (siehe z. B. [12, 13]).

Oft ist es nicht möglich, geeignete Einkristalle (die beim klassischen Kernresonanzexperiment ungefähr die Größe von 1 cm^3 haben sollten) für die NMR-Untersuchungen zu erhalten. Dann wird man an polykristallinen Proben messen. Für ganz einfache Fälle (Zwei- und Drei-Spin-Systeme) läßt sich ein solches Spektrum nach Gl. (7a) auswerten, wenn man eine Mittelung über die Winkel durchgeführt hat. Aus dem Ergebnis ist jedoch nur r_{ij} zu bestimmen, die Winkelinformation geht verloren. CH_3 -Gruppen oder $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ionen in Festkörpern sind so in mehreren Arbeiten studiert worden. Ein typisches Beispiel ist die Protonenresonanz in kristallisiertem $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das als $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{NO}_3]^-$ aufzufassen ist [14] (Abb. 8).

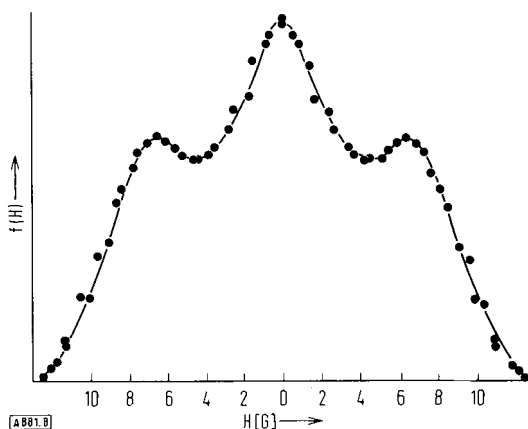


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum von kristallisiertem $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die experimentellen Daten (Punkte) wurden bei 90°K erhalten. Die ausgezogene Kurve ist nach der Theorie von Van Vleck für ein H_3O^+ -Ion berechnet (die Protonen befinden sich auf einem Dreieck mit der Kantenlänge 1.72 \AA). Der Ordinatenmaßstab ist willkürlich gewählt [14].

Bereits bei einem Vier-Spin-System, z. B. NH_4^+ , CH_4 usw., ist die Auswertung nach Pake für Kristallpulver und auch für den Einkristall nicht mehr brauchbar. Man ist dann auf das Verfahren nach Van Vleck, die „Methode der höheren Momente“, angewiesen [15]. Zahlreiche Beispiele dazu sind in der Literatur zu finden. Jedenfalls ist die ^1H -NMR-Messung als Ergänzung zu den Beugungsmethoden sehr von Nutzen.

Außer der Wechselwirkung zwischen Protonen im Gitter kommen für eine Auswertung der NMR zur Abstandsbestimmung nur noch solche zwischen ^{19}F - und vielleicht ^{31}P -Kernen sowie Wechselwirkungen $^1\text{H} \leftrightarrow ^{19}\text{F}$, $^1\text{H} \leftrightarrow ^{31}\text{P}$ und $^{31}\text{P} \leftrightarrow ^{19}\text{F}$ in Frage. Bei allen anderen Kernen ist die

Abstandsbestimmung (und Punktlagenbestimmung) mittels Kernresonanz zu ungenau, um mit den Beugungsmethoden konkurrieren zu können.

3.2. Wechselwirkung Kern-Elektronenhülle im starren Gitter

3.2.1. Die chemische Verschiebung

Von der Anwendung der NMR-Methode in der Molekülspektroskopie weiß man, daß dort zwei Effekte das Resonanzspektrum charakterisieren: die chemische Verschiebung und die elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung. Bei Festkörpern spielt der zweite Effekt kaum eine Rolle; die durch ihn hervorgerufene Hyperfeinstruktur im Spektrum wird in den meisten Fällen von den durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachten Linienbreiten überdeckt. Hingegen ist es möglich, die chemische Verschiebung zu studieren.

Als Ergebnis einer Untersuchung der chemischen Verschiebung erwarten wir Aussagen über die chemische Bindung. Bei Festkörpern sind jedoch die chemischen Verschiebungen in vielen Fällen von sehr viel stärkeren Effekten, z.B. den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, überlagert; daher sind solche Verschiebungen nur unter bestimmten Bedingungen einfach meßbar. Wir wollen deshalb diese Wechselwirkungen nach experimentellen Gesichtspunkten aufteilen. Dabei ist zu beachten, daß der „Gesamthub“ in der chemischen Verschiebung der NMR stark von der Ordnungszahl (oder besser der Zahl der Elektronen in der Atomhülle) abhängt, und zwar nimmt der Effekt mit steigender Elektronenzahl zu (*Lamb*). So weiß man aus der hochauflösenden NMR-Spektroskopie, daß die Verschiebungen, definiert durch

$$\delta = \frac{H_{\text{Probe}} - H_{\text{Standard}}}{H_{\text{Standard}}} 10^6 \quad (8)$$

für ^1H -NMR einen Bereich von ca. 30 ppm umfassen. Für ^{11}B ist dieser Bereich bereits 150 ppm, für ^{19}F ca. 300 ppm, für ^{14}N ca. 600 ppm, für ^{18}O ca. 800 ppm, für ^{119}Sn ca. 2000 ppm und für ^{207}Pb ca. 15000 ppm.

3.2.2. Chemische Verschiebung der NMR von Kernen mit $I = 1/2$

1. *Schwere Kerne* (Massenzahl > 100): Hier liegen die chemischen Verschiebungen der NMR im Bereich einiger 10^3 ppm, d.h. sie betragen bei einem Feld H_0 von 10000 Oe bis zu 100 Oe. Andererseits sind die Radien der schweren Atome und Ionen ziemlich groß ($> 1 \text{ \AA}$), so daß durch Kern-Kern-Wechselwirkung nach Gl. (7a) bedingt die Linienbreiten ca. 1 Oe erreichen (eine Ausnahme ist Tl-Metall).

Man kann also die chemischen Verschiebungen der NMR in Festkörpern an den Kernen ^{207}Pb , ^{205}Tl , ^{203}Tl , ^{199}Hg , ^{195}Pt , ^{119}Sn , ^{113}Cd , ^{109}Ag , ^{107}Ag gut beobachten, indem man das Spektrum gegen einen Standard in der üblichen Weise registriert (siehe z.B. ^[25, 26, 32]).

2. *Leichte Kerne*: Dazu gehören vor allem die Kerne ^1H , ^{19}F und ^{31}P . Ihre magnetischen Momente sind recht

hoch, so daß die magnetische Kern-Kern-Dipolwechselwirkung zu beträchtlichen Linienbreiten führt. Andererseits ist die chemische Verschiebung gering. Um die chemische Verschiebung „herauszuschälen“ und die Kern-Kern-Wechselwirkung entsprechend Gl. (7a) zu unterdrücken, gibt es zwei Verfahren:

a) Rotierende Festkörper-Probe nach Andrew^[16] und Love^[17]: Eine Reihe von Festkörperwechselwirkungen hängt vom Winkel zwischen H_0 und der für die Wechselwirkungen der Kerne mit ihrer Umgebung maßgeblichen Richtung im Kristall nach einem Gesetz ab, das den Term $(3\cos^2\theta - 1)$ enthält (vgl. z.B. Gl. (7a) und Abb. 6). Durch schnelle Rotation der Probe um eine Achse, die mit dem Feld H_0 den Winkel $\theta = 54^\circ 44'$ einschließt, können diese Wechselwirkungen teilweise ausgemittelt werden, da dann $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ ist. Die experimentelle Anordnung ist allerdings nicht einfach. Andrew et al.^[16] haben so z.B. die chemische Verschiebung von ^{31}P -Resonanzen an einigen kristallisierten Phosphorverbindungen untersucht und dabei die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der ^{31}P -NMR von Phosphorverbindungen (δ in ppm, bezogen auf 85-proz. H_3PO_4); nach [16].

Substanz	δ		
P_4S_3	- 72,	+ 103	
P_4S_5	- 200,	- 20,	+ 120
P_4S_{10}	- 45		
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+ 12		
PCl_3 ($[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$)	- 91,	+ 282	
Zn_3P_2	+ 217,	+ 250	

b) Multiple Impuls-Kernspinspektroskopie nach Waugh et al.^[18]: In der Kernspin-Impulsspektroskopie kann man durch geeignete Hochfrequenzimpulsfolgen den resultierenden Magnetisierungsvektor $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i$ in bestimmte Richtungen zum äußeren Feld H_0 drehen und so beim Studium der chemischen Verschiebung unerwünschte Wechselwirkungen ausschalten. Dieses Verfahren ist zur Zeit in rascher Entwicklung, und es bleibt abzuwarten, als wie allgemein anwendbar in der Festkörperchemie es sich erweisen wird.

3.2.3. Chemische Verschiebung der NMR von Kernen mit $I > 1/2$

Hier haben wir zu unterscheiden zwischen Kernen, deren Punktsymmetrie im Gitter kubisch – d.h. durch die Punktgruppen 23, $m\bar{3}$, 432 , $4\bar{3}m$ oder $m\bar{3}m$ gekennzeichnet – ist, und solchen mit niedrigerer Punktsymmetrie.

Im zuletztgenannten Falle sind die Wechselwirkungen zwischen Kern und Umgebung von den Kernquadrupolwechselwirkungen erheblich beeinflußt, und die chemische Verschiebung der NMR kann nur am Einkristall studiert werden. (Eine vollständige Aussage über die chemische Verschiebung kann für alle Kerne mit nichtkubischer Punktsymmetrie nur am Einkristall erhalten werden, da die chemische Verschiebung eine Tensorgröße ist.) Für diamagnetische Kristalle liegen wenige vollständige Messungen der chemischen Verschiebung der NMR von Kernen mit $I > 1/2$ und nicht-kubischer Punktsymmetrie

vor. Neuere Untersuchungen stammen z.B. von *Spiess, Haas und Hartmann*^[31]. Die Autoren haben Einkristalle von Kobalt(III)-Komplexen untersucht und jeweils den Tensor der chemischen Verschiebung sowie den Kernquadrupolkopplungstensor bestimmt. Es wurde eine lineare Beziehung zwischen der Verschiebungsanisotropie und der Kernquadrupolkopplungskonstante gefunden und im Rahmen der MO-Theorie diskutiert.

Eine Reihe von Untersuchungen wurde an Kernen $I > 1/2$ in Kristallen mit kubischer Punktsymmetrie vorgenommen. Das Hauptaugenmerk richtete sich auf die Alkalimetallhalogenide und Ammoniumhalogenide. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , die über $\lg T_1 = A - a \cdot \lg \sigma$ (σ = Abschirmkonstante) mit der chemischen Verschiebung zusammenhängt, wurden untersucht^[19–24]. Die Deutung der Meßergebnisse geht in zwei Richtungen: a) Annahme eines kovalenten Bindungsanteiles, b) Berücksichtigung des Einflusses des Kristallpotentials und der Überlappungseffekte.

Das zweite Modell (b) zeigt befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie und dürfte auch für die Diskussion der chemischen Verschiebungen sowie der Bindung in komplizierter aufgebauten Ionenkristallen von Bedeutung sein.

3.2.4. Knight-Verschiebung (chemische Verschiebung in Metallen und Legierungen)

Ein Schwerpunkt der NMR-Spektroskopie an Festkörpern ist zur Zeit die Messung der chemischen Verschiebung in Metallen und Legierungen. *Knight* hatte 1949 gefunden, daß in Metallen eine Verschiebung der kernmagnetischen Resonanz auftritt, die auf den Paramagnetismus der Leitungselektronen zurückzuführen ist. Diese Verschiebung, „Knight-shift“ oder Knight-Verschiebung genannt, beträgt bis zu 30000 ppm (bezogen auf ein diamagnetisches Salz in wäßriger Lösung)^[27]. Die Knight-Verschiebung K ist gegeben durch

$$\frac{H_{\text{Metall}} - H_{\text{Standard}}}{H_{\text{Standard}}} = K = \frac{8\pi}{3} \chi_p V_0 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F \quad (9)$$

wobei χ_p die paramagnetische Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen, V_0 das Atomvolumen und $\psi(0)$ die über das Volumen V_0 normierte Wellenfunktion eines Elektrons mit der Fermi-Energie E_F ist. $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$ bedeutet also die mittlere Elektronendichte am Kern für alle Elektronenzustände an der Fermi-Oberfläche. Es ist klar, daß man recht weitgehende Aussagen aus einer Messung der Knight-Verschiebung K erhält, wenn man χ_p kennt (z.B. für die Metalle Li, Na, Rb, Be)^[28]. Auch die Anisotropie von K in nicht-kubischen Metallen ist von Interesse und kann studiert werden.

In einfacher Weise lassen sich Änderungen der Valenzelektronenkonzentration (VEK) durch Messung von K erfassen. Ein Beispiel hierfür ist das metallische System V-Cr-H, wo gezeigt wurde, daß sich K proportional zu VEK ändert^[29]. In Abbildung 9 sind die Ergebnisse sowohl für K als auch für $1/T_1 T$ als Funktion von VEK dargestellt.

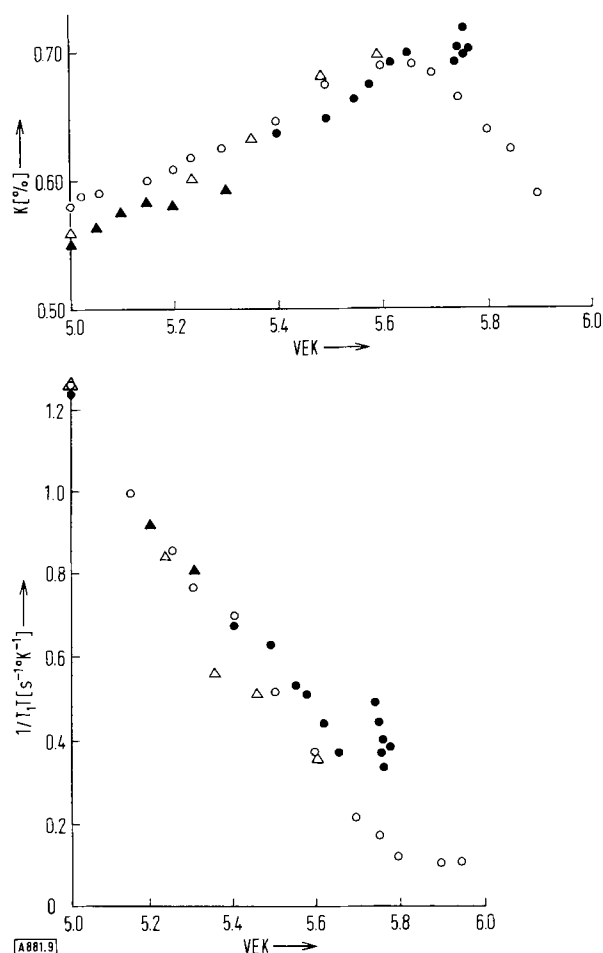


Abb. 9. O, Δ = $V_{(1-x)}Cr_x$; \bullet = $V_{(1-x)}Cr_xH_y$; Δ = V-H_y. Knight-Verschiebung der ^{51}V -NMR als Funktion der Valenzelektronenkonzentration VEK in den Systemen V-Cr, V-Cr-H und V-H [29].

Zu den Problemen, die durch Kernresonanzexperimente berührt werden, gehören z.B. auch die Oszillationen der Leitungselektronendichte in Metallen um ein Verunreinigungsatom herum. Zusammenfassende Berichte über die Knight-Verschiebung sind von *Rowland*^[27] und von *Lütgemeier*^[30] gegeben worden.

Bei der Untersuchung von Festkörpern ergibt sich die Schwierigkeit, daß man chemische Verschiebung und Knight-Verschiebung in vielen Fällen nicht trennen kann, da eben nur der gesamte Effekt der inneren Felder $\sum_i H_i$ gemessen wird (vgl. z.B. ^[59]). Bei Kenntnis des g-Faktors für die Leitungselektronen ist die Aufspaltung von δ_{gesamt} in $\delta_{\text{gesamt}} = \delta_{\text{chem}} + \delta_{\text{Knight}}$ möglich ($\delta_{\text{Knight}} \equiv K$).

3.3. Kern-Elektronen-Wechselwirkung in Stoffen mit permanenten magnetischen Momenten der Einzelteilchen

3.3.1. Kern-Elektronen-Wechselwirkung in paramagnetischen Stoffen

An Kristallen mit paramagnetischen Ionen (ungepaarten Elektronen) läßt sich das innere magnetische Feld H_i mit sehr gutem Erfolg durch NMR-Messungen studieren. Der einfachste Fall ist der einer reinen Dipolkopplung zwischen dem Elektronenspin am Ort des paramagneti-

schen Ions und einem Kernspin im Gitter, z.B. zwischen dem magnetischen Moment von Cu^{2+} -Ionen und den Protonen in Kupfersalzen wie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[33], $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[34] oder $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[35]. Man kann für die Verschiebung der ^1H -NMR-Frequenz (nach Korrektur für die ^1H - ^1H -Wechselwirkungen) gegenüber der Zeeman-Frequenz $\omega_0 = \gamma H_0$ eine Proportionalität zur Suszeptibilität χ erwarten. Dabei ist zu beachten, daß diese Verschiebung richtungsunabhängig sein soll. Die relative Verschiebung zweier Gruppen von ^1H -Resonanzlinien von $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Funktion der Temperatur (Curie-Gesetz) ist in Abbildung 10 gezeigt.

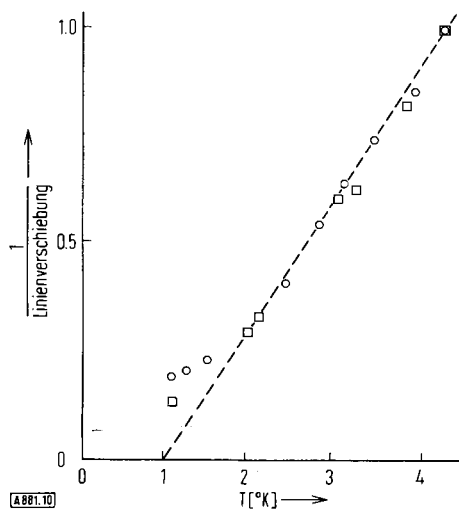


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der relativen Aufspaltung zwischen zwei Gruppen von ^1H -NMR-Linien von $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $H_0 \parallel [110]$. $\bigcirc \cong \omega_0 = 30 \text{ MHz}$; $\square \cong \omega_0 = 15 \text{ MHz}$ [34].

In vielen Fällen ist aber die Auswirkung der Austauschkorrelation für die Kopplung Elektronenspin-Kernspin dominant. Das wird deutlich, wenn man das NMR-Spektrum von Kernen solcher Atome untersucht, die einen Anteil an kovalenter Bindung zum paramagnetischen Ion besitzen. Dann treten sehr starke Kopplungen auf. Abbildung 11 gibt das ^1H -NMR- und das ^{19}F -NMR-Spektrum von Einkristallen von $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wieder ($\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin; in der Ebene senkrecht zur zweizähligen Achse $[010]$ befindet sich das Cu^{2+} -Ion koplanar mit zwei F^- -Ionen im Abstand von 1.89 \AA ; die beiden Wasser-O-Atome sind in Richtung der b-Achse $\pm 1.93 \text{ \AA}$ vom Cu^{2+} -Ion entfernt). Während die Wechselwirkung $\text{Cu}^{2+} - ^1\text{H}$ zwischen 77 und 300°K schwach ist und nur einen anisotropen Anteil enthält, wird die ^{19}F -NMR vom Elektronenspin stark beeinflusst – und zwar sowohl isotrop als auch anisotrop.

Aus solchen Messungen kann man die „Verteilung“ der ungepaarten Elektronen über das Gitter berechnen. Für $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fanden Itoh und Kamiya^[34] bei $T = 4.2^\circ\text{K}$: ca. 80% der Dichte an Cu^{2+} , 2% an jedem O, 0.1% an jedem H von H_2O , weniger als 0.5% am Kation (K^+ bzw. NH_4^+) und ca. 16% an den vier Cl^- . Als weitere Beispiele seien Untersuchungen der Kern-Elektronen-Wechselwirkung und des Suszeptibilitätstensors durch NMR-Messungen an ^{17}O in MnO und CoO ^[36] sowie das Studium des magnetischen Ver-

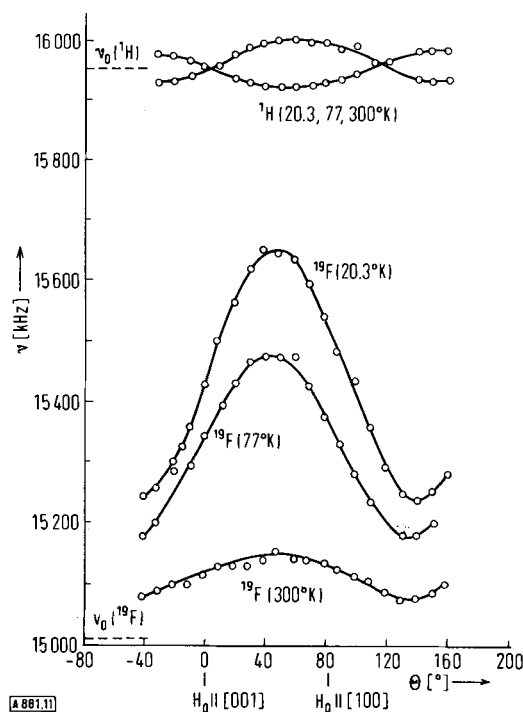


Abb. 11. Winkelabhängigkeit der ^1H -NMR und der ^{19}F -NMR in $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen. \vec{H}_0 liegt in der a, c-Ebene. $\nu_0(^1\text{H}) = \gamma_{\text{H}} \cdot H_0 / 2\pi = 15.954 \text{ MHz}$ und $\nu_0(^{19}\text{F}) = \gamma_{\text{F}} \cdot H_0 / 2\pi = 15.001 \text{ MHz}$ entsprechen den Larmor-Frequenzen beim Feld H_0 [35].

schiebungstensors am Ort der Cl^- -Ionen in CsNiCl_3 und CsCuCl_3 ^[37] erwähnt.

Viele Untersuchungen befassen sich mit dem Mechanismus der Kernspin-Gitter-Relaxation in paramagnetischen Stoffen.

3.3.2. NMR in Kristallen mit kollektivem magnetischem Verhalten (Ferro- und Antiferromagnetismus)

Zahlreiche Arbeiten haben in den letzten Jahren aufgezeigt, daß sich die NMR-Spektroskopie hervorragend dazu eignet, die magnetische Struktur und innere Felder in Kristallen mit kollektivem magnetischem Verhalten zu studieren.

1. *Antiferromagnetische Kristalle:* Unterhalb des Néel-Punktes bilden sich geordnete magnetische Strukturen aus, die auf eine mikroskopische Kompensation der Spins ausgerichtet sind. Die Untersuchung des NMR-Spektrums verschiedener Kerne in Einkristallen unterhalb der Néel-Temperatur läßt die Bestimmung des magnetischen Feldes (Stärke und Richtung) am Ort dieser Kerne zu. Daraus kann die magnetische Struktur (magnetische Raumgruppe) erhalten werden. So gelang Spence et al.^[38] durch eine eingehende Untersuchung der NMR-Spektren von ^{35}Cl , ^{133}Cs und ^1H in $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Bestimmung der magnetischen Raumgruppe. Als typisches Beispiel für das innere Feld am Ort der ^1H -Kerne ist in Abbildung 12 $\nu(^1\text{H})$ im Nullfeld $H_0 = 0$ als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Abbildung 13 zeigt $\nu(^{133}\text{Cs})$ als Funktion des Winkels θ mit $H_0 = 5320 \text{ Oe}$. Die schwache Quadrupolwechselwirkung ist erkennbar (Beispiel für die Überlagerung von magnetischen und elektrischen Kristallfeldern). Die magne-

tische Kernresonanz in magnetisch geordneten Stoffen ist jedenfalls eine wertvolle Ergänzung zur Neutronenbeugung.

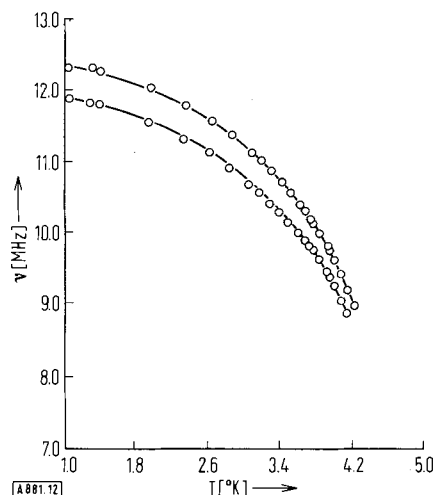


Abb. 12. ^1H -NMR-Frequenzen der Protonen in Einkristallen von $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Funktion der Temperatur. Das äußere Feld H_0 ist = 0 (Nullfeldresonanz) [38].

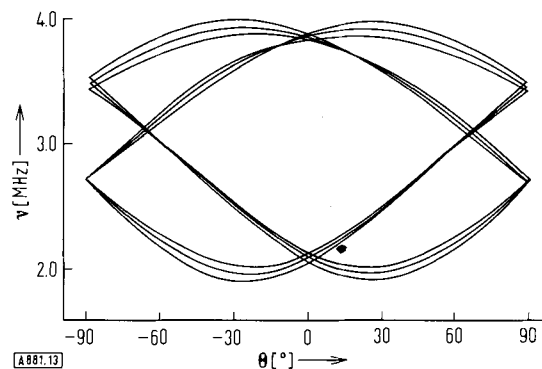


Abb. 13. Winkelabhängigkeit der ^{133}Cs -Resonanz in Einkristallen von $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einem äußeren Feld von 5320 Oe. Beim Winkel $\theta = 0$ ist $H_0 \parallel [010]$. Die Aufspaltung jeder Kurve in drei Linien zeigt die Quadrupolwechselwirkung. Es sind die Übergänge $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$; $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ gezeichnet. $T = 4,2^\circ\text{K}$; $H_1 = 1,88 \text{ kOe}$ [38].

2. Ferromagnetische Kristalle: Besonders starke innere Magnetfelder kann man in ferromagnetischen Stoffen erwarten. Hier werden sowohl die NMR-Spektren der Kerne mit paramagnetischer Hülle als auch die Spektren anderer Kerne beobachtet. Dabei ist in vielen Ferromagnetika das innere Feld sehr hoch; es reicht aus, um das Experiment ohne Zuhilfenahme eines äußeren Feldes durchzuführen!

Das wichtigste Ergebnis ist wohl die Bestimmung innerer Felder. Der Pionierarbeit von Gossard und Portis^[39] sind zahlreiche andere Arbeiten gefolgt. Als Beispiel sei in Abbildung 14 das durch NMR-Experimente bestimmte Hyperfeinfeld am Ort des ^{59}Co -Kernes in Eisen-Kobalt-Legierungen angeführt^[40].

Über Kernmagnetische Resonanz in magnetischen Stoffen berichtete zusammenfassend Bose^[41].

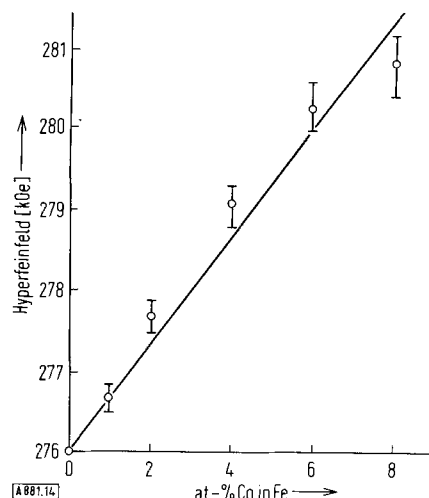


Abb. 14. Durch NMR-Messungen bestimmtes Hyperfeinfeld am Ort des ^{59}Co -Kernes in Fe-Co-Legierungen als Funktion der Co-Konzentration [40].

4. Anwendung der Kernresonanz zum Studium elektrischer Felder (Kristallfelder) in Festkörpern

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Anwendung der NMR-Methode zur Untersuchung von inneren magnetischen Feldern H_i verschiedenen Ursprungs in Kristallen diskutiert. Ein ebenfalls weiter Anwendungsbereich der Methode ist aber auch das Studium der elektrischen Feldgradienten in Kristallen durch Messung der Wechselwirkungsenergie $eQ \cdot \varphi_{zz}$ [siehe Gl. (6)]. Voraussetzung hierfür ist ein Kern mit $I > 1/2$. Diese Voraussetzung wird von einer Anzahl stabiler Isotope hoher Häufigkeit erfüllt (siehe Abb. 5). Der Nutzen der Methode für die systematische Verwandtschaftserforschung in der Festkörperchemie ist leider durch eine Quadrupolmoment-Lücke in der II. Gruppe (Mg, Ca, ...; Ausnahme: Be) und in der IV. Gruppe (C, Si, ...) eingeschränkt.

Ein großer Teil der NMR-Experimente an Kernen mit $I > 1/2$ in Kristallen ist auf das Studium der chemischen Bindung in Molekülen ausgerichtet. Die Messung an Festkörpern ist dabei durch die Methode bedingt, weniger durch die Fragestellung. Das Hauptaugenmerk gilt der Untersuchung von ^2D , ^{11}B , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{81}Br und ^{127}I in organischen Molekülen. Die Energie-Gleichung für die Kernquadrupolwechselwirkung [Gl. (6)] enthält zum einen das Kernmoment eQ , zum anderen den Feldgradienten φ_{zz} . Dieser Gradient wird durch die den Kern umgebenden elektrischen Ladungen hervorgerufen:

- durch die Punktladungen, Dipole, Quadrupole im Gitter, die am Ort des Atoms einen Gradienten φ_{zz} erzeugen;
- durch die Elektronenhülle des betrachteten Kernes, die durch die äußeren Felder verzerrt werden kann;
- durch die bindenden Elektronen in Molekülen, deren Verteilung um den betrachteten Kern stark von der Kugelsymmetrie abweicht und die so einen hohen Feldgradienten am Kernort erzeugen.

Betrachten wir zuerst den Fall c): Die elektrischen Feldgradienten am Kernort und somit die Kopplungskonstanten

lassen Schlüsse auf die chemische Bindung zu. Aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten mit derjenigen eines „rein kovalente“ Bindung aufweisenden Standards

(z. B. $\frac{eQ\varphi_{zz}}{h}$ (XCl) verglichen mit $\frac{eQ\varphi_{zz}}{h}$ (Cl₂))

gehen Informationen über die Bindungsverhältnisse hervor^[42, 43]. Im wesentlichen studiert man dabei jedoch Moleküleigenschaften; der Festkörper ist ein „experimentell notwendiges Übel“ und trägt zu den Effekten nur mit meistens unerwünschten Störtermen bei^[48]. Aus derartigen Untersuchungen kann man Aufschlüsse erhalten über:

1. die chemische Bindung in Molekülen (Bindungsstärke);
2. Bindungswinkel (durch Einkristall-Messungen – Zeeman-Aufspaltung),
3. die Symmetrie der bindenden Elektronen (Doppelbindungscharakter), durch Studium der Komponenten $\varphi_{\nu\nu}$ ($\nu = x, y, z$) des elektrischen Feldgradiententensors und damit des Asymmetrieparameters $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz}$; $0 \leq \eta \leq 1$,
4. Symmetrieelemente und Punktlagensymmetrie im Kristallgitter.

Eingehendere Auskunft über diese Arbeitsrichtung findet man in^[42, 43, 46, 47].

In Ionengittern oder in Gittern mit starkem Anteil an Ionenbindung zwischen den Atomen – Fall a) und b) – wird die Wechselwirkung zwischen den Kernen und ihrer Umgebung stark vom Gitter beeinflusst. Andererseits ist hier die Wechselwirkungsenergie zwischen dem elektrischen Kernquadrupol und dem elektrischen Feldgradienten oft nur schwach; man untersucht dann diese Wechselwirkung als Überlagerung der Zeeman-Aufspaltung. Die Verhältnisse im Energieniveauschema für $I = 3/2$ sind in Abbildung 15 dargestellt.

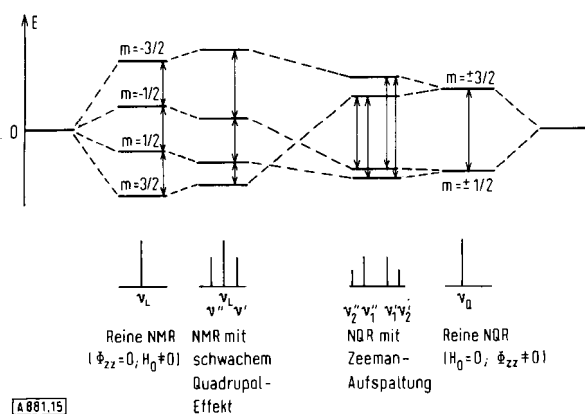


Abb. 15. Energieniveauschema für einen Kernspin $I = 3/2$ unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes H_0 und eines Feldgradienten φ_{zz} .

Ein einfaches Beispiel einer schwachen Quadrupolwechselwirkung in direkter Beobachtung am Oszillographen zeigt Abbildung 16 für den Fall der ^{23}Na -NMR in $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; in Abbildung 17 ist sodann das voll-

ständige „Rotationsdiagramm“ der Quadrupolaufspaltung des NMR-Spektrums von ^{23}Na in dieser Verbindung angegeben.

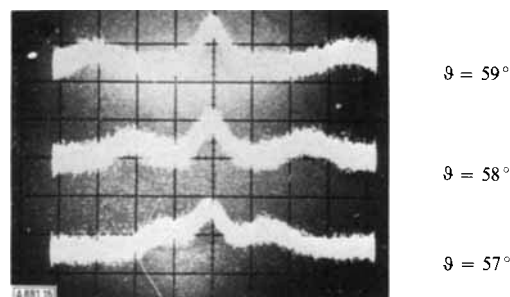


Abb. 16. ^{23}Na -Resonanz in $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Drehung um $\{100\}$. θ = Winkel zwischen $[001]$ und H_0 . 1 cm (Schirm) \cong 4 kHz [66].

In vielen Fällen muß zur Auswertung der Experimente allerdings das Zwischengebiet der Zeeman-Aufspaltung, gestört durch schwache Quadrupolwechselwirkungen, einerseits und der reinen Quadrupolresonanz andererseits

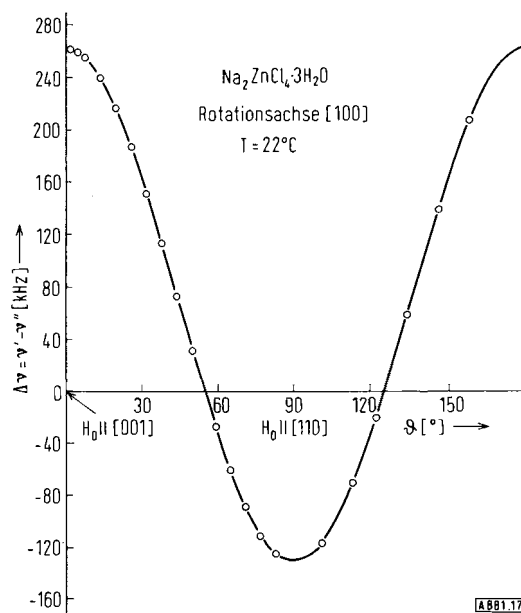


Abb. 17. Satellitenabstand $\Delta\nu = |\nu_{1/2, -3/2} - \nu_{-1/2, -3/2}|$ im NMR-Spektrum von ^{23}Na in Einkristallen von $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Funktion des Winkels zwischen H_0 und der Kristallachse $[001]$ des trigonalen Kristalls [66].

(Abb. 15), herangezogen werden. So erhält man die größtmögliche Information über den untersuchten Festkörper. Die Anordnung der Energieniveaus aller möglichen Verhältnisse von Zeeman-Energie $\nu_L = \gamma H_0/2\pi$ und Kernquadrupolwechselwirkungsenergie e^2qQ/h eines Korns mit $I = 5/2$ gibt für den Winkel $\theta = 0^\circ$ bzw. 60° zwischen H_0 und φ_{zz} Abbildung 18 bzw. 19 wieder^[67].

Die praktische Auswertung solcher Übergangszustände wird bei NMR-Messungen an Chlorokomplexen^[37], Perjodaten, Perrhenaten usw. notwendig.

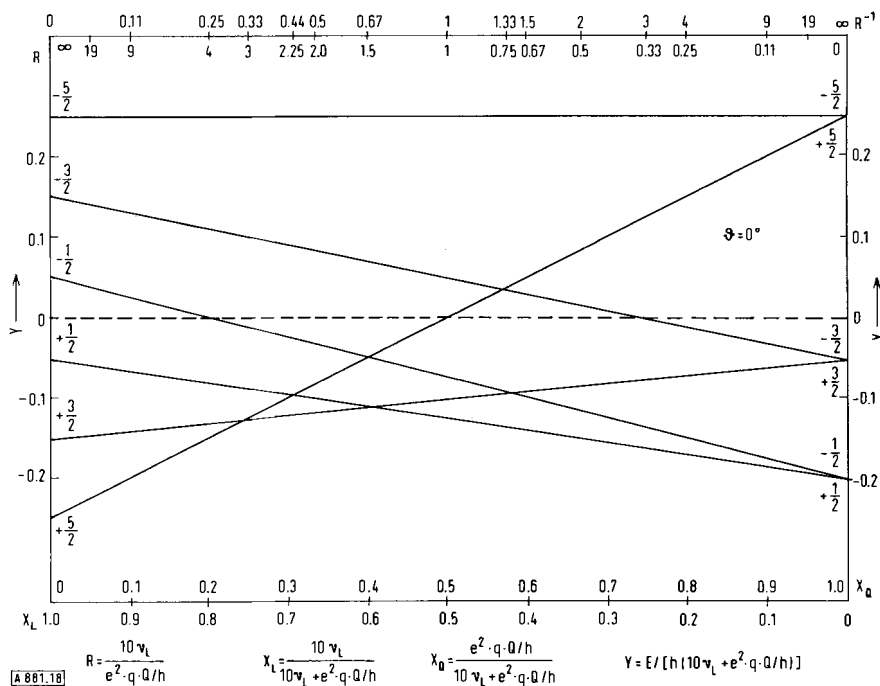


Abb. 18. Energieniveaudiagramm für einen Kernspin $I = 5/2$ unter dem Einfluß eines elektrischen Feldgradienten und eines äußeren Feldes H_0 für verschiedene Verhältnisse der Wechselwirkungsenergien $E_{\text{Larmor}}/h : e^2 q Q/h$. Der Winkel ϑ zwischen φ_{zz} und H_0 ist 0° .

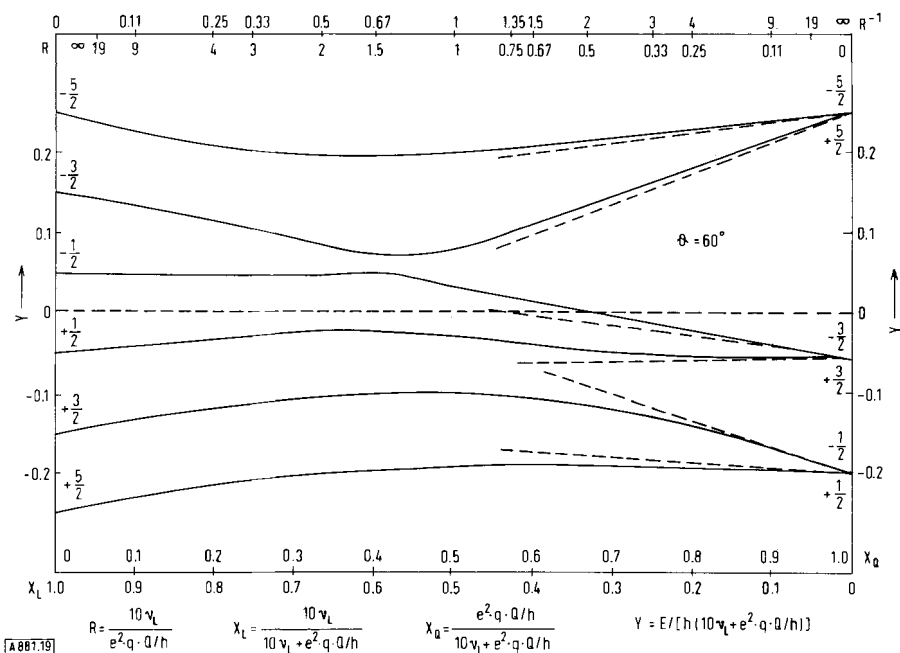


Abb. 19. Energieniveaudiagramm für einen Kernspin $I = 5/2$ unter dem Einfluß eines elektrischen Feldgradienten und eines äußeren Feldes H_0 für verschiedene Verhältnisse der Wechselwirkungsenergien $E_{\text{Larmor}}/h : e^2 q Q/h$. Der Winkel ϑ zwischen φ_{zz} und H_0 ist 60° .

Aus diesen Experimenten erhält man insbesondere Informationen über:

1. die Kristallstruktur: das NMR-Experiment läßt Aussagen über die Punktsymmetrie des betrachteten Kerns und über die Symmetrieelemente der Elementarzelle zu (nur die Laue-Gruppen beeinflussen das Spektrum),

2. die Ladungsverteilung in den Kristallen, die Anordnung der Punktladungen, die Richtung und Stärke der induzierten Dipol- und Quadrupolmomente usw.; diese Aussagen gehen indirekt aus einer Modellrechnung hervor, die sehr empfindlich auf die Punktlagen der Ionen (Atome) im Gitter ansprechen kann^[45, 61],

3. den Bindungscharakter (Ionenanteil) – wie bereits bei den Molekülkristallen erwähnt,

4. die Deformierbarkeit der Elektronenhülle im Festkörper: der am Kernort wirksame elektrische Feldgradient φ_{zz} setzt sich zusammen aus dem „äußeren“ Gradienten φ_{zz}^a und dem in der zum betrachteten Kern gehörenden Hülle induzierten Gradienten φ_{zz}^i . Es gilt

$$\varphi_{zz} = \varphi_{zz}^a + \varphi_{zz}^i = \varphi_{zz}^a (1 - \gamma_\infty) \quad (10)$$

wobei γ_∞ der Sternheimer-Faktor ist. Dieser, nur rechnerisch zugänglich, hängt sehr stark von der Dichteverteilung der Elektronen in der Hülle ab. Das NMR-Experiment ermöglicht eine Überprüfung der quantenmechanischen Rechnungen. γ_∞ ist für die meisten Ionen negativ und kann bei schwereren Ionen Werte bis -200 annehmen.

Die Theorie der Quadrupolwechselwirkungen in Ionenkristallen wurde von *Cohen und Reif*^[44] ausführlich behandelt, die Literatur von 1960–1966 in^[45] zusammengefaßt. Im allgemeinen wird man – wenn möglich – an Einkristallen messen. Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung von Kristallpulvern führt aber ebenfalls zu wertvollen, wenn auch weniger weitgehenden Aussagen.

Ein Nachteil der Interpretation von NMR-Untersuchungen der Kristallfelder ist die Tatsache, daß man über die Kristallfelder meistens nur quantitative Aussagen – nach entsprechend langwierigen Rechnungen – machen kann. Qualitative Aussagen sind sehr schwierig zu erhalten. Das liegt daran, daß die ziemlich aufwendigen Messungen an Einkristallen kaum systematisch für isotype Festkörper durchgeführt worden sind. Als Beispiel für einen qualitativen Zusammenhang sei die lineare Abhängigkeit des elektrischen Feldgradienten am Ort des Al^{3+} -Ions in Alaunen vom Radius des einwertigen Kations in Abbildung 20 (nach^[60] und Literaturwerten) dargestellt. Ein weiteres Beispiel ergaben Mößbauer- und NMR-Experimente an verschiedenen Granaten^[62–65].

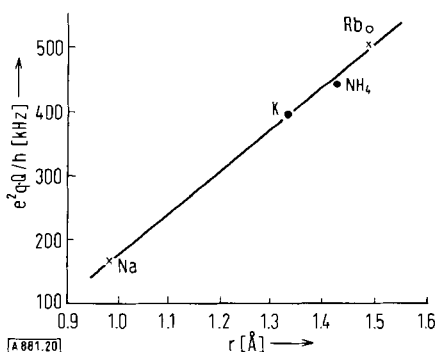


Abb. 20. Quadrupolkopplungskonstanten e^2qQ/h von ^{27}Al in Sulfat-Alaunen als Funktion des Ionenradius r (M^{1+}) [60].

4.1. Kristallbaufehler

Eine leistungsfähige Methode ist die NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung von Gitterstörungen. Dabei sind es vor allem die durch Störungen hervorgerufenen elektri-

schen Feldgradienten, die die Kernmagnetische Resonanz beeinflussen und daher studiert werden können. So wirken sich Spannungen als Folge des Bearbeitens von Metallen im kalten Zustand in den Linienbreiten von NMR-Spektren aus^[27]. Ähnlich ist das Studium von Versetzungen auch in nichtmetallischen Festkörpern möglich. Anhand von Einkristall-Messungen können recht detaillierte Angaben über Versetzungen gemacht werden^[49].

Defekte in Festkörpern wurden eingehend an Alkalimetallhalogeniden untersucht^[6], und in neuerer Zeit hat *Andersson*^[50] interessante, detaillierte Ergebnisse über die Verzerrungen um ein Fremdion herum in einfachen Mischkristallen erhalten. Die Entwicklung empfindlicher Kern-Kern-Doppelresonanzverfahren erlaubt es jetzt, auch Kristalle mit geringem Gehalt an Störatomen zu studieren und so Auskunft über Kristallfelder und Feldsymmetrie am Ort der nächsten und übernächsten Nachbarn von Störatomen (-ionen) zu erhalten (vgl. z. B. ^[51]). Paramagnetische Zentren und ihre Wechselwirkungen mit der Umgebung können über die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und über Elektronen-Kern-Doppelresonanzexperimente (ENDOR) bestimmt werden.

4.2. Gläser und Hochpolymere

Es sollte hier kurz erwähnt werden, daß die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Kernen und ihrer Umgebung gering ist (die elektrischen Feldgradienten fallen vom Aufpunkt aus mit $1/r^3$ ab). Daher ist für das NMR-Experiment in erster Näherung die Nahordnung maßgebend, und ein Glas verhält sich im Experiment ähnlich wie Kristallpulver. Die Punktsymmetrien am Ort von Alkalimetallionen, Al^{3+} , B^{3+} etc. in Gläsern sollten sich auf diese Weise ermitteln lassen^[52].

5. Dynamisches Verhalten von Festkörpern und Kernresonanz

Bisher haben wir ausschließlich statische Gitter betrachtet oder diese als starr vorausgesetzt. Die NMR-Spektroskopie bietet sich aber auch als recht gutes Hilfsmittel beim Studium dynamischer Eigenschaften des Festkörpers an. Sowohl die Linienlagen (Resonanzfrequenz) und Linienformen (Linienbreiten) als auch das Relaxationsverhalten, insbesondere die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , geben Aufschluß über das dynamische Verhalten von Festkörpern.

5.1. Bewegungen von Molekülen und einzelnen Gruppen an Molekülen in Molekülkristallen

In Molekülkristallen, die nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, sind die Potentialschwellen, welche Translationen und Rotationen im Kristall behindern, besonders niedrig. Durch innere Bewegungen werden die Kern-Kern-Wechselwirkungen [siehe Gl. (7)] teilweise ausgemittelt; das NMR-Spektrum eines

Festkörpers nähert sich durch Atom- und Molekülbewegungen dem einer Flüssigkeit an. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet sind zahlreich. Zusammenfassend hat Andrew^[54] über Bewegungen in Molekulkristallen berichtet. Wir wollen zunächst als Beispiel eine neuere Untersuchung^[53] an einem organischen Kristall, Hexamethylbenzol, diskutieren.

Abbildung 21 zeigt das 2. Moment nach Van Vleck und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Protonen in Hexamethylbenzol als Funktion der Temperatur.

In der Tieftemperaturphase I nimmt das 2. Moment mit steigender Temperatur langsam ab. Sein für das starre Gitter berechneter Wert ist 32.7 G^2 . Die Erklärung für den Unterschied zu den im Experiment gefundenen Werten ist eine langsame Reorientierung der Methylgruppen, die selbst bei 2°K noch stattfindet. Bei 50°K wird diese Reorientierung schnell (gegenüber der Larmor-Frequenz). Die Kenntnis der Relaxationszeit T_1 im Bereich der Tieftemperaturphase läßt die Ermittlung der Aktivierungsenergie für die CH_3 -Rotation zu. T_1 ist eine Funktion der Korrelationszeiten τ_c

$$T_1^{-1} \sim \left[\frac{\omega_0 \tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4 \omega_0 \tau_c}{1 + (2 \omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (11)$$

(ω_0 = Larmor-Frequenz), und nach einem Gesetz für die Aktivierungsenergie der Rotation (oder Translation):

$$\tau_c = \tau_0 \exp \{ E_a / RT \} \quad (12)$$

ist aus Messungen von T_1 als Funktion der Temperatur die Aktivierungsenergie E_a des Bewegungsvorganges zu bestimmen. Für die CH_3 -Rotation in $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ergibt sich so $E_a = 1.9 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$. In der Phase II ($116^\circ\text{K} \leq T \leq 383^\circ\text{K}$) setzt eine Rotation des gesamten Moleküls um die sechszählige Achse ein (oberhalb 150°K); die Aktivierungsenergie beträgt $6.7 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$. Die Hochtemperaturphase III kann nicht durch eine zusätzliche Bewegung gedeutet werden.

Neben verschiedenen Methylbenzol-Derivaten sind vor allem auch Moleküle und Ionen von tetraedrischer Ge-

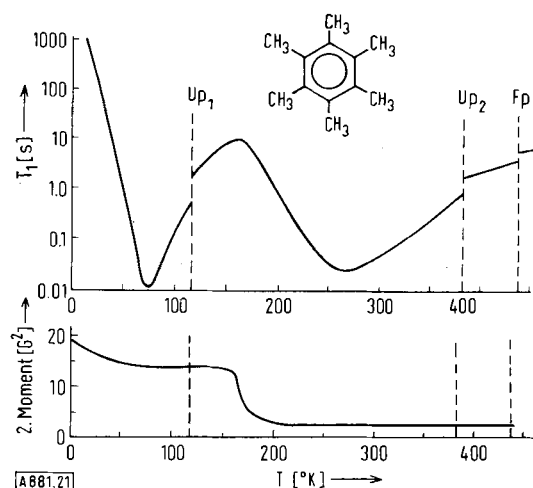


Abb. 21. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und 2. Moment der ^1H -NMR von Hexamethylbenzol. Die Substanz weist unterhalb des Schmelzpunktes F_p zwei Umwandlungspunkte U_{p1} und U_{p2} auf [53].

stalt untersucht worden, z.B. CF_4 ^[55], Ammoniumsalze, Salze mit BF_4^- als Anion etc.

Die Diffusion in Festkörpern läßt sich oft mit NMR-Methoden erfassen. Von den vielen bekannt gewordenen Untersuchungen sei nur auf die Messung der Diffusion von H und D in $\beta\text{-UH}_3$ bzw. $\beta\text{-UD}_3$ hingewiesen^[56]. Neben der Knight-Verschiebung der ^1H -NMR und den Quadrupolkopplungskonstanten von ^2D wurden für die Selbstdiffusion oberhalb 370°K Aktivierungsenergien von 8.4 kcal/mol und 8.9 kcal/mol für Protonen- bzw. Deuteronendiffusion bestimmt.

Sehr empfindlich reagiert die Kernquadrupolresonanzspektroskopie auf innere Bewegungen von Molekülen und Atomen (die ^{35}Cl -Resonanz in KClO_3 ist als „Thermometer“ vorgeschlagen worden). Man kann aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen Aussagen über die Schwingungen im Gitter machen, welche die Befunde der IR- und Raman-Spektroskopie sinnvoll ergänzen, wie am Beispiel des ^{35}Cl -NMR-Spektrums von K_2PtCl_6 gezeigt wurde^[57]. Viele Arbeiten beschäftigen sich damit, anhand der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des ^2D -NMR-Spektrums den Vorgang des Umklappens von Kristallwasser um seine zweizählige Achse aufzuklären.

Tabelle 2. NMR und NQR in der Festkörperchemie.

Art der Wechselwirkung	Beobachtung im Spektrum	Information
Magnetische Kerndipol-Wechselwirkung (NMR)	a) Verbreiterung oder Aufspaltung der Resonanzlinie als Funktion des Winkels zwischen Kristallachse und äußerem Feld H_0 und als Funktion der Temperatur b) Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1	Bestimmung von Atomabständen (Kernabständen) im Kristall (statisch); Bewegungen von Atomen, Molekülgruppen und Molekülen im Festkörper wie Translationen (Diffusion) und Rotationen.
Wechselwirkung: Kerndipol-Elektron (NMR)	a) Verschiebung der Resonanzlinie durch innere Felder H_i b) T_1	Chemische Bindung; Valenzzustand; magnetische Eigenschaften wie Suszeptibilität, Felder in ferromagnetischen Stoffen, magnetische Strukturen; metallischer Zustand (Elektronengas im Metall).
Wechselwirkung: Kernquadrupol-elektrischer Feldgradient (NQR)	a) Verbreiterungen und Aufspaltungen im Spektrum b) T_1	Chemische Bindung; Ladungsverteilung in Ionenkristallen; Punktsymmetrien im Kristall (Kristallstruktur); Störstellen und Versetzungen (Realbau); dynamische Eigenschaften (innere Freiheitsgrade).

5.2. Phasenumwandlungen

Vielfach ist die NMR-Spektroskopie zum Studium von Phasenumwandlungen herangezogen worden, insbesondere für die Untersuchung ferroelektrischer Kristalle. Die elektrischen Feldgradienten in Ferroelektrika sind von großem Interesse. Bei den durch Wasserstoffbrückenbindungen charakterisierten Ferroelektrika ist die ^2D -NMR ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung des Mechanismus, der zur spontanen Polarisierung führt (siehe z.B. [58]).

6. Schluß

Der Anwendungsbereich der Kernmagnetischen Resonanz in der Festkörperchemie ist also groß. Viele Teilfragen kann man anhand dieser Methode beantworten, Modelle wahrscheinlich machen, Theorien stützen. Die gleichzeitige Anwendung anderer Methoden, insbesondere der Beugungsmethoden, kann den Wert der NMR-Informationen erhöhen. Eine Übersicht über die in diesem Beitrag erörterten Aspekte gibt Tabelle 2.

Herrn Dr. W. Weyrich danke ich für kritische Bemerkungen zu dieser Arbeit.

Eingegangen am 28. Oktober 1970 [A 881]

- [1] A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, London 1961.
- [2] C. P. Slichter: Principles of Magnetic Resonance. Harper & Row, New York 1963.
- [3] E. R. Andrew: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge University Press, London 1956.
- [4] A. Lösche: Kerninduktion. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.
- [5] H. Strehlow: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. D. Steinkopff, Darmstadt 1968.
- [6] L. Ebert u. G. Seifert: Kernresonanz in Festkörpern. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.
- [7] H. Kopfermann: Kernmomente. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1956.
- [8] G. E. Pake, J. Chem. Phys. 16, 327 (1948).
- [9] L. W. Reeves, Progr. Nucl. Magn. Resonance 4, 193 (1969).
- [10] R. Chidambaram, J. Chem. Phys. 36, 2361 (1962).
- [11] J. W. McGrath u. A. A. Silvidi, J. Chem. Phys. 34, 322 (1961).
- [12] I. Berthold u. A. Weiss, Z. Naturforsch. A 22, 1433 (1967).
- [13] M. Van Meerssche u. J. M. Dereppe, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, 17 (1966).
- [14] R. E. Richards u. J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc. 47, 1261 (1951).
- [15] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
- [16] E. R. Andrew, Proc. XIV. Colloq. AMPERE, S. 388 (1967); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 291, 257 (1966).
- [17] I. J. Love, Phys. Rev. Lett. 2, 285 (1959).
- [18] J. S. Waugh, C. H. Wang, L. M. Huber u. R. L. Vold, J. Chem. Phys. 48, 662 (1968); U. Haeblerlen u. J. S. Waugh, Phys. Rev. 175, 175 (1968); J. S. Waugh u. L. M. Huber, J. Chem. Phys. 47, 1862 (1967); J. D. Ellett, Jr., M. G. Gibby, U. Haeblerlen, L. M. Huber, M. Mehring, A. Pines u. J. S. Waugh, Advan. Magn. Resonance 5, 117 (1971).
- [19] H. S. Gutowsky u. B. R. MacGarvey, J. Chem. Phys. 21, 1423 (1953).
- [20] N. Bloembergen u. P. P. Sorokin, Phys. Rev. 110, 865 (1958).

- [21] R. Baron, J. Chem. Phys. 38, 173 (1963).
- [22] J. Itoh u. Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Jap. 13, 1182, 1232 (1958); 14, 225 (1959); 17, 481 (1962); J. Chem. Phys. 24, 621 (1956).
- [23] J. Kondo u. J. Yamashita, J. Phys. Chem. Solids 10, 245 (1959).
- [24] Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Jap. 19, 10 (1964).
- [25] L. H. Piette u. H. E. Weaver, J. Chem. Phys. 28, 735 (1958).
- [26] R. Freeman, R. P. Gasser u. R. E. Richards, Mol. Phys. 2, 301 (1959).
- [27] T. J. Rowland, Progr. Mater. Sci. 9, 3 (1961).
- [28] R. T. Schumacher u. C. P. Slichter, Phys. Rev. 95, 1089 (1954); 101, 58 (1956); R. T. Schumacher u. W. F. Vehse, J. Phys. Soc. Jap. 17, Suppl. B-1, 460 (1962).
- [29] D. Rohy u. R. M. Cotts, Phys. Rev. 31, 2070 (1970).
- [30] H. Lütgemeier, Z. Angew. Phys. 24, 246 (1968).
- [31] H. W. Spiess, H. Haas u. H. Hartmann, J. Chem. Phys. 50, 3057 (1969).
- [32] D. A. Anderson, J. Chem. Phys. 40, 1168 (1964).
- [33] N. Bloembergen, Physica (Utrecht) 16, 95 (1950).
- [34] J. Itoh u. Y. Kamiya, J. Phys. Soc. Jap. 17, Suppl. B-1, 512 (1962).
- [35] R. S. Shulman u. B. J. Wyluda, J. Chem. Phys. 35, 1498 (1962).
- [36] D. E. O'Reilly u. T. Tsang, J. Chem. Phys. 40, 734 (1964).
- [37] H. Rinnenberg, H. Haas u. H. Hartmann, J. Chem. Phys. 50, 3064 (1969).
- [38] R. D. Spence, W. J. M. de Jonge u. K. V. S. Rama Rao, J. Chem. Phys. 51, 4694 (1969).
- [39] A. C. Gossard u. A. M. Portis, Phys. Rev. Lett. 3, 164 (1959); A. M. Portis u. A. C. Gossard, J. Appl. Phys. (Suppl.) 31, 205 (1960).
- [40] R. C. La Force, S. F. Ravitz u. G. F. Day, J. Phys. Soc. Jap. 17, Suppl. B-1, 99 (1962).
- [41] M. Bose, Progr. Nucl. Magn. Resonance 4, 335 (1969).
- [42] E. A. C. Lucken: Nuclear Quadrupole Coupling Constants. Academic Press, New York 1969.
- [43] T. P. Das u. E. L. Hahn, Solid State Phys. Suppl. 1, 1 (1958).
- [44] M. H. Cohen u. F. Reif, Solid State Phys. 5, 321 (1957).
- [45] A. Weiss, Proc. XIV. Colloq. AMPERE, S. 1076 (1967).
- [46] W. Van Bronswyk, Struct. Bonding (Berlin) 7, 87 (1970).
- [47] G. A. Jeffrey u. T. Sakurai, Progr. Solid State Chem. 1, 380 (1963).
- [48] D. Biedenapp u. A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 788 (1966).
- [49] O. Kanert u. M. Mehring: NMR, Basic Principles and Progress. Springer, Berlin 1971, Bd. 3.
- [50] L. O. Andersson, Proc. XIV. Colloq. AMPERE, S. 1101 (1967).
- [51] P. R. Spencer, H. D. Schmid u. C. P. Slichter, Phys. Rev. B 1, 2989 (1970).
- [52] P. J. Bray u. A. H. Silver, Mod. Aspects Vitreous State 1, 92 (1960).
- [53] P. S. Allen u. A. Cowking, J. Chem. Phys. 47, 4286 (1967).
- [54] E. R. Andrew u. P. S. Allen, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, 85 (1966); E. R. Andrew, J. Phys. Chem. Solids 18, 9 (1961).
- [55] L. Niemelä u. M. Niemelä, Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A 6, Nr. 341 (1970).
- [56] J. Grundzweig-Genossar, M. Kuznietz u. B. Meerovici, Phys. Rev. B 1, 1958 (1970).
- [57] R. L. Armstrong, G. L. Baker u. K. R. Jeffrey, Phys. Rev. B 1, 2897 (1970).
- [58] R. Blinc, Advan. Magn. Resonance 3, 141 (1968).
- [59] M. Schlaak u. A. Weiss, Solid State Commun. 8, 1241 (1970).
- [60] N. Weiden, Diplomarbeit, Universität Münster 1970.
- [61] P. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Münster 1969.
- [62] K. C. Brog, W. J. Jones, Jr. u. C. M. Verber, Phys. Lett. 20, 258 (1966).
- [63] W. J. Nicholson u. G. Burns, Phys. Rev. A 133, 1568 (1964).
- [64] V. H. Schmidt u. E. D. Jones, Phys. Rev. B 1, 1978 (1970).
- [65] E. D. Jones u. V. H. Schmidt, J. Appl. Phys. 40, 1406 (1969).
- [66] A. Weiss u. A. Wüst, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [67] W. Weyrich, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1971.