

## Puls-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie: Grundlagen, Verfahren und Anwendungsbeispiele

Neue analytische  
Methoden (43)

Von Arthur Schweiger\*

Seit kurzem erfährt die Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie einen kräftigen Innovationsschub. Die Zauberformel heißt Puls-ESR. Dem Spektroskopiker, der an dieser Wunderlampe Aladins reibt, erschließt sich das geheimnisvolle Reich der Spinakrobatik mit deren vielen neuartigen und unerwarteten Effekten. Mit Pulsmethoden lassen sich die Meßzeit verkürzen, die Empfindlichkeit erhöhen, die Auflösung verbessern und die Spektren vereinfachen. Diese Übersicht stellt die wichtigsten Pulsverfahren der ESR-Spektroskopie vor. Auf mathematischen Ballast wird dabei weitgehend verzichtet. Breiten Raum nehmen dagegen Anwendungsbeispiele aus mehreren Disziplinen der chemischen Forschung ein.

### 1. Einleitung

Die ESR-Spektroskopie zählt heute zu den wichtigsten Methoden, um die Struktur und Dynamik von paramagnetischen Verbindungen zu untersuchen<sup>[1–4]</sup>. Sie ist sehr empfindlich und spezifisch und wird deshalb seit vielen Jahren erfolgreich in Chemie, Physik, Biologie und Mineralogie eingesetzt.

Bis vor kurzem haben in der ESR-Spektroskopie noch die klassischen „Continuous-Wave“(CW)-Methoden das Feld beherrscht, während in der verwandten NMR-Spektroskopie ein bunter Strauß eleganter Pulsmethoden die CW-Aufnahmetechniken schon praktisch vollständig verdrängt hat<sup>[5,6]</sup>. Die Entwicklung von Pulsmethoden hat in der ESR-Spektroskopie zwar etwa zur gleichen Zeit wie in der NMR-Spektroskopie eingesetzt; ernsthaft gearbeitet wurde auf diesem Gebiet jedoch über beinahe drei Jahrzehnte nur von sehr wenigen Arbeitsgruppen<sup>[7,8]</sup>. Diese Zurückhaltung mag in der aufwendigen Instrumentierung und im Fehlen von genügend schneller digitaler Elektronik begründet gewesen sein. In den letzten Jahren hat sich die Situation aber grundlegend geändert. Heute präsentiert sich die Puls-ESR-

Spektroskopie als ein Forschungsgebiet, das sein Schattendasein überwunden hat und sich ungewöhnlich rasch entwickelt<sup>[9–22]</sup>. Die wesentlichen Komponenten für Puls-ESR-Spektrometer sind inzwischen kommerziell erhältlich<sup>[30, 33–29]</sup>. Seit etwa zwei Jahren wird auch ein ausgereiftes Gerät auf dem Markt angeboten<sup>[30]</sup>.

Zur Zeit existiert kaum noch ein Teilgebiet der ESR-Spektroskopie, das durch die verschiedenen Pulsmethoden nicht nachhaltig beeinflusst worden wäre. Besonders zu erwähnen sind die zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie<sup>[31–33]</sup>, die Methoden zur Messung von Relaxationszeiten<sup>[9, 13, 34, 35]</sup>, die Verfahren zur Bestimmung molekularer Bewegungen<sup>[9]</sup>, die Elektron-Elektron-Doppelresonanz-Spektroskopie<sup>[36–41]</sup>, die Elektron-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie<sup>[42–45]</sup> sowie das ESR-Imaging<sup>[46–49]</sup>.

Diese Übersicht beginnt mit einer knappen Beschreibung der CW-ESR-Spektroskopie (Abschnitt 2). In gedrängter Form soll sie den Leser an die physikalischen Grundlagen der Elektronenspinresonanz erinnern und für die folgenden Ausführungen das notwendige Rüstzeug bereitstellen. Die nächsten beiden Abschnitte vermitteln einen systematischen Überblick über die wichtigsten Puls-ESR-Methoden. Abschnitt 3 führt in die Grundelemente der Puls-ESR-Spektroskopie ein und vertieft die erarbeiteten Prinzipien an einigen ausgewählten Anwendungsbeispielen. In Abschnitt 4 besprechen wir eine Reihe von Puls-ESR-Verfahren, die erst

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Schweiger  
Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich (Schweiz)

kürzlich entwickelt wurden und deren Anwendungspotential zur Zeit noch nicht vollständig ausgereizt ist. Es handelt sich dabei entweder um Methoden, die von der NMR-Spektroskopie übernommen wurden, oder um ESR-spezifische Techniken, die den speziellen Voraussetzungen der Elektronenspinresonanz Rechnung tragen.

## 2. CW-Verfahren der ESR-Spektroskopie

### 2.1. Klassische ESR-Spektroskopie

Das ESR-Spektrum einer paramagnetischen Verbindung, die sich in einem äußeren Magnetfeld befindet, läßt sich durch einen Hamilton-Operator der Form (1) beschreiben<sup>[1-4]</sup>.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{EZ}} + \mathcal{H}_{\text{F}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \mathcal{H}_{\text{NZ}} \quad (1)$$

Der Elektronen-Zeeman-Operator  $\mathcal{H}_{\text{EZ}}$  enthält die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem äußeren Feld  $B_0$ . Da auch Bahnmomente die Zeeman-Energie beeinflussen können, ermöglicht dieser Term häufig Aussagen über angeregte elektronische Zustände und über die Symmetrie der Umgebung eines paramagnetischen Zentrums. Der Feinstrukturterm  $\mathcal{H}_{\text{F}}$  charakterisiert die Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronenspins etwa in Triplett-Zuständen oder in Verbindungen mit Übergangsmetall-Ionen. Der Term  $\mathcal{H}_{\text{HFS}}$  beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins. Man unterscheidet dabei zwischen einer isotropen Kopplung (Fermi-Kontaktterm), die durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort hervorgerufen wird, und einer anisotropen Dipolkopplung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektronen- und Kernspin. Die Terme  $\mathcal{H}_{\text{Q}}$  und  $\mathcal{H}_{\text{NZ}}$  beschreiben die Kernquadrupol- bzw. die Kern-Zeeman-Energie. Sie sind in der ESR-Spektroskopie von zweitrangiger Bedeutung, da sie im allgemeinen nur sehr geringe Verschiebungen der Resonanzfrequenzen verursachen. Die in Gleichung (1) aufgeführten statischen Größen enthalten eine Fülle an Informationen über die geometrische und elektronische Struktur einer paramagnetischen Verbindung.

Im folgenden betrachten wir ein einfaches Modellsystem, das lediglich aus einem Elektronenspin und einem Kern mit Spin  $I = 1/2$  besteht. Der Abstand zwischen dem Kern und dem punktförmig gedachten Elektron betrage  $r = 0.26$  nm, die isotrope Kopplung sei  $a_{\text{iso}}/2\pi = 6$  MHz und die Elektron-Kern-Verbindungsgerade schließe mit der Richtung des

äußeren Feldes  $B_0$  den Winkel  $\theta$  ein (Abb. 1a). Ferner darf ohne Einschränkung der Allgemeinheit angenommen werden, daß der Kern in der xz-Ebene des Labor-Koordinatensystems liegt. In dieser Übersicht werden wir zur Erläuterung der einzelnen Verfahren häufig auf dieses Modellsystem zurückgreifen.

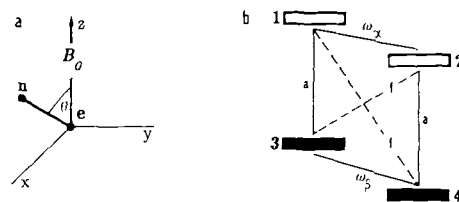


Abb. 1. a) Charakterisierung des in dieser Übersicht häufig verwendeten Modellsystems aus einem Elektronenspin (e) und einem Kern mit Spin  $I = 1/2$  (n) (x, y, z: Labor-Koordinatensystem). b) Vier-Niveau-Schema mit zwei erlaubten (a) und zwei verbotenen (f) ESR-Übergängen sowie den beiden NMR-(ENDOR)-Frequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$ .

Der Hamilton-Operator für einen isotropen g-Tensor hat dann (in Kreisfrequenzen) die Form (2) mit der Elektronen-

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{EZ}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} + \mathcal{H}_{\text{NZ}} \\ = \omega_s S_z + A S_z I_z + B S_z I_x - \omega_I I_z, \quad (2)$$

Zeeman-Frequenz  $\omega_s = g_e \beta_e B_0 / \hbar$  und der Kern-Zeeman-Frequenz  $\omega_I = g_n \beta_n B_0 / \hbar$  sowie den gemäß (3) definierten Größen  $A$  und  $B$ . Die Größen  $A_{\parallel} = A_{\parallel}^d + a_{\text{iso}}$  und  $A_{\perp} = A_{\perp}^d + a_{\text{iso}}$  in (3) bezeichnen die Hauptachsenwerte des axialsymmetrischen Hyperfeintensors mit den dipolaren Anteilen  $A_{\parallel}^d$  und  $A_{\perp}^d$ .

$$A = A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta, \quad B = (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \quad (3)$$

Im entsprechenden Energieniveauschema (Abb. 1b) können vier ESR-Übergänge unterschieden werden: zwei „erlaubte“ Übergänge ( $\omega_{13}$ ,  $\omega_{24}$ ), bei denen sich nur die magnetische Quantenzahl  $m_s$  ändert ( $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ), sowie zwei „verbotene“ Übergänge ( $\omega_{23}$ ,  $\omega_{14}$ ), für die  $\Delta m_s = \pm 1$  und  $\Delta m_I = \pm 1$  gilt<sup>[50]</sup>. Die zugehörigen ESR-Frequenzen sind in (4) zusammengefaßt. Die Kernfrequen-

$$\omega_{13} = \omega_s - \omega_-/2 \\ \omega_{24} = \omega_s + \omega_-/2 \\ \omega_{23} = \omega_s - \omega_+/2 \\ \omega_{14} = \omega_s + \omega_+/2 \quad (4)$$



Arthur Schweiger, geboren 1946 in Zürich, studierte Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich und promovierte 1976 bei Hans Günthard. Von 1976 an war er wissenschaftlicher Mitarbeiter und später Oberassistent am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, wo er sich 1982 für das Fach Physikalische Chemie habilitierte. 1985 erhielt er den Werner-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Schwerpunkte seiner Forschungstätigkeit sind die Entwicklung von neuen Verfahren in der ESR-Spektroskopie und die Anwendung der ESR-Spektroskopie auf Übergangsmetallverbindungen.

zen aus (5) gingen dabei in die Größen  $\omega_+$  und  $\omega_-$  ein:  
 $\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$ ,  $\omega_- = \omega_\alpha - \omega_\beta$ .

$$\omega_\alpha = \left[ \left( \frac{A}{2} - \omega_1 \right)^2 + \left( \frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\omega_\beta = \left[ \left( \frac{A}{2} + \omega_1 \right)^2 + \left( \frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Aus den Formeln (6) für die Übergangswahrscheinlichkeiten der erlaubten ( $I_a$ ) und der verbotenen ESR-Übergänge ( $I_f$ ) folgt mit den Beziehungen  $\sin \varphi_\alpha = B/\omega_\alpha$ ,  $\sin \varphi_\beta = B/\omega_\beta$ , daß letztere nur auftreten, wenn die Größe  $B$  [siehe (3)] von Null verschieden ist.

$$I_a = \cos^2 [(\varphi_\alpha + \varphi_\beta)/2]$$

$$I_f = \sin^2 [(\varphi_\alpha + \varphi_\beta)/2] \quad (6)$$

Das ESR-Spektrum unseres Modellsystems mit  $\theta = 45^\circ$  ist in Abbildung 2a gezeigt. Dabei wurde, wie in der ESR-Spektroskopie üblich, das  $B_0$ -Feld variiert und die Frequenz  $\omega_{mw}$  des Strahlungsfeldes, die im Mikrowellen(mw)-Gebiet liegt, konstant gehalten ( $\omega_{mw}/2\pi = 9.2$  GHz). In Frequenz-

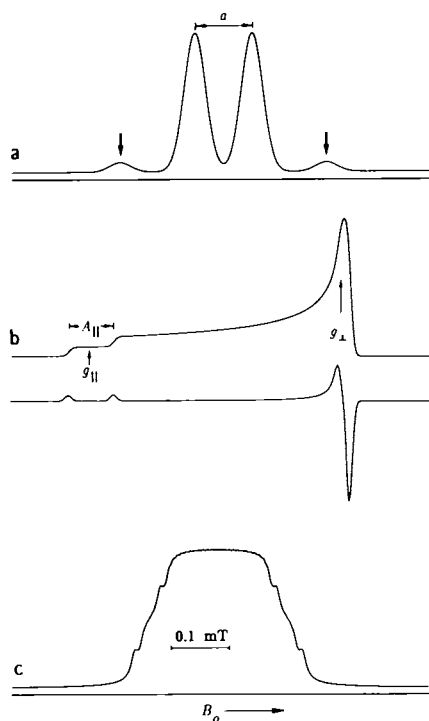


Abb. 2. Typische ESR-Spektren. a) Einkristall-ESR-Spektrum mit zwei erlaubten und zwei verbotenen Übergängen (die beiden verbotenen Übergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet). b) Pulver-ESR-Spektrum (Absorptionsspektrum (oben) und erste Ableitung (unten) des Modellsystems (Abb. 1a) mit einem axialen  $g$ -Tensor berechnet ( $g_\parallel = 2.02$ ,  $g_\perp = 2.00$ ;  $g$ -Tensor und Hyperfeintensor sind coaxial, restliche Parameter siehe Modellsystem). c) Lösungs-ESR-Spektrum eines isotropen Spinsystems aus sechs Kernen mit Spin  $I = 1/2$  und den Hyperfeinkopplungskonstanten  $a = 1, 1.5, 2, 3, 4$  und  $8$  MHz. Die 64 Signale sind nicht aufgelöst.

einheiten ausgedrückt beträgt die Hyperfeinaufspaltung  $a = \omega_-$  der beiden erlaubten Übergänge für die gewählte Geometrie  $8 \text{ MHz}^{[*]}$ , während sich die Frequenzen der bei-

[\*] Es hat sich eingebürgert, die durch die Hyperfeinkopplung hervorgerufene Aufspaltung der ESR-Signale als Hyperfeinaufspaltung zu bezeichnen, obwohl in fester Phase auch die Kern-Zeeman-Wechselwirkung zu  $a$  beiträgt.

den verbotenen Übergänge um etwa  $2\omega_1/2\pi = 28 \text{ MHz}$  unterscheiden. Aufgrund der breiten Signale sind verbotene Übergänge in ESR-Spektren nur selten nachzuweisen; sie bilden aber die Grundlage für einige wichtige Puls-ESR-Verfahren.

In einem ungeordneten System (Pulver, gefrorene Lösung) ist das experimentelle ESR-Spektrum eine Superposition der Spektren für alle möglichen Orientierungen der Elektron-Kern-Verbindungsgeraden bezüglich des Feldvektors  $B_0$ . Zur Berechnung des Pulverspektrums in Abbildung 2b wurde ein axialsymmetrischer  $g$ -Tensor verwendet. Die Hyperfeinkopplung ist nur für  $B_0$  entlang der Hauptachsenrichtung  $A_\parallel$  aufgelöst. Abbildung 2b zeigt zudem noch die im CW-ESR-Verfahren übliche Darstellung des Spektrums als erste Ableitung des Absorptionssignals.

Im allgemeinen ist das ungepaarte Elektron von vielen magnetischen Kernen umgeben. Da die Zahl der Übergänge aufgrund der ESR-Auswahlregeln multiplikativ mit der Zahl der magnetischen Kerne zunimmt, sind im ESR-Spektrum gewöhnlich nur wenige Hyperfeinwechselwirkungen aufgelöst. In Abbildung 2c wird dies am Beispiel eines Spinsystems mit sechs  $I = 1/2$ -Kernen ( $2^6 = 64$  Übergänge) demonstriert. Das Spektrum besteht aus einem nahezu strukturlosen Signal. In der festen Phase sind solche inhomogen verbreiterten Spektren leider die Regel. Diese unerfreuliche Situation wird häufig durch zusätzliche Verbreiterungsmechanismen wie die „Strain“-effekte<sup>[51]</sup> weiter verschärft.

## 2.2. Elektron-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie

Eine Möglichkeit, die Auflösung drastisch zu verbessern, bietet die Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektroskopie<sup>[52–59]</sup>. Der ENDOR-Nachweis setzt voraus, daß einer der ESR-Übergänge durch ein starkes mw-Feld gesättigt werden kann. Ein zweites Strahlungsfeld im Radiofrequenzgebiet induziert Kernspinübergänge und verursacht damit Umbesetzungen in den Energieniveaus, die über Polarisationsänderungen des gesättigten Elektronenspinübergangs detektiert werden. Im ENDOR-Verfahren wird somit das NMR-Spektrum der beiden  $m_s$ -Zustände einer paramagnetischen Verbindung indirekt über den Elektronenspin gemessen. Das ENDOR-Spektrum unseres Modellsystems mit

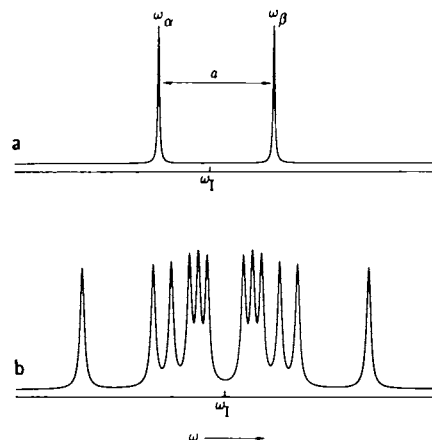


Abb. 3. a) Berechnetes Einkristall-ENDOR-Spektrum des Modellsystems (s. Abb. 1a). b) ENDOR-Spektrum des Spinsystems, das Abbildung 2c zugrunde liegt. Alle sechs Hyperfeinkopplungen sind aufgelöst.

$\theta = 45^\circ$  ist in Abbildung 3a gezeigt. Das Resonanzsignal ist wiederum um  $a = \omega_-$  in zwei Signale bei  $\omega_a$  und  $\omega_b$  aufgespalten.

Aufgrund der veränderten Auswahlregeln nimmt die Zahl der Signale nun nur noch additiv mit der Zahl der Kerne zu. Dies bedeutet, daß selbst in komplizierten Spinsystemen mit vielen Kernen das ENDOR-Spektrum im allgemeinen recht übersichtlich bleibt. So besteht beispielsweise das ENDOR-Spektrum des Spinsystems mit sechs Kernen aus lediglich  $2 \times 6 = 12$  Signalen (Abb. 3b). Zudem werden in der festen Phase die durch den Operator  $\mathcal{H}_Q$  beschriebenen Quadrupolwechselwirkungen für Kerne mit Spin  $I \geq 1$  direkt als Signalaufspaltungen beobachtet. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß sich die ENDOR-Spektroskopie mit ihrem umfangreichen Arsenal an speziellen Techniken<sup>[54–56, 60]</sup> zu einer der wichtigsten Methoden der ESR-Spektroskopie entwickelt hat. Das Verfahren wird immer dann eingesetzt, wenn eine Bestimmung der magnetischen Parameter aus dem ESR-Spektrum aufgrund der schlechten Auflösung nicht möglich ist.

### 3. Überblick über die Standardverfahren der Puls-ESR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden die Standardverfahren der Puls-ESR-Spektroskopie mit Hilfe einfacher und anschaulicher Vektordarstellungen besprochen. Ein mathematisch strenger Formalismus ist in mehreren Übersichten und Monographien zu finden<sup>[5, 7, 9, 12]</sup>.

#### 3.1. Fourier-Transformations-ESR-Spektroskopie

##### 3.1.1. Grundlagen

Elektronenspins orientieren sich entweder parallel ( $\alpha$ -Zustand) oder antiparallel ( $\beta$ -Zustand) zu einem äußeren Magnetfeld. Im Gleichgewicht ist der energetisch tiefer liegende  $\beta$ -Zustand stärker populiert als der  $\alpha$ -Zustand, so daß eine makroskopische Magnetisierung  $M_z$  parallel zu  $B_0$  resultiert. Das Verhalten dieser Magnetisierung während eines Puls-ESR-Experiments läßt sich am einfachsten in einem Koordinatensystem beschreiben, das mit der mw-Frequenz  $\omega_{mw}$  rotiert. Das linear polarisierte mw-Feld wird dazu in zwei circular polarisierte Komponenten aufgespalten. Die Komponente mit demselben Drehsinn wie das Koordinatensystem wird durch diese Transformation zeitunabhängig; im folgenden nehmen wir an, sie sei parallel zur x-Achse des rotierenden Koordinatensystems orientiert. Der Einfluß der mit der Frequenz  $-\omega_{mw}$  rotierenden Komponente ist im allgemeinen vernachlässigbar.

Durch einen kurzen und intensiven mw-Puls wird die Magnetisierung  $M_z$  in der Ebene senkrecht zur x-Achse um den Flipwinkel  $\beta = \gamma_e B_1 t_p = \omega_1 t_p$  gedreht. Dabei bezeichnen  $\gamma_e$  das gyromagnetische Verhältnis des Elektronenspins,  $B_1$  ( $\omega_1$ ) die Stärke und  $t_p$  die Dauer des mw-Pulses. Im einfachsten Puls-ESR-Experiment führt ein einzelner Puls mit dem Flipwinkel  $\beta = 90^\circ$  (90°-Puls) die ursprüngliche longitudinale Magnetisierung  $M_z$  in transversale y-Magnetisierung

über<sup>[\*]</sup> (siehe auch Abb. 4). Ist die Resonanzbedingung  $\omega_{mw} = \gamma_e B_0$  exakt erfüllt (On-Resonance-Magnetisierung), so bleibt die Magnetisierung nach dem Puls entlang der y-Achse orientiert. Falls die Larmor-Frequenz  $\omega = \gamma_e B_0$  jedoch nicht mit der mw-Frequenz  $\omega_{mw}$  übereinstimmt, beginnt die Magnetisierung mit  $\Omega = \omega - \omega_{mw}$  um die z-Achse zu präzedieren. Da der Beobachter (Detektionssystem) im rotierenden Koordinatensystem längs der y-Achse angeordnet ist, wird direkt die Differenzfrequenz  $\Omega$  gemessen. Das oszillierende und durch transversale Relaxation oder inhomogene Verbreiterung gedämpfte Signal nennt man den freien Induktionszerfall (FID = Free Induction Decay). Durch eine Fourier-Transformation (FT) in den Frequenzbereich erhält man das Spektrum mit einem Signal bei der Frequenz  $\Omega$ .

Interessant wird dieses FT-ESR-Verfahren<sup>[61–63]</sup>, wenn magnetische Kerne mit dem Elektronenspin in Wechselwirkung stehen. Dazu betrachten wir unser einfaches Modellsystem in flüssiger Phase, dessen Spektrum aus zwei Signalen besteht, die um  $a_{iso}$  aufgespalten sind. Durch einen kurzen 90°-Puls geht  $M_z$  wieder in y-Magnetisierung über. Unmittelbar nach dem Puls beginnen die beiden Magnetisierungsvektoren mit ihren entsprechenden Differenzfrequenzen um die z-Achse zu präzedieren. Abbildung 4 zeigt das Verhalten der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem, den daraus resultierenden FID sowie das FT-ESR-Spektrum, das mit dem CW-ESR-Spektrum identisch ist.

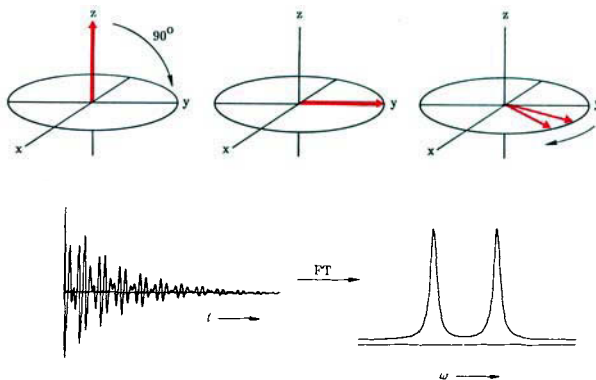


Abb. 4. Oben: Entwicklung der Magnetisierung für ein Spinsystem mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  während eines FT-ESR-Experiments. Unten: Zugehöriger FID und entsprechendes FT-ESR-Spektrum.

Im Prinzip ermöglicht also das FT-ESR-Verfahren, das gesamte ESR-Spektrum innerhalb weniger Mikrosekunden zu registrieren, während beim CW-Verfahren der Nachweis durch langsame Resonanzdurchgänge zu erfolgen hat.

In der NMR-Spektroskopie können mit einem kurzen Puls in der Regel alle Übergänge vollständig und gleichmäßig angeregt werden. Dies ist in der ESR-Spektroskopie jedoch nur für relativ wenige paramagnetische Ver-

[\*] Die Angabe des Flipwinkels bezieht sich immer auf die On-Resonance-Magnetisierung. Ein 90°-Puls dreht  $M_z$  somit um genau 90° in die y-Richtung. Im Gegensatz dazu enthalten die Off-Resonance-Magnetisierungen nach dem 90°-Puls x- und z-Komponenten. Die Prinzipien der Puls-ESR-Spektroskopie werden durch diese zusätzlichen Komponenten jedoch nicht tangiert.

bindungen möglich. Probleme verursachen die Generierung der kurzen mw-Pulse, die begrenzte Bandbreite des Detektionssystems sowie die schnelle Datenerfassung. Für eine 90°-Drehung der Magnetisierung einer Probe um die x-Achse ist eine mw-Feldstärke von  $B_1 \gg \Omega/\gamma_e$  erforderlich. In der Praxis ist diese Bedingung für die meisten Spinsysteme nicht erfüllbar. Vielmehr werden häufig nur die Übergänge in einem Ausschnitt des Spektrums angeregt, und selbst innerhalb dieses Teilspektrums treten x- und y-Komponenten der Magnetisierung und damit große Intensitäts- und Phasenfehler auf. Diese unerfreuliche Situation läßt sich durch Quadraturdetektion etwas verbessern<sup>[5, 6]</sup>. Dabei werden beide Komponenten der transversalen Magnetisierung gemessen, wodurch man einen Faktor zwei in der Bandbreite der Detektion gewinnt. Da die Totzeit  $\tau_D$  des Puls-ESR-Spektrometers die Beobachtung des FID während der ersten 50–100 ns nach dem 90°-Puls verhindert, ist zudem die Messung von breiten Resonanzsignalen nicht möglich. Die FT-ESR-Spektroskopie dürfte deshalb in absehbarer Zukunft kaum zur Untersuchung von Verbindungen mit Übergangsmetall-Ionen einzusetzen sein.

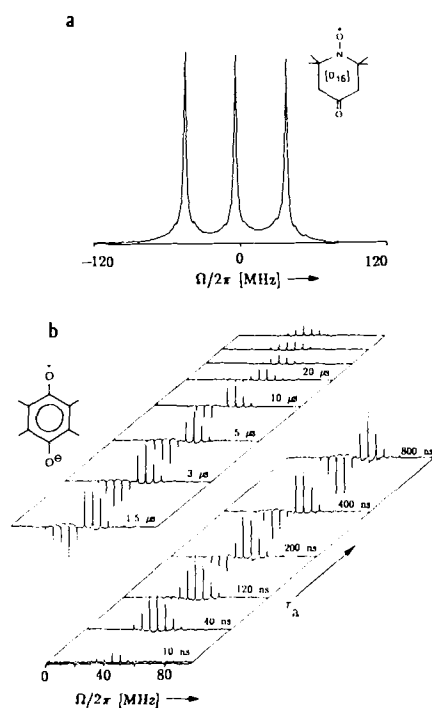


Abb. 5. a) FT-ESR-Spektrum von perdeutertem Tempon in  $[D_8]$ Toluol ( $1.5 \times 10^{-4}$  M) bei 22 °C. Länge des 90°-Pulses: 6.7 ns, Quadraturdetektion (vgl. [61]). b) FT-ESR-Spektren von  $DQ^\bullet$  bei 245 K als Funktion der Zeit  $\tau_d$  zwischen dem Laserpuls und dem 90°-mw-Puls (Absorptionssignale nach oben, Emissionssignale nach unten) (vgl. [65]).

Der heutige Entwicklungsstand des FT-ESR-Verfahrens ist in Abbildung 5a am Dreilinienspektrum eines Nitroxyl-Radikals in Lösung bei Raumtemperatur illustriert<sup>[61]</sup>. Die erforderliche Bandbreite von ungefähr 200 MHz wurde durch einen speziellen Probenkopf, den „bridged-loop-gap“-Resonator, ermöglicht<sup>[28]</sup>.

### 3.1.2. Anwendungsbeispiel

Die FT-ESR-Spektroskopie hat einen technischen Stand erreicht, der sie für viele Anwender auf dem Gebiet der Radi-

kalchemie zu einem wichtigen Untersuchungsinstrument macht. Dies gilt vor allem für das Studium kurzlebiger paramagnetischer Spezies<sup>[64–66]</sup>. Als illustratives Beispiel wählen wir eine FT-ESR-Studie zur Spindynamik des Durochinon-Radikalanions ( $DQ^\bullet$ ), das durch Elektronentransfer von photoangeregtem Tetraphenylporphyrinatozink (ZnTPP) gebildet wird<sup>[65, 66]</sup>. Abbildung 5b zeigt FT-ESR-Spektren von  $DQ^\bullet$  als Funktion der Zeit  $\tau_d$  zwischen dem kurzen Laserpuls (15 ns), der ZnTPP in den Triplett-Zustand anregt, und dem 90°-mw-Puls. Bis zu einem  $\tau_d$  von ungefähr 1  $\mu$ s steigt die Intensität der Signale, und die Tieffeldsignale werden zunehmend emissiv. Zwischen 1 und 10  $\mu$ s bleibt die Populationsverteilung bei abnehmender Signalintensität ungefähr konstant, während sich für größere  $\tau_d$  aus den Emissions- schließlich wieder Absorptionssignale entwickeln. Solche detaillierten Informationen über die Intensitäts- und Zeitprofile der einzelnen Hyperfeinsignale ermöglichen es, die Spinpolarisationsmechanismen zu separieren. Damit schaffen sie die Basis für ein besseres Verständnis des zugrundeliegenden Elektronentransferprozesses.

Alternative Verfahren zur FT-ESR-Spektroskopie sowie ihre Erweiterung auf zwei Dimensionen werden in Abschnitt 4 besprochen.

## 3.2. Elektronenspin-Echos

### 3.2.1. Grundlagen

Die durch inhomogene Verbreiterung verursachte rasche Abnahme des FID läßt sich mit einem Spin-Echo-Experiment rückgängig machen. Dieses zum ersten Mal von Hahn<sup>[67]</sup> für Kernspins beschriebene Phänomen basiert auf dem nichtlinearen Verhalten eines Ensembles von (klassischen oder quantenmechanischen) Oszillatoren mit unterschiedlichen Frequenzen. Der zeitliche Ablauf, der zur Bildung eines Elektronenspin-Echos führt, ist in Abbildung 6a dargestellt. Der Einfachheit halber gehen wir bei der Erläuterung des Echophänomens von idealen mw-Pulsen aus (unendlich kurz und unendlich stark), die alle ESR-Übergänge vollständig und gleichmäßig anregen.

Ein 90°-Puls erzeugt wieder y-Magnetisierung. Unmittelbar nach diesem Puls beginnen die Vektoren der transversalen Magnetisierung mit ihren individuellen Frequenzen  $\Omega_i = \omega_i - \omega_{mw}$  zu präzedieren, so daß der FID rasch zerfällt und nach kurzer Zeit kein Signal mehr nachweisbar ist. Nach einem Zeitintervall  $\tau$  dreht ein zweiter mw-Puls die Magnetisierungsvektoren um 180° um die x-Achse. Da der Drehsinn der Komponenten durch diesen Refokussierungspuls nicht verändert wird, sind nach einem weiteren Zeitintervall  $\tau$  alle Vektoren entlang der – y-Achse ausgerichtet. Die kurzzeitig sich aufbauende und wieder zerfallende transversale – y-Magnetisierung wird als Elektronenspin-Echo bezeichnet. Die Amplitude dieses Zweipuls-Echos ist eine Funktion des Pulsabstandes  $\tau$  und klingt mit der Phasengedächtniszeit  $T_M$ <sup>[\*]</sup> ab. In fester Phase beträgt  $T_M$  selbst bei tiefen Temperaturen im allgemeinen nur einige Mikrosekunden.

[\*] Die Phasengedächtniszeit  $T_M$  ist definiert als die Zeit, nach der die Echointensität auf  $e^{-1}$  ihres Anfangswertes gesunken ist. Falls die Echointensität exponentiell abfällt, entspricht  $T_M$  der transversalen Relaxationszeit  $T_2$ .

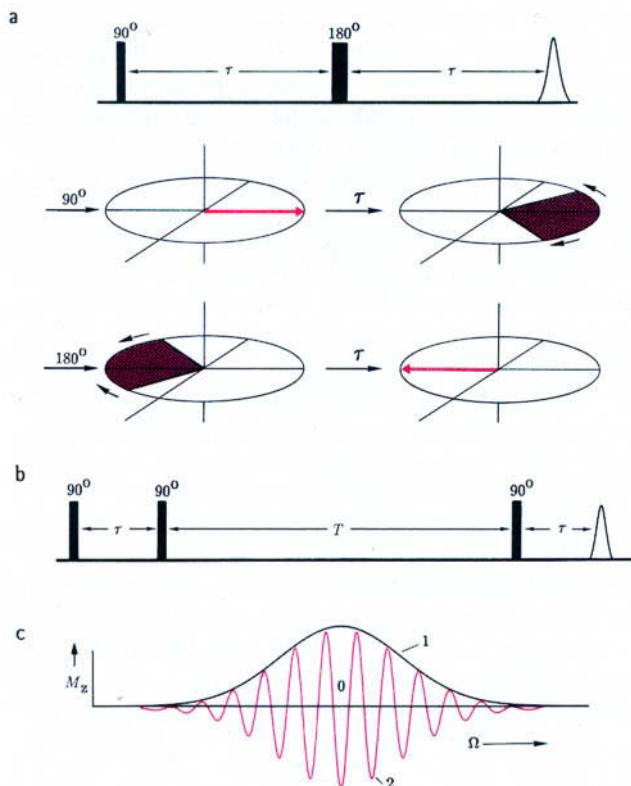


Abb. 6. a) Zweipuls-Echosequenz und Entwicklung der Magnetisierung. b) Dreipuls-Sequenz zur Erzeugung eines stimulierten Echos. c) Inhomogenes ESR-Signal. 1 = Gleichgewichtszustand, 2 = Muster der z-Magnetisierung nach dem zweiten  $90^\circ$ -Puls.

Die Sequenz  $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ - $\tau$  ist die einfachste Pulsfolge, um ein Echo zu erzeugen. Eine zweite häufig verwendete Echosequenz besteht aus drei  $90^\circ$ -Pulsen (Abb. 6b). Bei dieser Dreipuls-Sequenz mit den Pulsabständen  $\tau$  und  $T$  bildet sich nach der Zeit  $\tau$  nach dem dritten Puls ein *stimuliertes* Echo. Die etwas kompliziertere Bildung dieses Echos läßt sich am einfachsten verstehen, indem wir zuerst die Wirkung der beiden ersten  $90^\circ$ -Pulse auf das Spinsystem näher betrachten<sup>[68]</sup>.

Während der Dephasierungsperiode, die dem ersten Puls folgt, verteilt sich die transversale Magnetisierung in der xy-Ebene. Nach der Zeit  $\tau$  sind sowohl die On-Resonance-Magnetisierung als auch alle Magnetisierungen mit den Off-Resonance-Frequenzen  $\Omega = 2n\pi/\tau$  entlang y ausgerichtet. Sie werden durch einen zweiten  $90^\circ$ -Puls um weitere  $90^\circ$  gedreht und erfahren damit insgesamt eine Inversion. Magnetisierungen mit den Off-Resonance-Frequenzen  $\Omega = (2n-1)\pi/\tau$  präzedieren während der Zeit  $\tau$  um die Winkel  $\pm (2n-1)\pi$  und werden durch den zweiten Puls zur z-Achse zurückgedreht. Magnetisierungen mit  $\Omega = (2n-1)\pi/2\tau$  sind nach der Zeit  $\tau$  entlang der  $\pm x$ -Achse orientiert und durch einen weiteren x-Puls nicht mehr beeinflußbar. Die Sequenz  $90^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$  führt somit zu einem  $M_z$ -Muster auf dem inhomogenen ESR-Signal, das mit der Periode  $2\pi/\tau$  (im Frequenzbereich) oszilliert (Abb. 6c). Die Lebensdauer dieses periodischen Musters wird durch die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  des Elektronenspins bestimmt, die bei tiefen Temperaturen mehrere hundert Mikrosekunden betragen kann. Nach einer Zeit  $T \leq T_1$  erzeugt ein dritter  $90^\circ$ -Puls den FID dieses  $M_z$ -Musters; er besteht aus einem einzelnen Signal zur Zeit  $\tau$ , dem stimulierten Echo.

Neben dem stimulierten Echo erzeugt die Dreipuls-Sequenz auch mehrere Zweipuls-Echos, die sich aber durch einen Phasencyclus beseitigen lassen<sup>[69]</sup>. Dabei werden die Phasen der mw-Pulse in einer Reihe von Experimenten systematisch variiert und die Resultate der einzelnen Messungen auf geeignete Weise kombiniert<sup>[5, 6]</sup>. Ähnlich wie in der NMR-Spektroskopie sind Phasencyklen auch in der Puls-ESR-Spektroskopie von großer Bedeutung, um unerwünschte Beiträge zum Zeitsignal zu unterdrücken<sup>[70]</sup>.

Da ESR-Spektren häufig schlecht aufgelöst sind, ist auch der FID und damit das Elektronenspin-Echo wenig strukturiert. In einem Echoexperiment wird somit vor allem die *Amplitude* des Echos als Informationsquelle genutzt. Diese ist von mehreren Parametern abhängig, wie etwa dem  $B_0$ -Feld, den Zeitintervallen zwischen den mw-Pulsen sowie der Zeit zwischen der Erzeugung einer paramagnetischen Spezies und der mw-Sequenz. Modulationen der Echoamplitude werden in Abschnitt 3.3 gesondert behandelt.

### Echo-detektierende ESR-Spektroskopie

Die Messung der Intensität des Zwei- oder Dreipuls-Echos als Funktion des  $B_0$ -Feldes stellt ein zur CW-ESR-Spektroskopie alternatives Verfahren dar. Ein solches Echo-detektiertes ESR-Spektrum kann auf zwei Arten verzerrungsfrei registriert werden. Entweder man mißt die maximale Echointensität und verwendet dabei Pulslängen  $t_p$ , die größer sind als die inverse Auflösung  $2\pi/\Delta\omega$ , oder man mißt ohne Einschränkung bei den Pulslängen das Integral über das Echo, wobei das Integrationsfenster  $t_i$  die Bedingung  $t_i > 2\pi/\Delta\omega$  zu erfüllen hat<sup>[30]</sup>. Abbildung 7 zeigt das

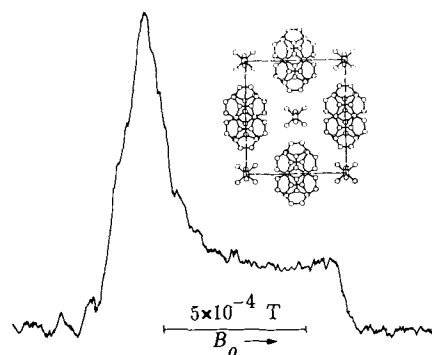


Abb. 7. Echo-detektiertes ESR-Spektrum des eindimensionalen Leiters  $[(\text{Fluoranthren})_2]^+\text{PF}_6^-$ , gemessen bei einer mw-Frequenz von 95 GHz (vgl. [71]).

Echo-detektiertes ESR-Spektrum einer Pulverprobe des eindimensionalen organischen Leiters  $[(\text{Fluoranthren})_2]^+\text{PF}_6^-$ , aufgenommen bei einer mw-Frequenz von 95 GHz (entsprechend einem  $B_0$ -Feld von 3.4 T)<sup>[71]</sup>. Durch die ungewöhnlich hohe Resonanzfrequenz läßt sich die sehr geringe Anisotropie des g-Tensors dieser Verbindung von  $g_\perp/g_\parallel = 1.00018$ <sup>[72]</sup> problemlos auflösen.

Die Echo-detektierende ESR-Spektroskopie hat einige Vorteile gegenüber dem üblichen CW-ESR-Verfahren. Besonders deutlich wird dies bei der Untersuchung kurzlebiger Radikale, die beispielsweise durch einen Laserpuls erzeugt werden. Bei dieser Methode ist die zeitliche Auflösung ausschließlich durch den Abstand  $\tau_a$  zwischen dem Laserpuls und dem ersten mw-Puls bestimmt. Das Echo-detektierte

ESR-Spektrum liefert damit eine Momentaufnahme vom Zustand eines Spinsystems zur Zeit  $\tau_s \geq 0$ .

Auch in stabilen paramagnetischen Verbindungen mit sehr breiten ESR-Signalen, wie sie häufig bei polykristallinen Proben von Verbindungen mit Übergangsmetall-Ionen auftreten, ist die Messung des ESR-Spektrums über die Echointensität der üblichen CW-Methode überlegen. Dies liegt daran, daß im CW-Verfahren durch eine Feldmodulation die erste Ableitung des Absorptionsspektrums erzeugt wird. Relativ zur Breite der ESR-Signale ist die zur Verfügung stehende Modulationsamplitude vielfach zu klein, um geringe Änderungen in der Steigung des Absorptionsspektrums mit genügender Empfindlichkeit nachzuweisen. Im Gegensatz dazu mißt man mit dem Echoweg an jeder Stelle des Spektrums direkt die z-Magnetisierung. Allerdings kann auch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins die Echointensität beeinflussen (Abschnitt 3.3), so daß bei der Aufnahme von Echo-detektierten Pulver-ESR-Spektren mit Linienverzerrungen gerechnet werden muß<sup>[73, 74]</sup>.

#### Messung von chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten

Zur Beschreibung der Kinetik eines kurzlebigen Radikals wird die Intensität eines einzelnen ESR-Signals als Funktion der Zeit  $\tau_s$  zwischen der Erzeugung des Radikals und dem ersten mw-Puls gemessen. Dieses Zeitprofil beschreibt nicht nur die Entstehung und den Zerfall des Radikals, sondern enthält auch Informationen über transiente Phänomene, wie sie etwa durch chemisch induzierte dynamische Elektronenspinpolarisation (CIDEP) hervorgerufen werden.

#### Bestimmung von Relaxationszeiten

Der direkteste Weg, um Relaxationszeiten zu messen, basiert auf Echoweg, da bei dieser Technik sämtliche inhomogenen Verbreiterungen refokussiert werden. Statische inhomogene Beiträge zur Signalbreite lassen sich somit leicht von homogenen, durch dynamische Effekte verursachten Beiträgen trennen.

Zur Ermittlung der Phasengedächtniszeit  $T_M$  verfolgt man meist den Abfall des Zweipuls-Echos als Funktion des Pulsabstandes  $\tau$ . Das Resultat einer solchen  $T_M$ -Messung an Kohle ist in Abbildung 8a gezeigt<sup>[30]</sup>. Falls die mw-Pulse nur einen Teil der ESR-Übergänge anzuregen vermögen, kann transversale Magnetisierung durch spektrale Diffusion, d. h. durch ein „Ausfließen“ von Magnetisierung zu benachbarten durch die mw-Pulse nicht betroffenen Übergängen, verloren gehen. Diese spektrale Diffusion läßt sich durch eine Sequenz verhindern, die aus einem 90°-Puls und einem perio-

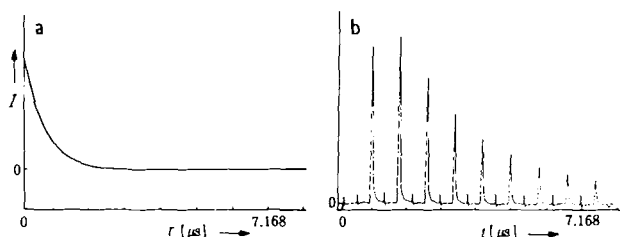


Abb. 8. a) Abfall des Zweipuls-Echos einer Kohleprobe bei Raumtemperatur als Funktion des Pulsabstandes  $\tau$ . b) Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Multiechomuster derselben Kohleprobe (vgl. [30]).  $I$  = Echointensität.

dischen Refokussierungspulsmuster  $(\tau-180^\circ-\tau)_n$  besteht und eine Serie von Echos zu den Zeiten  $2m\tau$  ( $m = 1, 2, \dots, n$ ) erzeugt<sup>[75]</sup>. Allerdings führen in dieser Sequenz bereits kleine Abweichungen vom optimalen Flipwinkel zu einer zusätzlichen Dämpfung des Echos. Um den akkumulierenden Einfluß dieser Fehler zu verringern, ist die Phase der 180°-Pulsfolge gewöhnlich zu 90° gegen die des 90°-Pulses gedreht<sup>[76]</sup>. Im Falle der Kohleprobe zeigte sich, daß die mit einer solchen Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz gemessene Phasengedächtniszeit wesentlich länger ist als die, die man mit der einfachen Zweipuls-Sequenz erhielt (Abb. 8b).

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  stehen mehrere Pulsverfahren zur Verfügung. Grundsätzlich kann  $T_1$  aus der Amplitude des stimulierten Echos abgeleitet werden, da während der variablen Zeit  $T$  die z-Magnetisierung zum Gleichgewichtszustand relaxiert. Wir müssen uns dabei aber in Erinnerung rufen, daß durch die beiden ersten 90°-Pulse ein  $M_z$ -Muster entsteht (Abb. 6b), dessen Oszillationsfrequenz mit zunehmendem  $\tau$  größer wird. Dadurch sind ESR-Übergänge mit invertierter Magnetisierung solchen mit unveränderter Gleichgewichtsmagnetisierung eng benachbart. Die Messung von  $T_1$  kann deshalb durch spektrale Diffusion verfälscht werden, da jeder Abbau von Polarisation über nichtresonante Spins die Abnahme der Echoamplitude beschleunigt<sup>[13]</sup>.

Um spektrale Diffusion bei der Messung von  $T_1$  zu vermeiden, müssen alle ESR-Übergänge gesättigt ( $M_z = 0$ ) oder alle Energieniveau-Besetzungen invertiert werden ( $M_z = -M_0$ ), oder der Bereich der angeregten Übergänge sollte größer sein als die Anregungsbreite der nach der Zeit  $T$  verwendeten Lesepulse. Einige Pulssequenzen zur Messung von  $T_1$ , mit denen sich die spektrale Diffusion teilweise oder ganz unterdrücken läßt, sind in Abbildung 9 zusammengestellt. Ein langer Puls oder ein „Rechen“ aus vielen kurzen 90°-Pulsen sättigen einen weiten Bereich der ESR-Übergänge, da die spektrale Diffusion genügend Zeit hat, benachbarte nichtresonante Übergänge zu erreichen (Abb. 9a). Im Idealfall wird dadurch das ESR-Signal voll-

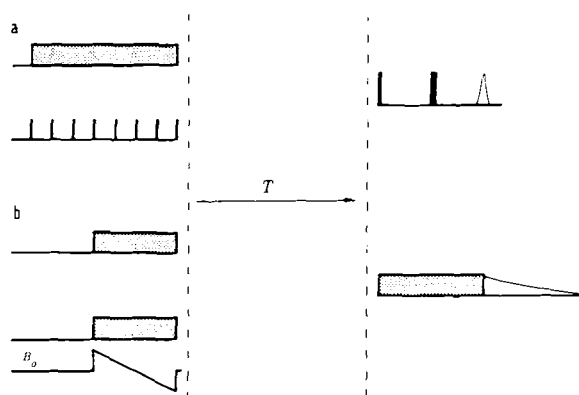


Abb. 9. Pulssequenzen zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Links: Präparationssequenzen, rechts: Detektionssequenzen. a) Sättigung. b) Inversion.

ständig gesättigt (saturation recovery). Die z-Magnetisierung nach der Zeit  $T$  wird entweder über ein Zweipuls-Echo oder über den FID, dessen Dauer für breite ESR-Signale der Dauer des Lesepulses entspricht, nachgewiesen<sup>[77]</sup>.



In einem alternativen Verfahren wird ein  $180^\circ$ -Anregungspuls verwendet (inversion recovery). Um spektrale Diffusion zu verhindern, sollte entweder der  $180^\circ$ -Puls bedeutend härter sein als die Detektionspulse, oder das  $B_0$ -Feld muß zur Vergrößerung der Anregungsbreite während des Pulses rasch über einen weiten spektralen Bereich gefahren werden (Abb. 9b).

Für die Beschreibung von Verfahren, die ein schwaches CW-mw-Feld zur Messung der sich erholenden Sättigung verwenden, sei auf die Literatur verwiesen<sup>[78]</sup>.

### 3.2.2. Anwendungsbeispiele

Ein Beispiel für den Nachweis sehr schneller Vorgänge mit Hilfe des Elektronenspin-Echos ist in Abbildung 10 gezeigt<sup>[79]</sup>. Das Echo-detektierte ESR-Spektrum von Benzosemichinon in 2-Propanol zeigt 80 ns nach der Erzeugung des Radikals durch einen Laserpuls ein starkes Emissionssignal (Abb. 10a), das auf einen Triplet-CIDEP-Mechanismus zurückzuführen ist. Die Abnahme dieses Signals, gemessen als Funktion des Zeitintervalls  $\tau_a$ , wird im wesentlichen durch Spin-Gitter-Relaxation verursacht (Abb. 10b).

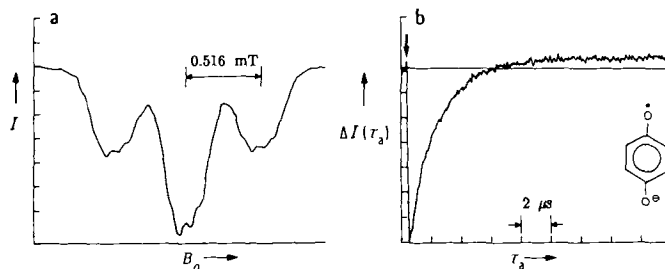


Abb. 10. Photolytisch erzeugtes Benzosemichinon in 2-Propanol. a) Echo-detektiertes ESR-Spektrum, gemessen 80 ns nach dem Laserpuls. b) Abnahme der Intensität des mittleren Signals im ESR-Spektrum als Funktion der Zeit  $\tau_a$  zwischen dem Laserpuls und dem ersten mw-Puls; der Pfeil markiert den Zeitpunkt des Laserpulses (vgl. [79]).

Relaxationszeiten sind eine wichtige Informationsquelle über das dynamische Verhalten eines Spinsystems. Sie geben beispielsweise Aufschluß über die Art der Bewegung von Molekülen in viskosen Lösungen, über Phasenübergänge in Festkörpern sowie über den Abstand zwischen paramagnetischen Zentren. Wir wollen die Bedeutung solcher Messungen mit drei Beispielen illustrieren.

(Triglycin)sulfat(TGS)-Kristalle zeigen bei einer Curie-Temperatur von  $T_c = 47^\circ\text{C}$  einen ferroelektrischen Phasenübergang. Zur genaueren Charakterisierung der Dynamik dieses Übergangs wurden durch Röntgenstrahlen erzeugte stabile TGS-Radikale als paramagnetische Sonden verwendet und die Relaxationszeiten  $T_M$  und  $T_1$  in der Nähe von  $T_c$  bestimmt<sup>[80]</sup>. Sowohl die longitudinale als auch die transversale Relaxation zeigen in der Nähe des Curie-Punktes ein kritisches Verhalten (Abb. 11). Die Abnahme von  $T_M$  läßt sich durch Fluktuationen des Ordnungsparameters am ferroelektrischen Phasenübergang erklären, während die Zunahme von  $T_1$  beim Curie-Punkt als Kopplung der akustischen Gittermoden mit der ferroelektrischen Relaxationsmode gedeutet wird.

Die Markierung großer Moleküle mit Spinsonden gehört zu den etablierten ESR-Verfahren, um die Dynamik von dia-

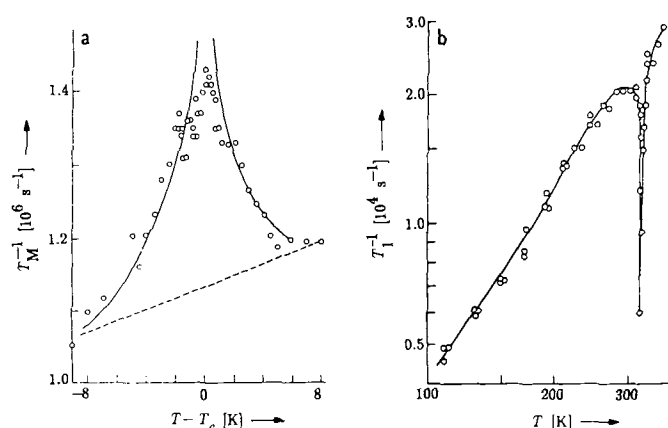


Abb. 11. Temperaturanomalie der Relaxationszeiten des freien Radikals in bestrahltem (Triglycin)sulfat in der Nähe der Curie-Temperatur  $T_c$  (o: gemessen, - - : berechnet). a) Phasengedächtniszeit  $T_M$ , b) Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  (vgl. [80]).

magnetischen Verbindungen zu untersuchen<sup>[81]</sup>. Kürzlich wurde festgestellt<sup>[82]</sup>, daß der Verlauf der Phasengedächtniszeit  $T_M$  (oder der homogenen Signalbreite  $T_M^{-1}$ ) als Funktion des  $B_0$ -Feldes charakteristisch ist für die Art des Reorientierungsprozesses<sup>[83–85]</sup>. Am einfachsten lassen sich die Daten in Form normierter Konturliniendiagramme beurteilen, in denen die homogene Signalbreite als Funktion des  $B_0$ -Feldes dargestellt ist. Abbildung 12 zeigt solche Diagramme für eine mit der Spinsonde Cholestan dotierte Modellmembran<sup>[83]</sup>. Sie wurden erhalten, indem die Echo-detektierten

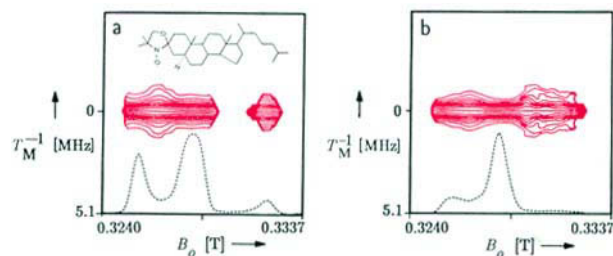


Abb. 12. Experimentelle Konturliniendiagramme der homogenen Signalbreite  $T_M^{-1}$  der Spinsonde Cholestan in orientierten Dipalmitoylphosphatidylcholin-Multischichten bei  $-20^\circ\text{C}$ ; gestrichelte Linie: Spektrum bei 0 MHz. a) Winkel  $\theta$  zwischen  $B_0$  und der Orientierung der Multischichten  $90^\circ$ . b)  $\theta = 45^\circ$  (vgl. [83]).

Zweipuls-ESR-Spektren der markierten Multischichten für zwei Orientierungen und 50–60 verschiedene  $\tau$ -Werte gemessen und für jede Feldposition die Daten als Funktion von  $\tau$  Fourier-transformiert wurden. Ein Vergleich zwischen den gemessenen Daten und Modellrechnungen zeigt, daß sich das dynamische Verhalten dieses smektischen Systems durch Brownsche Bewegung und einen hohen Grad an Ordnung charakterisieren läßt.

Falls sich die Relaxationszeiten zweier paramagnetischer Zentren genügend unterscheiden, können ihre Spektren leicht durch Echo-detektierende ESR-Spektroskopie getrennt werden. Abbildung 13 demonstriert dies an undotiertem *cis/trans*-Polyacetylen<sup>[86]</sup>. Bei einem Pulsabstand von  $\tau = 0.7 \mu\text{s}$  besteht das Zweipuls-ESR-Spektrum aus einem einzelnen, strukturlosen und 1.45 mT breiten Signal (Abb. 13a). Für größere  $\tau$  nimmt die Intensität dieses Signals rasch ab; übrig bleibt ein Dublett mit einer Aufspaltung von



2.3 mT (Abb. 13b). Das Spektrum in Abbildung 13a (Relaxationszeit  $T_M = 0.425 \mu\text{s}$ ) wird „eingefangenen“ Solitonen zugeordnet, deren Spindichte sich über mehrere CH-Einheiten erstreckt (Abschnitt 3.3.4). Im Gegensatz dazu ent-

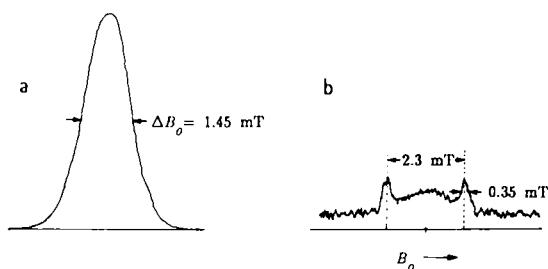


Abb. 13. Trennung von überlagerten ESR-Spektren durch Echo-detektierende ESR-Spektroskopie am Beispiel von *cis/trans*-Polyacetylen. a) Pulsabstand  $\tau = 0.7 \mu\text{s}$ . b)  $\tau = 1.82 \mu\text{s}$  (vgl. [86]).

spricht das Dublett-Spektrum (Abb. 13b,  $T_M = 1.6 \mu\text{s}$ ) einem lokalisierten Defekt mit einer für ein Elektron in einem  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital typischen Protonen-Hyperfeinkopplung.

### 3.3. Der Kernmodulationseffekt

#### 3.3.1. Zweipuls-Echo-Modulation

Die Kopplungen zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins können in einem Zweipuls- oder Dreipuls-Experiment mit variablem  $\tau$  bzw.  $T$  eine Modulation der Echointensität verursachen<sup>[87, 88]</sup>. Da die Bildung einer solchen Elektronenspin-Echo-Enveloppen-Modulation (ESEEM, Enveloppe = Umhüllende) anisotrope Wechselwirkungen voraussetzt, tritt der Effekt nur in der festen Phase auf. Für die folgende semiklassische Beschreibung des Kernmodulationseffekts beziehen wir uns wieder auf unser Modellsystem (Abb. 1a). Das ESR-Spektrum mit den beiden erlaubten und verbotenen Übergängen ist in Abbildung 14a nochmals schematisch dargestellt. Durch genügend kurze mw-Pulse werden alle vier Übergänge gleichzeitig angeregt, insbesondere also auch Paare von Übergängen, die von einem gemeinsamen Energieniveau ausgehen.

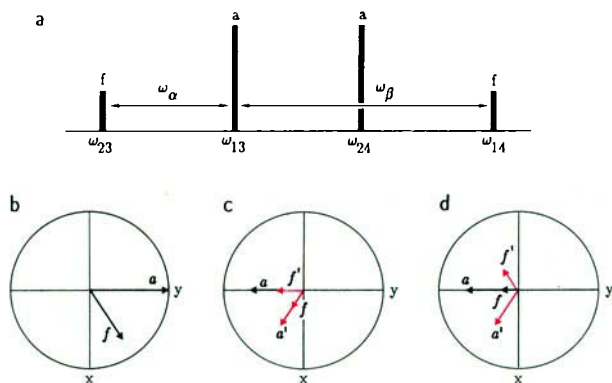


Abb. 14. Illustration des ESEEM-Effekts. a) Schematisches ESR-Spektrum für ein Spinsystem mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  mit den beiden erlaubten (a) und verbotenen Übergängen (f). b) - d) Verhalten der Magnetisierung eines erlaubten ( $\omega_{13}$ ) und eines verbotenen Übergangs ( $\omega_{23}$ ) während eines Zweipuls-Experiments ( $\omega_{13} = \omega_{\text{mw}}$ ).

Die Entstehung der Echo-Modulation läßt sich leicht mit Vektorbildern veranschaulichen (Abb. 14b-d<sup>[89]</sup>). Dazu verfolgen wir in einem Zweipuls-Experiment das Verhalten des erlaubten a-Übergangs  $\omega_{13}$  und des verbotenen f-Übergangs  $\omega_{23}$ , die das Energieniveau 3 gemeinsam haben. Ferner wird angenommen, daß die Resonanzfrequenz des erlaubten Übergangs mit der mw-Frequenz übereinstimmt:  $\omega_{13} = \omega_{\text{mw}}$ . Unmittelbar nach dem  $90^\circ$ -Puls entlang der x-Achse sind die Magnetisierungsvektoren dieser beiden Übergänge parallel zur y-Achse gerichtet. Während der ersten Evolutionsperiode bleibt die Orientierung des Vektors  $\mathbf{a}$  unverändert, während der Vektor  $\mathbf{f}$  mit der Frequenz  $\omega_a = (\omega_{23} - \omega_{13})$  präzediert (Abb. 14b). Nach der Zeit  $\tau$  dreht der  $180^\circ$ -Puls den Vektor  $\mathbf{a}$  entlang  $-y$  und erzeugt zugleich eine neue Komponente  $\mathbf{f}'$ . Der Vektor  $\mathbf{f}$  verhält sich analog (Abb. 14c). In der zweiten Evolutionsperiode bleibt die Orientierung der Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{a}'$  unverändert, während die beiden Vektoren  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{f}'$  mit  $\omega_a$  weiterpräzedieren. Die Vektoren  $\mathbf{a}'$  und  $\mathbf{f}'$  sind somit nicht mehr entlang der  $-y$ -Achse orientiert, was sich in einer Reduktion der Echointensität äußert (Abb. 14d). Da die Orientierung dieser beiden Vektoren von  $\tau$  abhängt und ihr Beitrag zum Echo für  $\omega_a \tau = 2\pi n$  maximal wird, oszilliert die Echoamplitude mit  $\cos(\omega_a \tau)$ . Dies gilt für alle Kombinationen von Übergängen mit einem gemeinsamen Energieniveau. Die vollständige Modulationsformel für das Zweipuls-Experiment zeigt (7).

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2\cos(\omega_a \tau) - 2\cos(\omega_b \tau) + \cos(\omega_+ \tau) + \cos(\omega_- \tau)] \quad (7)$$

Der Ausdruck läßt sich mit Hilfe des Spindichteoperatorformalismus berechnen<sup>[88]</sup> und enthält neben den beiden Kernfrequenzen auch deren Summe  $\omega_+$  und Differenz  $\omega_-$ . Die Amplitude der vier Modulationsfrequenzen wird durch den Tiefenparameter  $k = 4I_a I_f = (\omega_I B / \omega_a \omega_b)^2$  beschrieben. Für eine isotrope Hyperfeinwechselwirkung  $a_{\text{iso}}$ , oder falls  $\mathbf{B}_0$  entlang einer der Hauptachsen des Hyperfeintensors orientiert ist, verschwindet die Echomodulation, da in beiden Fällen die Größe  $B$  im Ausdruck für den Tiefenparameter Null wird.

Abbildung 15a zeigt das Modulationsmuster unserer Modellverbindung mit  $\theta = 45^\circ$ . Nach Eliminierung der Nullfrequenz und Fourier-Transformation in den Frequenzbereich erhält man das Cosinus- oder das Betragsspektrum mit den beiden Kernfrequenzen  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  sowie der Summen- und Differenzfrequenz  $\omega_+$  bzw.  $\omega_-$ .

Sind mehrere Kernspins am ESEEM-Effekt beteiligt, so gilt für die Echo-Modulation die Produktregel (8)<sup>[88]</sup>. Im

$$E_{\text{mod}}^n(2\tau) = \prod_i^n E_{\text{mod}}^{(i)}(2\tau) \quad (8)$$

Spektrum treten somit neben den vier Hauptfrequenzen auch Kombinationsfrequenzen auf. Da die Tiefenparameter  $k_i$  aber quadratisch oder in noch höherer Ordnung in die Amplituden dieser Modulationen eingehen, ist die Intensität der Kombinationspeaks im allgemeinen gering.

Abgesehen von diesen Kombinationsfrequenzen und den Summen- und Differenzfrequenzen entsprechen die Signallagen im ESEEM-Spektrum denjenigen des ENDOR-Spektrums. Der Kernmodulationseffekt, der – ohne Verwen-

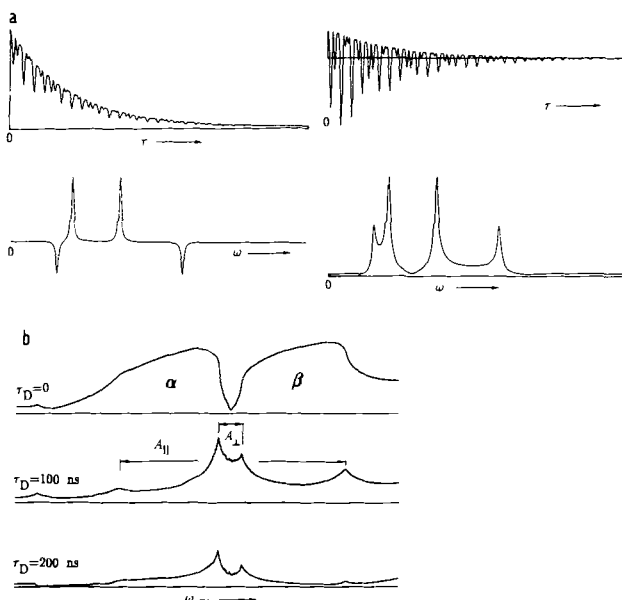


Abb. 15. Zweipuls-Echo-Modulation (Parameter siehe Modellsystem, Abb. 1a). a) Oben: ESEEM-Muster vor (links) und nach Eliminierung des konstanten Terms (rechts). Unten: Cosinus-Spektrum (links) und Betragsspektrum (rechts) für eine einzelne Orientierung ( $\theta = 45^\circ$ ). b) Einfluß der Totzeit  $\tau_D$  auf Signalform und -intensität im Pulverspektrum (Summensignal nicht gezeigt).

dung von Radiofrequenzfeldern – allein durch das Wechselspiel von erlaubten und verbotenen ESR-Übergängen zustande kommt, ist deshalb neben der ENDOR-Spektroskopie eines der wichtigsten Werkzeuge zur Strukturaufklärung bei paramagnetischen Verbindungen.

Bei Studien an ungeordneten Systemen ist es häufig schwierig, die magnetischen Parameter aus einem ESEEM-Spektrum zu ermitteln, da die breiten Signale einem schnellen Zerfall des Modulationsmusters im Zeitbereich entsprechen und für kleine  $\tau$ -Werte der Nachweis der Echo-Modulation durch die Totzeit des Spektrometers verhindert wird. Dieses Problem läßt sich auch durch instrumentelle Kunstgriffe nicht vollständig lösen<sup>[30, 90, 91]</sup>.

Wie enorm der Einfluß der Totzeit  $\tau_D$  auf ein Zweipuls-ESEEM-Spektrum sein kann, ist in Abbildung 15b illustriert. Wieder wurde unser Modellsystem verwendet und ein über alle möglichen Orientierungen gemittelt Pulverspektrum berechnet. Für den experimentell nicht realisierbaren Idealfall  $\tau_D = 0$  erhält man das korrekte Spektrum mit unverzerrten Signalen. Kann die Datensammlung aufgrund der Totzeit aber erst bei  $\tau = 100$  ns beginnen, so spalten die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hyperfeinsignale in Dubletts auf, da steile Flanken im Spektrum (hohe Frequenzen im Zeitbereich) durch das Fehlen der Daten zu Beginn des Modulationsmusters am wenigsten betroffen werden. Die Maxima dieser Dubletts sind direkt mit den Hyperfeinkomponenten  $A_\perp$  und  $A_\parallel$  korreliert, so daß in einfachen Fällen die Interpretation der Spektren durch die Totzeit sogar erleichtert werden kann<sup>[92]</sup>. Bei einer Totzeit von  $\tau_D = 200$  ns wird die Signalintensität aber bereits um einen Faktor 10 reduziert und damit häufig dem Rauschen ähnlich. In der Praxis klingen die Modulationen vielfach in der Zeit  $\tau_D$  so weit ab, daß sich das Spektrum aus den noch erfaßbaren schwachen Oszillationen nicht mehr rekonstruieren läßt. Verfahren, um diese Totzeitprobleme zu umgehen, werden in Abschnitt 4 diskutiert.

### 3.3.2. Dreipuls-Echo-Modulation

Auch das stimulierte Echo zeigt einen Kernmodulations-effekt. Während aber beim Zweipuls-Experiment ausschließlich *Elektronenspin*-Kohärenzen erzeugt und gemischt werden, transferiert im Dreipuls-Experiment der zweite  $90^\circ$ -Puls die Elektronenspin-Kohärenz in *Kernspin*-Kohärenz<sup>[\*]</sup>. Diese Kernspin-Kohärenz entwickelt sich während der Evolutionszeit  $T$  und zerfällt mit der transversalen Kernrelaxationszeit  $T_{2n}$  (oder  $T_1$ , falls  $T_1 < T_{2n}$ ), die meistens sehr viel länger ist als die entsprechende Relaxationszeit  $T_M$  der Elektronen. Der dritte  $90^\circ$ -Puls transferiert die Kernspin-Kohärenz wieder zurück in beobachtbare Elektronenspin-Kohärenz. Für das stimulierte Echo eines Spinsystems mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  gilt für die Modulationsformel zur Zeit  $\tau + \tau'$  ( $\tau' = \tau + T$ ) der Ausdruck (9)<sup>[88]</sup>.

$$E_{\text{mod}}(\tau + \tau') = 1 - \frac{k}{4} \{ [1 - \cos(\omega_\alpha \tau)] [1 - \cos(\omega_\beta \tau')] + [1 - \cos(\omega_\beta \tau)] [1 - \cos(\omega_\alpha \tau')] \} \quad (9)$$

Bei einer Variation von  $\tau'$  ( $T$ ) wird die Echo-Envelope nur durch die beiden Grundfrequenzen  $\omega_\alpha$  und  $\omega_\beta$  moduliert, Summen- und Differenzfrequenzen treten nicht auf. Laut Gleichung (9) hängen die Amplituden der beiden Frequenzen  $\omega_\alpha$  und  $\omega_\beta$  aber von  $\omega_\beta \tau$  bzw.  $\omega_\alpha \tau$  ab. Durch diesen Unterdrückungseffekt können in ungünstigen Fällen einzelne Signale vollständig verschwinden. Solche „blinde Stellen“ treten für das  $\alpha$ -Signal auf, wenn  $\tau = 2\pi n / \omega_\beta$ ; entsprechendes gilt für das  $\beta$ -Signal.

Für mehrere Kernspins gilt die Produktregel (10)<sup>[93]</sup>. Im

$$E_{\text{mod}}^n(\tau + \tau') = \frac{1}{2} \left[ \prod_i^n E_\alpha^{(i)}(\tau, \tau') + \prod_i^n E_\beta^{(i)}(\tau, \tau') \right] \quad (10)$$

Gegensatz zum Zweipuls-Experiment treten hier Kombinationen von Kernfrequenzen nur innerhalb des *gleichen*  $m_S$ -Zustandes auf.

Der entscheidende Vorteil des Dreipuls-ESEEM-Experiments liegt im langsamen Zerfall der Echo-Modulation, deren Beobachtungsdauer nicht mehr wie im Zweipuls-Experiment durch eine kurze Phasengedächtniszeit  $T_M$  limitiert wird. Zudem sind weniger Signale vorhanden als im Zweipuls-ESEEM-Spektrum, da keine Summen- und Differenzsignale auftreten. In Einkristalluntersuchungen wird deshalb dem Dreipuls-Verfahren häufig der Vorzug gegeben.

Anders ist die Situation in ungeordneten Systemen. In Pulverproben oder gefrorenen Lösungen zerfällt das Modulationsmuster aufgrund der destruktiven Interferenz der verschiedenen Resonanzfrequenzen meist sehr viel rascher als die Gesamtamplitude des Echos. Ferner wirken sich die durch den Unterdrückungseffekt verursachten Signalverzerrungen bei der Interpretation erschwerend aus. Beide Effekte führen dazu, daß in solchen Systemen die Zweipuls-Echo-Modulation häufig zu besseren Resultaten führt.

[\*] Als Kohärenz bezeichnet man einen Übergang zwischen zwei beliebigen Eigenzuständen. Der Begriff ist damit eine Erweiterung des Ausdrucks transversale Magnetisierung, der sich nur auf erlaubte Übergänge bezieht. In der Spindichtematrix entspricht eine Kohärenz einem Nichtdiagonalelement.

### 3.3.3. Einfluß der Mikrowellenfrequenz

Die mw-Frequenz kann die ESEEM-Muster auf vielfältige Weise beeinflussen. Nach Gleichung (7) hängt der Tiefenparameter  $k$  außer von  $\omega_z$  und  $\omega_\beta$  auch von der Zeeman-Frequenz des entsprechenden Kerns und damit vom  $B_0$ -Feld bzw. der mw-Frequenz ab. Für kleine Hyperfeinkopplungen gilt  $\omega_1 \approx \omega_z \approx \omega_\beta$  und damit für den Tiefenparameter  $k \approx B^2/\omega_1^2$ , d.h. er ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Kern-Zeeman-Frequenz. Bei Verbindungen mit kleinen Hyperfeinkopplungen führt eine Verringerung der mw-Frequenz somit zu einer wesentlichen Vergrößerung der Modulationsamplituden. In Abbildung 16a werden die Zweipuls-ESEEM-Muster des Steinkohlebestandteils Vitrit, gemessen bei 3 GHz (S-Band) und 9 GHz (X-Band), verglichen<sup>[94]</sup>. In Übereinstimmung mit obiger Näherung ist die Amplitude der Echo-Modulation bei der niedrigeren mw-Frequenz etwa eine Zehnerpotenz größer als bei der üblicherweise benutzten Frequenz von etwa 9 GHz. Bei niedrigen mw-Frequenzen treten allerdings auch die Kombinationssignale stärker in Erscheinung, was für stark gekoppelte Kerne zu sehr unübersichtlichen ESEEM-Spektren führen kann.

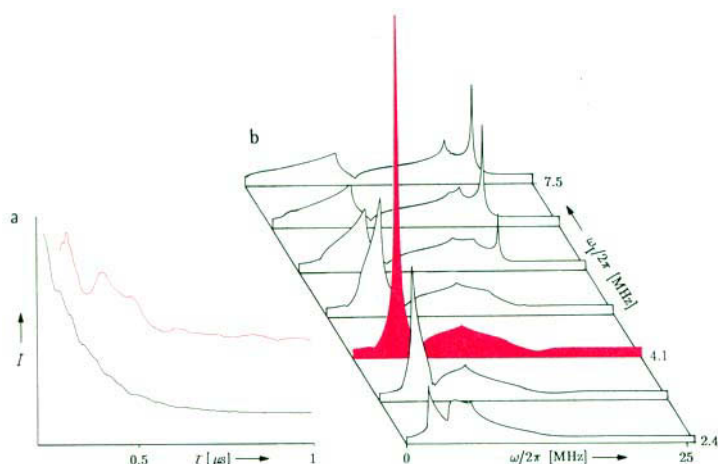


Abb. 16. a) Einfluß der mw-Frequenz auf die Zweipuls-Modulation des Echos einer Vitritprobe bei 298 K.  $I$  = Echoamplitude. Oberes Spektrum: mw-Frequenz 3 GHz (S-Band), unteres Spektrum: mw-Frequenz 9 GHz (X-Band) (vgl. [94]). b) Einfluß der mw-Frequenz  $\omega_{mw} \sim \omega_1$  auf Form und Intensität der Signale in einem Pulver-ESEEM-Spektrum (Parameter siehe Modellsystem, Abb. 1a). Bei einer Kern-Zeeman-Frequenz von  $\omega_1/2\pi = 4.1$  MHz wird der  $\alpha$ -Übergang dispersionsfrei (rot ausgefülltes Spektrum).

Neben der Modulationstiefe hängen aber auch noch weitere Parameter von der mw-Frequenz ab. So wird in ungeordneten Systemen unter anderem die Signalform durch die Wahl der mw-Frequenz entscheidend beeinflusst<sup>[95, 96]</sup>. Dabei können sogar einzelne Hyperfeinsignale dispersionsfrei werden. Für ein axiales Spinsystem mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  wird dies für den  $\alpha$ -Übergang bei einer Kern-Zeeman-Frequenz von  $\omega_1 = A_{\parallel}^d/8 + a_{\text{iso}}/2$  erreicht<sup>[96]</sup>. Der  $\alpha$ -Übergang liefert dann ein schmales und intensives Signal bei der Frequenz  $\omega_z = 3A_{\parallel}^d/8$ , während die  $\beta$ -Übergänge über einen großen Frequenzbereich verteilt bleiben und zu schwachen und breiten Banden Anlaß geben. Durch Variation der mw-Frequenz läßt sich somit aus dem ESEEM-Spektrum direkt die dipolare Hyperfeinkopplung  $A_{\parallel}^d$  bestimmen. Abbildung 16b zeigt eine Serie von Pulverspektren unseres Modellsystems für

verschiedene mw-Frequenzen. In diesem numerischen Beispiel wird der  $\alpha$ -Übergang für  $\omega_{mw}/2\pi = 2.7$  GHz ( $\omega_1/2\pi = 4.1$  GHz) dispersionsfrei.

Eine ähnliche Verschmälerung einzelner Signale läßt sich für Quadrupolkerne mit Spin  $I = 1$  erreichen. Insbesondere bei schwach gekoppelten  $^{14}\text{N}$ -Kernen mit einem nahezu isotropen Hyperfeintensor kompensieren sich für  $m_s = 1/2$  und eine mw-Frequenz von  $\omega_{mw} = a_{\text{iso}}g_e\beta_e/2g_n\beta_n$  Kern-Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung<sup>[68, 97, 98]</sup>. Durch geeignete Wahl von  $\omega_{mw}$  reduziert sich der Hamilton-Operator dieses  $m_s$ -Untersystems auf einen Operator, der nur noch die Quadrupolwechselwirkung enthält. Da die entsprechenden Übergänge vom  $B_0$ -Feld und damit von der Orientierung unabhängig sind, besteht das ESEEM-Spektrum im wesentlichen nur noch aus schmalen Signalen, die reinen Quadrupolfrequenzen entsprechen.

### 3.3.4. Anwendungsbeispiele

Mit der beschränkten Auswahl von Zwei- und Dreipuls-Experimenten, die in diesem Abschnitt diskutiert werden, kann das weite Anwendungsspektrum des Kernmodulationseffekts nur vage angedeutet werden. Die Beispiele sollen den Leser von der Nützlichkeit des Verfahrens überzeugen und ihn zugleich mit einigen speziellen Aspekten der ESEEM-Spektroskopie vertraut machen.

#### Oberflächenkomplexe

In natürlichen Gewässern spielt der Kreislauf der Phosphate, die unter anderem das Adsorptionsverhalten von Schwermetall-Ionen beeinflussen, eine bedeutende Rolle. ESR-Spektren geben wenig Auskunft über die Bindungsverhältnisse zwischen Metall-Ionen und hydratisierten Metalloxydoberflächen in Gegenwart von Phosphaten. Insbesondere kann aufgrund dieser Spektren weder entschieden werden, ob sich ternäre Oberflächenkomplexe bilden, noch ob es sich um eine inner- oder eine outer-sphere-Koordination der Metall-Ionen an die Oxidoberflächen handelt. Im Gegensatz zur CW-ESR-Spektroskopie ermöglicht das ESEEM-Verfahren die Beobachtung der schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Metall-Ion und den magnetischen Kernen der näheren Umgebung (Liganden, Metalloxyd). Als Beispiel wählen wir  $\text{Cu}^{II}$ -Ionen, die in Gegenwart unterschiedlicher Phosphate an  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  adsorbieren<sup>[99]</sup>.

Abbildung 17a zeigt das nur wenig strukturierte ESR-Spektrum von  $\text{Cu}^{II}$ -Pyrophosphat in einer gefrorenen wässrigen Lösung. Die Adsorption der  $\text{Cu}^{II}$ -Ionen an die  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche führt lediglich zu einer weiteren Verbreiterung der ESR-Signale. Aufgrund der starken Anisotropie von  $g$ -Tensor und Kupfer-Hyperfeintensor erstreckt sich das ESR-Spektrum über einen Feldbereich von etwa 80 mT. Das Hochfeldgebiet des Spektrums wird durch Orientierungen des  $B_0$ -Feldes in der Nähe der Komplexebene gebildet ( $B_0$  parallel zur Hauptachsenrichtung  $g_1$ ). Ein ESEEM-Experiment in diesem Feldgebiet entspricht somit einer Pulvermittlung über zwei Dimensionen. Solche „Pulver“-ESEEM-Spektren von  $\text{Cu}^{II}$ -Pyrophosphat in gefrorener Lösung sind in Abbildung 17b, c für zwei Beobachterpositionen in der Nähe von  $g_1$  wiedergegeben; beide zeigen Protonen- und Phosphorresonanzsignale.

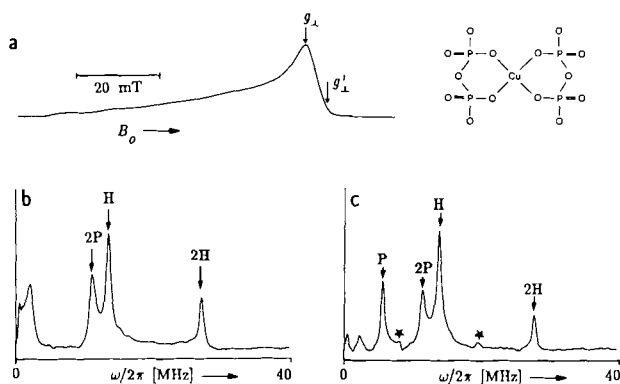


Abb. 17. Zweipuls-Echo-Modulation von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Pyrophosphat in gefrorener wäßriger Lösung. a) CW-ESR-Spektrum (integriert) bei 90 K. Die Pfeile bezeichnen die beiden für das ESEEM-Experiment (Abb. 17b, c) benutzten Feldpositionen. Zweipuls-ESEEM-Betragspektrum bei 10 K. b) gemessen bei  $g_{\perp}^1$ , c) gemessen bei  $g_{\parallel}^1$ ; \* Kombinationssignale  $\omega_{\text{H}} \pm \omega_{\text{P}}$  (vgl. [99]).

Da die kurzen mw-Pulse in einem Feldbereich von etwa 3 mT Übergänge anregen, werden auch Orientierungen außerhalb der Komplexebene beobachtet, was im allgemeinen zu einer Verbreiterung der Signale im ESEEM-Spektrum führt. Durch eine Verschiebung des Beobachtungsfensters zum Hochfeldende hin ( $g_{\parallel}^1$  in Abb. 17a) läßt sich die Orientierungsselektion wesentlich verbessern. Dies verdeutlicht das ESEEM-Spektrum in Abbildung 17c, in dem zusätzliche Signale bei der Zeeman-Frequenz  $\omega_{\text{P}}$  des Phosphorkerns sowie den Kombinationsfrequenzen  $\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{P}}$  und  $\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{P}}$  auftreten.

ESEEM-Spektren von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen, adsorbiert an  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sind in Abbildung 18 gezeigt. Die starken Aluminiumsignale bestätigen die Oberflächenkomplexbildung. Das Spektrum in Gegenwart von Orthophosphat, Pyrophosphat und Triphosphat ist in Abbildung 18a gezeigt. Aus dem Fehlen

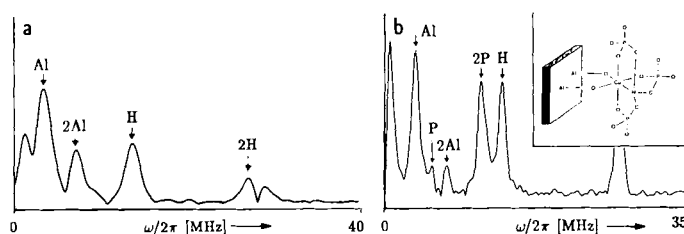


Abb. 18. a) Zweipuls-ESEEM-Betragspektrum von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen adsorbiert an der hydratisierten Oxidoberfläche  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , gemessen bei 10 K. b) Zweipuls-ESEEM-Betragspektrum von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ NTP, adsorbiert an  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , gemessen bei 10 K. In beiden Fällen wurden die Daten vor der Fourier-Transformation apodisiert (vgl. [99]).

der Phosphatsignale folgt, daß in allen diesen gefrorenen Lösungen die Phosphate in Gegenwart von  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht mehr an die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen koordiniert sind. Dies wird auch durch die Dublett-Struktur des Summensignals der Protonen bestätigt, die auf die Bindung von Wasser an die noch freien äquatorialen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Koordinationsstellen zurückzuführen ist (Abschnitt 4.3).

Im Falle von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ NTP (NTP = Nitrilotris(methylenphosphonat) erhält man ein Spektrum, in dem neben den Aluminiumsignalen auch Phosphorsignale auftreten (Abb. 18b).  $\text{Cu}^{\text{II}}$ NTP bildet somit bei der Adsorption an die Oxidoberflä-

che als einziges der untersuchten Phosphate einen ternären Oberflächenkomplex.

### Wasserkoordination in Metmyoglobin

Mehrere Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß in Metmyoglobin ( $\text{Fe}^{3+}$ -haltiges oxidiertes Myoglobin) ein Wassermolekül an das Häm-Eisen-Ion gebunden ist. ESEEM-spektroskopisch läßt sich diese Koordination direkt nachweisen<sup>[100]</sup>. Dazu wurden Dreipuls-Experimente mit Metmyoglobin in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt und die ESEEM-Muster dividiert. Aufgrund der Produktregel lassen sich durch diese Quotientenbildung die Oszillationen der Kerne, die in beiden Proben vorhanden sind, eliminieren. Die Unterdrückung ist zwar nur in geordneten Systemen und mit der Zweipuls-Sequenz vollständig [vgl. Gl. (8) und (10)]. Die Praxis hat aber gezeigt, daß sich die Quotientenbildung auch für Pulverproben und Dreipuls-Sequenzen recht gut eignet, um unerwünschte Modulationsanteile von Protonen und Stickstoffkernen stark zu reduzieren.

Das Modulationsmuster im Divisionsspektrum von Metmyoglobin enthält im wesentlichen nur noch die Frequenzen derjenigen Deuteriumkerne, die zu austauschbaren Wassermolekülen gehören. Das entsprechende ESEEM-Spektrum ist in Abbildung 19a gezeigt. Symmetrisch zum Signal weit entfernter Deuteriumkerne bei der Kern-Zeeman-Frequenz  $\omega_{\text{D}}$  der Deuteronen (b), treten zwei Signale mit einem Abstand von 0.8 MHz auf (a, c). Da nur Wasser austauschbare Protonen in der Nähe des Häms enthält, belegt die im ESEEM-Spektrum von Metmyoglobin beobachtete Hyperfeinwechselwirkung, daß ein Wassermolekül direkt an das Eisen-Ion koordiniert ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Spek-

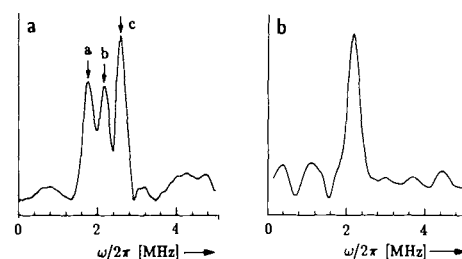


Abb. 19. Deuteriumsignale im ESEEM-Quotientenspektrum von Hämproteinen. a) Metmyoglobin,  $B_0 = 0.3384$  T. b) Methämoglobin,  $B_0 = 0.3330$  T (vgl. [100]).

trum von Methämoglobin keine derartige Aufspaltung (Abb. 19b); in diesem Protein ist Wasser somit bedeutend schwächer an das Eisen-Ion gebunden.

### Bestimmung der Liganden eines Kupferproteins

Das ESEEM-Verfahren gehört neben EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) zu den wichtigsten Instrumenten zur Bestimmung der Struktur aktiver Zentren von Metalloproteinen<sup>[18, 68]</sup>. Die ESEEM-Spektren enthalten dabei nicht nur Daten über magnetische Parameter, sondern ermöglichen vielfach auch Aussagen über die Anzahl und die Identität der Liganden. Wir wollen dies am Beispiel des Kupferproteins Phenylalanin-Hydroxylase von *Chromobacterium violaceum* demonstrieren<sup>[101]</sup>.

Aus dem CW-ESR-Spektrum sind einmal mehr keine direkten Aussagen über die Natur der Liganden möglich. Abbildung 20a zeigt die Dreipuls-Echo-Modulation, gemessen bei  $g_{\perp}$ , und das daraus abgeleitete ESEEM-Spektrum der Stickstoffkerne, die nicht direkt an das Kupfer-Ion koordiniert sind. Da die Bedingung für die Beobachtung reiner Kernquadrupolresonanzen für den Zustand  $m_s = 1/2$  nahezu erfüllt ist (Abschnitt 3.3.3), besteht das  $^{14}\text{N}$ -Spektrum aus schmalen Signalen bei den Quadrupolfrequenzen  $\nu_0 = 0.55 \text{ MHz}$ ,  $\nu_- = 1 \text{ MHz}$  und  $\nu_+ = 1.55 \text{ MHz}$  ( $\nu_0 + \nu_- = \nu_+$ ). Das etwas breitere Signal bei  $4.1 \text{ MHz}$  ist dem  $\Delta m_1 = \pm 2$ -Übergang des Zustands  $m_s = -1/2$  zuzuordnen, der in erster Näherung ebenfalls nicht von der Orientierung abhängt. Ein Vergleich mit den Daten von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen mit 2-Methylimidazol-Liganden legt nahe, daß bei der Phenylalanin-Hydroxylase die Verbindung Histidylimidazol an das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion koordiniert.

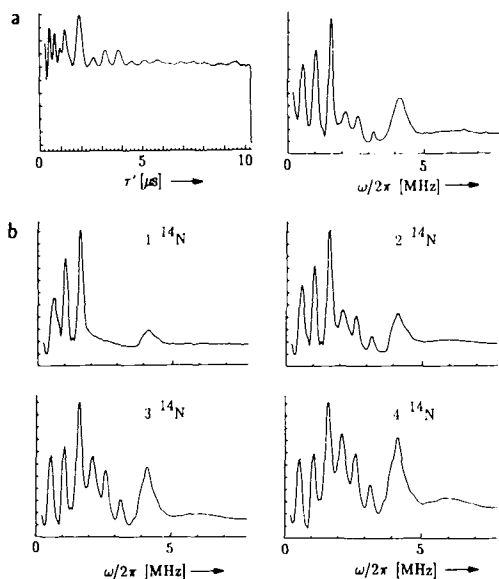


Abb. 20. Bestimmung der Liganden des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ions im Protein Phenylalanin-Hydroxylase. a) Dreipuls-Modulationsmuster (links) und ESEEM-Spektrum (rechts), gemessen bei  $g_{\perp}$ ,  $\tau = 152 \text{ ns}$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$ . b) Simulierte Dreipuls-ESEEM-Spektren, berechnet für 1–4 Stickstoffkerne. Als Parameter wurden experimentelle Daten aus Abbildung 20a verwendet (vgl. [101]).

Neben den Hauptsignalen sind im ESEEM-Spektrum von Phenylalanin-Hydroxylase noch drei weitere Signale zu erkennen. Da die Positionen dieser schwachen Signale den Frequenzen von Kombinationsbanden entsprechen, muß mehr als ein Imidazol-Ligand an das Kupfer-Ion gebunden sein. Um die Zahl der Liganden zu ermitteln, wurden ESEEM-Spektren für ein bis vier Stickstoffkerne simuliert (Abb. 20b). Sie zeigen, daß die Intensitäten der Kombinationssignale und des  $\Delta m_1 = \pm 2$ -Signals stark von der Zahl der koppelnden  $^{14}\text{N}$ -Kerne abhängen. Ein Vergleich dieser berechneten mit dem experimentellen Spektrum in Abbildung 20a führt zu dem Schluß, daß im untersuchten Protein zwei Histidylimidazolgruppen äquatorial an das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion koordiniert sein müssen.

#### Magnetische Eigenschaften von Triplett-Zuständen

Methoden, die auf der magnetischen Resonanz basieren, wie die CW-ESR-Spektroskopie, die optisch detektierte ma-

gnetische Resonanz sowie die ENDOR- und ESEEM-Spektroskopie, haben wesentlich zum Verständnis der Triplett-Zustände von organischen Molekülen und biologischen Systemen beigetragen. Insbesondere das ESEEM-Verfahren ist vortrefflich geeignet, um kleine Hyperfeinkopplungen von kurzlebigen Triplett-Zuständen zu bestimmen<sup>[22, 102–105]</sup>. Für ein Spinsystem mit  $S = 1$ ,  $I = 1/2$  ist die Zweipuls-Modulationsformel gemäß (11) zu formulieren, wobei der Tiefenparameter  $k'$  die Form (12) hat.

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{k'}{4} [2 - 2\cos(\omega_T\tau) + 2\cos(\omega_1\tau) - \cos(\omega_T + \omega_1)\tau - \cos(\omega_T - \omega_1)\tau] \quad (11)$$

$$k' = [(2B(\omega_T + \omega_1 + A))/(B^2 + (\omega_T + \omega_1 + A)^2)]^2 \quad (12)$$

Bei der Beobachtung des ESR-Übergangs  $|m_s = 0\rangle \rightarrow |m_s = 1\rangle$  mißt man die Kernfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_T$  (13), für

$$\omega_T = \omega_{+1} = [(A - \omega_1)^2 + B^2]^{1/2} \quad (13)$$

den Übergang  $|m_s = -1\rangle \rightarrow |m_s = 0\rangle$  die Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_T$  (14).

$$\omega_T = \omega_{-1} = [(A + \omega_1)^2 + B^2]^{1/2} \quad (14)$$

Als Beispiel für eine ESEEM-Untersuchung an einem Triplett-Zustand diene die Bestimmung der magnetischen Parameter von Anthracen in einem *p*-Terphenyl-Einkristall, das bei Raumtemperatur durch einen Laserpuls in den Triplett-Zustand angeregt wurde (Lebensdauer  $40 \mu\text{s}$ )<sup>[105]</sup>. Abbildung 21 zeigt die Echo-Modulationen des Tieffeldübergangs mit  $B_0$  entlang den drei kanonischen Orientierungen des Feinstrukturtenors zusammen mit den entsprechenden ESEEM-Spektren. Entlang der x-Achse treten im Spektrum vier Signale auf mit den zwei Grundfrequenzen

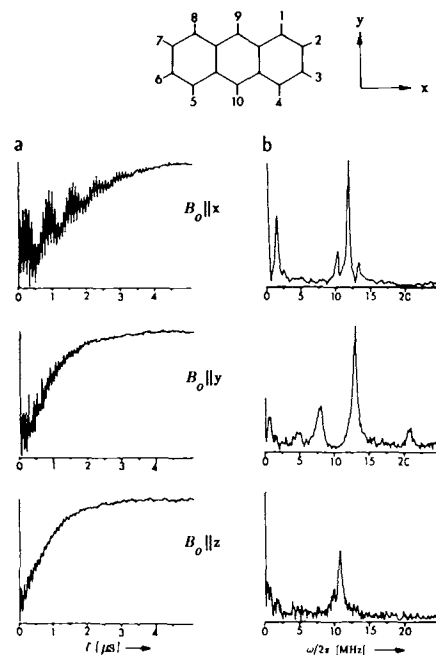


Abb. 21. Zweipuls-Echo-Modulationen von photoangeregtem Anthracen in einem *p*-Terphenyl-Einkristall, gemessen bei Raumtemperatur. a) Modulationsmuster des Tieffeldübergangs  $|m_s = -1\rangle \rightarrow |m_s = 0\rangle$  für  $B_0$  entlang den Molekülachsen x, y und z. b) Entsprechende ESEEM-Betragsspektren (vgl. [105]).



$\omega_{-1}/2\pi = 1.73$  MHz und  $\omega_1/2\pi = 11.71$  MHz sowie deren Summe und Differenz. Das Signal bei 1.73 MHz wird den  $\alpha$ -Protonen (Positionen 1, 4, 5, 8) zugeordnet. Die Grundfrequenz im  $\gamma$ -Spektrum mit  $\omega_{-1}/2\pi = 7.96$  MHz beschreibt die Kopplung der  $\beta$ -Protonen (2, 3, 6, 7). Aus diesen ESEEM-Daten lassen sich die Elemente der Hyperfeintensoren und daraus die entsprechenden Spindichten ermitteln<sup>[105]</sup>.

### Solitonen in Polyacetylen

Polyacetylen  $(\text{CH})_x$  zeigt viele ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. Besonders interessant ist das Verhalten der Solitonen, die im undotierten Polymer mit einer Konzentration von typisch einem Spin pro 2000–3000 Kohlenstoffatome vorhanden sind. Solitonen sind neutrale  $\pi$ -Radikale, die durch Defekte in der  $\pi$ -Bindungskonjugation der Polyketten entstehen. Da eine Delokalisierung des Elektrons die Energie des Defekts erniedrigt, verteilt es sich über etwa 50 C–C-Bindungen.

Die Dreipuls- $^{13}\text{C}$ -ESEEM-Spektren von *trans*- und *cis*-Polyacetylen (99%  $^{13}\text{C}$ -angereichert) sind identisch und zwischen 4 und 300 K temperaturunabhängig<sup>[106]</sup>. Sie bestehen aus einem Signal bei der Zeeman-Frequenz  $\omega_{\text{C}}$  des  $^{13}\text{C}$ -Kerns und einer großen Zahl von Kombinationssignalen oder Mehrquantenübergängen bei den Frequenzen  $n\omega_{\text{C}}$  (Abb. 22). Das Auftreten derart starker Kombinationssigna-

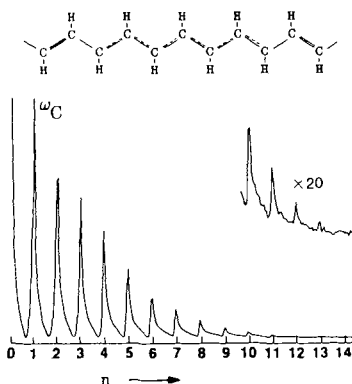


Abb. 22. Solitonen in Polyacetylen.  $^{13}\text{C}$ -Mehrquantenübergänge von *trans*- $(\text{CH})_x$  (Dreipuls-ESEEM-Betragspektrum, Probe  $^{13}\text{C}$  angereichert);  $n$  = Zahl der Quanten (vgl. [106]).

le in einem ESEEM-Spektrum ist im X-Band sehr ungewöhnlich. Da eine Diffusion der Solitonen entlang den  $(\text{CH})_x$ -Ketten die Mehrquantenkohärenz zerstören würde, muß aus den Modulationsmustern geschlossen werden, daß selbst bei Raumtemperatur die Defektstrukturen ortsfest sind. Es ist mit einer Reihe von Modellen versucht worden, das Mehrquantenmuster zu beschreiben. Dabei fand man, daß nur eine Wechselwirkung des delokalisierten Elektrons mit sehr vielen  $^{13}\text{C}$ -Kernen der *benachbarten* Polyacetylenketten den experimentellen Befund zu erklären vermag<sup>[107]</sup>.

## 3.4. Puls-ENDOR-Spektroskopie

### 3.4.1. Grundlagen

Die ENDOR-Spektroskopie zählt zu den klassischen Methoden, die auf der magnetischen Resonanz basieren. Ein

schwerwiegender Nachteil des CW-ENDOR-Verfahrens, das heute noch mehrheitlich angewendet wird, besteht darin, daß der Resonanznachweis in sehr kritischer Weise von der Balance zwischen den verschiedenen Relaxationszeiten und den mw- und Radiofrequenz(rf)-Pumpfeldern abhängt. Zudem beträgt die ENDOR-Signalintensität selbst bei optimal gewählten experimentellen Parametern nur wenige Prozent der ESR-Signalintensität.

Im Zusammenhang mit der raschen Entwicklung der Puls-ESR-Spektroskopie stehen seit kurzer Zeit auch die Puls-ENDOR-Verfahren wieder vermehrt im Zentrum des Interesses<sup>[42–45]</sup>. Einer der Vorteile dieser Methoden gegenüber der CW-ENDOR-Technik liegt darin, daß die Dauer der gesamten Pulssequenz im allgemeinen genügend kurz gewählt werden kann, um unerwünschte Relaxationseffekte auszuschalten. Solange ein Elektronenspin-Echo nachweisbar ist, läßt sich das Puls-ENDOR-Verfahren somit bei jeder Temperatur anwenden. Im folgenden erläutern wir die beiden Standardmethoden der Puls-ENDOR-Spektroskopie und illustrieren sie durch einige Beispiele. Spezielle Puls-ENDOR-Techniken werden in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Abbildung 23 zeigt die von Davies<sup>[108]</sup> und Mims<sup>[109]</sup> bereits vor längerer Zeit eingeführten Pulssequenzen, die beide auf dem Transfer von Spinpolarisation basieren. Das Davies-ENDOR-Experiment (Abb. 23a) beginnt mit einer Polarisationsinversion eines einzelnen ESR-Übergangs durch einen selektiven  $180^\circ$ -mw-Puls. Da die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  in der festen Phase je nach Temperatur mehrere hundert Mikrosekunden betragen kann, steht genügend Zeit zur Verfügung, um mit einem selektiven  $180^\circ$ -rf-Puls die Polarisation eines Kernspinübergangs in einem der beiden  $m_s$ -Zustände zu invertieren. Dadurch verschwindet die Populationsdifferenz des ursprünglich angeregten ESR-Übergangs (Abb. 23b) und damit auch die Intensität des Echos.

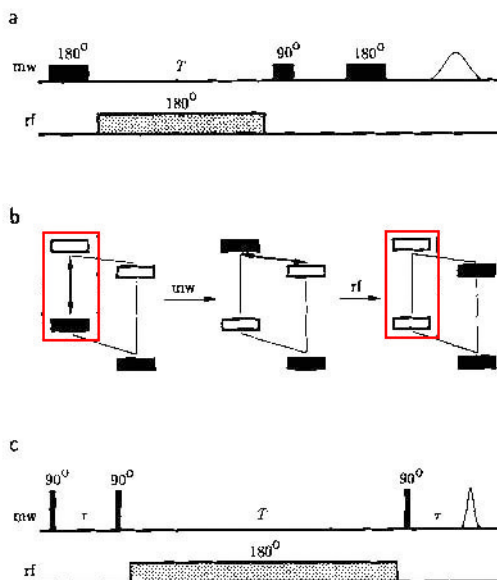


Abb. 23. Standard-Puls-ENDOR-Sequenzen. a) Davies-ENDOR-Sequenz. b) Populationsmuster im Davies-Experiment. c) Mims-ENDOR-Sequenz.

Abbildung 24a zeigt das Davies-ENDOR-Spektrum eines Einkristalls von  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dotiert mit  $\text{Cu}^{II}$ -Ionen. Es besteht aus Protonensignalen von direkt an das



Kupfer-Ion koordiniertem Wasser sowie aus Signalen von weiteren Protonen der näheren Umgebung. Auffallend an diesem Spektrum ist, daß das breite Matrixsignal in der Nähe der Kern-Zeeman-Frequenz  $\omega_H/2\pi = 11.8$  MHz deutlich schwächer ist als die Signale der stärker gekoppelten Protonen. Dies ist auf die ungenügende Selektivität des ersten mw-Pulses zurückzuführen, der für schwach gekoppelte Kerne beide ESR-Übergänge gleichzeitig anzuregen vermag. Der durch den rf-Puls verursachte Transfer von Polarisation wird dadurch reduziert oder sogar vollständig verhindert.

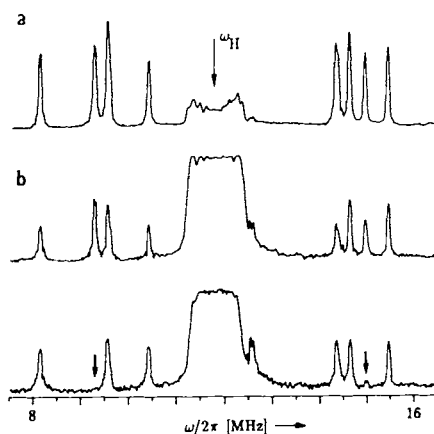


Abb. 24. Puls-ENDOR-Einkristallspektren bei 10 K von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -dotiertem  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .  $\omega_H$  bezeichnet die Kern-Zeeman-Frequenz der Protonen. a) Davies-ENDOR-Spektrum. b) Mims-ENDOR-Spektren oben mit  $\tau = 430$  ns, unten mit  $\tau = 800$  ns. Die Pfeile kennzeichnen blinde Stellen in den Spektren.

Im Gegensatz zur Davies-Sequenz setzt die von *Mims* eingeführte Puls-ENDOR-Methode<sup>[109]</sup> keine selektiven mw-Pulse voraus. Das Mims-ENDOR-Verfahren basiert auf der Messung des stimulierten Echos als Funktion der Frequenz eines 180°-rf-Pulses zwischen dem zweiten und dritten mw-Puls (Abb. 23c). Dabei begrenzt die Relaxationszeit  $T_1$  die Dauer des rf-Pulses. Der Polarisationstransfer ist allerdings unübersichtlicher als im Davies-Experiment, da die beiden ersten mw-Pulse dem ESR-Signal ein kompliziertes Magnetisierungsmuster aufprägen. Dies führt dazu, daß für Pulsabstände ( $\tau = 2\pi n/a$  ( $n = 1, 2, \dots$ )), ähnlich wie im Dreipuls-ESEEM-Experiment, blinde Stellen im ENDOR-Spektrum entstehen. Um keine Signale zu übersehen, ist es deshalb unerlässlich, das Experiment mit mehreren  $\tau$ -Werten durchzuführen. Für  $\tau = 2\pi(2n-1)/a$  wird auch beim Mims-ENDOR-Experiment die Echointensität auf Null reduziert (maximaler ENDOR-Effekt).

Die Mims-ENDOR-Sequenz zeichnet sich gegenüber dem Davies-Verfahren vor allem durch eine höhere Echoamplitude aus, da mehr Elektronenspins am Experiment beteiligt sind. Mims-ENDOR-Einkristallspektren sind in Abbildung 24b für zwei  $\tau$ -Werte gezeigt. Die Pfeile markieren blinde Stellen.

### 3.4.2. Anwendungsbeispiele

Im folgenden diskutieren wir ein Beispiel aus der Literatur und vergleichen die Puls-ENDOR-Methode mit dem ESEEM-Verfahren.

### Puls-ENDOR-Spektroskopie an Porphyrin

Zur Ermittlung der Hyperfeintensoren der beiden inneren Protonen von  $[\text{D}_{12}]$  Porphyrin wurde die Verbindung in eine Einkristallmatrix aus perdeutiertem *n*-Octan eingebaut<sup>[110]</sup>. Die Deuterierung hatte dabei zwei Gründe: Zum einen erhöht sie die Empfindlichkeit, da die Hyperfeinkopplungen von Deuterium kleiner sind als diejenigen von Protonen und ein mw-Puls gegebener Länge deshalb mehr Spins anzuregen vermag, zum andern verlängert sie die Phasengedächtniszeit  $T_M$ . Die Photoanregung des Porphyrins in den tiefsten Triplett-Zustand erfolgte bei einer Temperatur von 1.4 K durch einen Laserpuls, der 1  $\mu\text{s}$  vor der ENDOR-Pulssequenz angelegt wurde. Die ENDOR-Frequenzen für den ESR-Übergang  $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = 1\rangle$ , gemessen in der Porphyrinebene, sind in Abbildung 25 gezeigt. Da die beiden

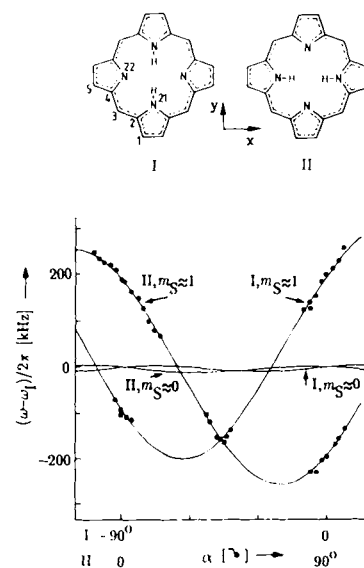


Abb. 25. ENDOR-Frequenzen  $(\omega - \omega_0)/2\pi$  der beiden Tautomere I und II von Porphyrin,  $B_0$  in der Porphyrinebene,  $T = 1.4$  K,  $\alpha$  beschreibt den Winkel zwischen  $B_0$  und  $x$ .

inneren Protonen zwei Lagen einnehmen können, die sich durch eine 90°-Drehung des Moleküls um die  $z$ -Achse ineinander überführen lassen, bestehen die ENDOR-Spektren aus vier Signalen. Obwohl die Probe lediglich etwa  $10^{13}$  Moleküle im Triplett-Zustand enthält, ist es durch Spektrumsummation gelungen, aus der Winkelabhängigkeit der Kernfrequenzen  $\omega_{+1}$  [Gl. (13)] die Hyperfeintensoren der beiden magnetisch äquivalenten Protonen vollständig zu bestimmen. Die ENDOR-Daten zeigen, daß die Molekülsymmetrie deutlich von  $D_{2h}$  abweicht. Aus den Tensorwerten konnten ferner die Positionen der Protonen sowie die Spindichten auf den Porphyrin-Stickstoffatom ermittelt werden.

### ESEEM- und Puls-ENDOR-Spektroskopie von $^{14}\text{N}$ -Kernen in einem ungeordneten System

Hyperfeinkopplungen von Kernen mit kleinen magnetischen Momenten sind aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit mit dem ENDOR-Verfahren im allgemeinen schwierig nachzuweisen. Zudem kann die mit der Radiofrequenz oszillierende Quantisierungsrichtung des Elektronenspins das rf-Feld am Ort des Kerns stark reduzie-

ren (sogenanntes Hyperfein-Enhancement<sup>[\*]</sup>). Als Alternative bietet sich die ESEEM-Spektroskopie an, da in diesem Verfahren die Modulationsamplituden und damit auch die Signalintensitäten anderen Gesetzen gehorchen.

An einem Kupferkomplex mit  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinkopplungen unterhalb 4 MHz wollen wir zeigen, daß die beiden Methoden häufig komplementär sind<sup>[111]</sup>. In Abbildung 26 werden zwei Serien von simulierten ESEEM- und ENDOR-Pulverspektren verglichen. Für magnetisch äquivalente Kerne mit Spin  $I = 1$  erwartet man insgesamt sechs Übergänge, je drei ( $| -1 \rangle \rightarrow | 0 \rangle$ ,  $| 0 \rangle \rightarrow | 1 \rangle$  und  $| -1 \rangle \rightarrow | 1 \rangle$ ) für jeden  $m_S$ -Zustand, deren Signale durch die Pulvermittelung verbreitert werden.

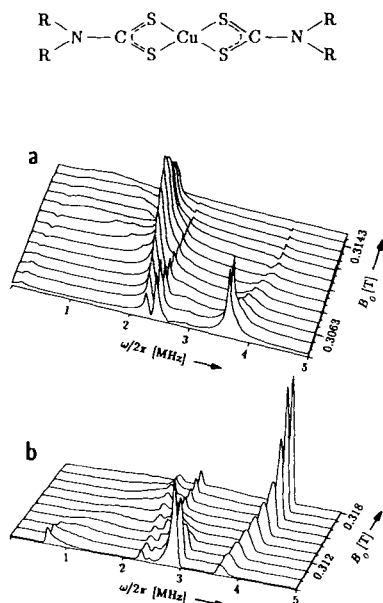


Abb. 26. Vergleich von ESEEM- und Puls-ENDOR-Verfahren anhand von  $^{14}\text{N}$ -Pulverspektren. Als Beispiel dienen die Daten von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$  ( $\text{Et}_2\text{dtc} = N,N$ -Diethyldithiocarbamat). Die Spektren sind für  $m_I^{\text{Cu}} = 3/2$  und  $B_0$ -Feldrichtungen zwischen  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  berechnet worden. a) ESEEM-Spektren,  $\tau_D = 800$  ns. b) Puls-ENDOR-Spektren (vgl. [111]).

Die beiden Spektren ergänzen sich in beinahe idealer Weise. Signale, die in den ENDOR-Spektren schwach oder überhaupt nicht nachweisbar sind, erscheinen in den ESEEM-Spektren als intensive Signale, und umgekehrt. Dieses Beispiel verdeutlicht, daß vielfach erst die Kombination von ESEEM- und Puls-ENDOR-Daten die vollständige Bestimmung der Hyperfein- und Quadrupolkopplungen von Kernen mit kleinen magnetischen Momenten ermöglicht.

#### 4. Moderne Verfahren der Puls-ESR-Spektroskopie

Nach der Beschreibung der grundlegenden Experimente der Puls-ESR-Spektroskopie in Abschnitt 3 wenden wir uns nun einigen neuen methodischen Entwicklungen zu.

[\*] Das Hyperfein-Enhancement kann je nach betrachtetem  $m_S$ -Zustand sowohl eine Verstärkung als auch eine Abschwächung des rf-Feldes, dem der Kernspin effektiv ausgesetzt ist, verursachen. Im Falle eines Spinsystems mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  ist die rf-Feldstärke mit dem Faktor  $(1 - m_S a_{\text{iso}}/\omega_I)$  zu multiplizieren [53].

#### 4.1. Zweidimensionale FT-ESR-Spektroskopie

Die zweidimensionale (2D)NMR-Spektroskopie gehört heute bekanntlich zu den wichtigsten spektroskopischen Methoden, um detaillierte Kenntnisse über die Struktur und die Dynamik von Molekülen in Lösung zu erlangen<sup>[5, 6]</sup>. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, einige der 2D-NMR-Techniken auf die ESR-Spektroskopie zu übertragen<sup>[62, 63, 112–114]</sup>. Die 2D-ESR-Verfahren unterliegen im wesentlichen denselben Einschränkungen wie die in Abschnitt 3.1 vorgestellte eindimensionale FT-ESR-Spektroskopie. Wiederum müssen die mw-Pulse alle ESR-Übergänge anregen und die Signale sollen genügend schmal sein, damit der FID nicht bereits innerhalb der Totzeit abklingt.

##### 4.1.1. Zweidimensionale Korrelationsspektroskopie (COSY)

COSY-Experimente werden in der NMR-Spektroskopie verwendet, um den Kohärenztransfer zwischen gekoppelten Kernspins zu studieren<sup>[5, 6]</sup>. Analoge Verfahren sind auch mit Elektronenspins durchführbar. In der einfachsten COSY-Variante besteht die Präparationsperiode aus einem  $90^\circ$ -Puls (Abb. 27a)<sup>[5, 112]</sup>. Die damit erzeugte transversale Magnetisierung entwickelt sich während der Evolutionsperiode  $t_1$  und wird dabei ihren Präzessionsfrequenzen entsprechend markiert. Den durch einen zweiten  $90^\circ$ -Puls er-

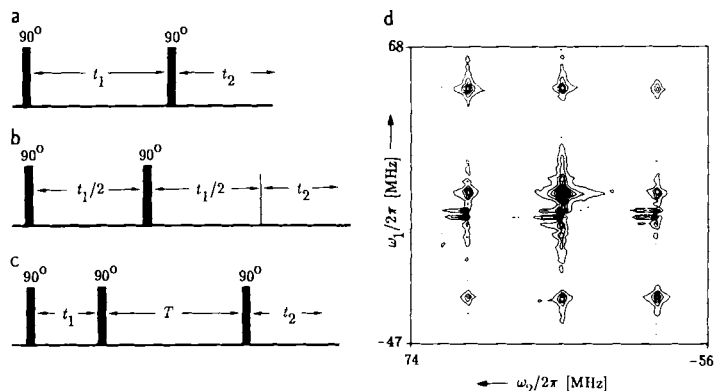


Abb. 27. a)–c) 2D-FT-ESR-Pulssequenzen: COSY (a), SECSY (b), EXSY (c). d) EXSY-Konturliniendiagramm von perdeutertem Tempon (Struktur siehe Abb. 5a) in  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$  ( $1.17 \times 10^{-3}$  M) bei  $21^\circ\text{C}$ , Mischzeit: 310 ns (die Dubletts bei  $\omega_1 = 0$  werden auf Artefakte zurückgeführt (vgl. [112])).

zeugten FID mißt man während der Detektionsperiode  $t_2$ . Im 2D-Experiment wird nun die Evolutionszeit  $t_1$  schrittweise verlängert und für jedes  $t_1$  der FID registriert. Nach einer Drehung der Phase des ersten Pulses um  $90^\circ$  wiederholt man die Meßserie. Die beiden FID-Serien, deren Amplituden als Funktion von  $t_1$  oszillieren, erzeugen nach einer zweidimensionalen komplexen Fourier-Transformation ein 2D-ESR-Spektrum mit den Frequenzvariablen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . In einem solchen 2D-Spektrum repräsentieren die Diagonalpeaks ( $\omega_1 = \omega_2$ ) das unkorrelierte ESR-Spektrum, während die Kreuzpeaks Kreuzkorrelationen sichtbar machen.

##### 4.1.2. Zweidimensionale

##### Spin-Echo-Korrelationsspektroskopie (SECSY)

Im SECSY-Experiment (Abb. 27b) wird die Form des Echos als Funktion des Pulsabstandes  $\tau = t_1/2$  regi-

striert<sup>[5, 112]</sup>. Das Zeitintervall zwischen dem ersten Puls und dem Echomaximum entspricht dabei der Evolutionsperiode, die Zeit nach dem Echomaximum der Detektionsperiode. Die zweidimensionale Fourier-Transformation ergibt einen SECSY-Plot mit dem ESR-Spektrum entlang der  $\omega_2$ -Achse und der homogenen Signalform entlang  $\omega_1$ . Unter der Voraussetzung, daß die mw-Pulse kurz genug sind, um alle ESR-Übergänge anzuregen, enthält ein SECSY-Spektrum dieselbe Information wie eine Serie von Echo-detektierten ESR-Spektren (siehe Abschnitt 3.2.2). Der Vorteil von SECSY gegenüber der CW-Methode liegt in der um eine Größenordnung kürzeren Datensammelzeit.

#### 4.1.3. Zweidimensionale Austausch-Spektroskopie (EXSY)

EXSY (Abb. 27c) ist ein 2D-Verfahren, um den Transfer von Magnetisierung zwischen Hyperfeinsignalen zu verfolgen<sup>[5, 112]</sup>. Die COSY-Pulssequenz wird dabei ergänzt durch einen zusätzlichen  $90^\circ$ -Puls und eine Mischperiode von konstanter Dauer  $T$ , während der longitudinale Magnetisierung einzelner Hyperfeinsignale austauschen kann. Die während der Evolutionsperiode mit der Frequenz  $\omega_1 = \omega_a$  präzedierende Magnetisierung eines Hyperfeinsignals a hat nach erfolgtem Polarisationstransfer eine neue Präzessionsfrequenz  $\omega_2 = \omega_b$ , die derjenigen der Magnetisierung des Hyperfeinsignals b entspricht.

Das Konturliniendiagramm eines EXSY-Spektrums von perdeutertem Tempon ist in Abbildung 27d gezeigt<sup>[112]</sup>. Der während der Mischperiode durch Heisenberg-Spinaustausch<sup>[\*]</sup> verursachte Polarisationstransfer äußert sich in der Bildung von Kreuzpeaks. Aus den Intensitätsverhältnissen von Diagonal- und Kreuzpeaks läßt sich direkt die Heisenberg-Austauschgeschwindigkeit  $\omega_{HE}$  bestimmen.

## 4.2. Spezielle Kernmodulationseffekte

Der Kernmodulationseffekt ist in der Puls-ESR-Spektroskopie von zentraler Bedeutung. In jüngster Zeit wurden deshalb mehrere Verfahren entwickelt, um Auflösung und Empfindlichkeit zu verbessern, überlagerte ESEEM-Spektren zu trennen und störende Einflüsse instrumenteller Art entweder zu beseitigen oder in der Auswertung korrekt zu berücksichtigen<sup>[50, 115]</sup>.

### 4.2.1. Totzeit-unempfindliches ESEEM-Verfahren

In Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, daß die Totzeit des Spektrometers das ESEEM-Spektrum in nichttolerierbarer Weise verzerren kann. Im folgenden wollen wir ein Pulsverfahren besprechen, das gegenüber der Totzeit  $\tau_D$  des Spektrometers völlig unempfindlich ist<sup>[116]</sup>.

Die entsprechende Sequenz ist in Abbildung 28a wiedergegeben. Die beiden ersten durch das Zeitintervall  $\tau_1$  separierten Pulse erzeugen zur Zeit  $\tau_1$  nach dem  $180^\circ$ -Puls das übliche Zweipuls-Echo. Diese sich für eine kurze Zeit bilden-

de transversale Magnetisierung wird nun aber nicht wie üblich detektiert, sondern durch einen weiteren  $90^\circ$ -Puls in longitudinale Magnetisierung übergeführt und so während eines Zeitintervalls von der Größenordnung  $T_1$  „gespeichert“. Nach einer konstanten Zeitverzögerung  $\tau_1 < T_1$  kann die gespeicherte z-Magnetisierung mit einem weiteren Zweipuls-Experiment unter der Bedingung  $\tau_2 > \tau_D$  „gelesen“ werden. Schrittweises Inkrementieren von  $\tau_1$  erzeugt ein ESEEM-Muster, das der üblichen Zweipuls-Echo-Modulation entspricht, mit dem wesentlichen Unterschied jedoch, daß die Totzeit nach den ersten beiden Pulsen keinen Einfluß auf die Detektion der Echoamplitude mehr hat.

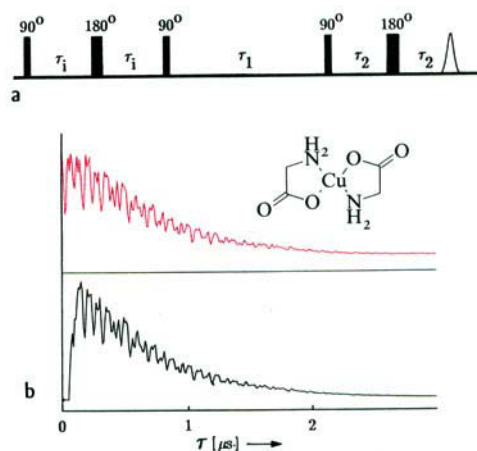


Abb. 28. Totzeit-unempfindliches ESEEM-Experiment. a) Fünfpuls-Sequenz, bei der die Echoamplitude durch den dritten Puls entlang z gespeichert wird. b) Vergleich einer Fünf- (oben) und einer Zweipuls-Echo-Modulation (unten) für einen  $\text{Cu}^{II}$ -dotierten TGS-Einkristall bei 10 K (enthält  $\text{Cu}^{II}$ -Glycinato-Chelatkomplexe) (vgl. [116]).

Durch diese zusätzlichen Speicher- und Leseimpulse wird somit das Totzeitproblem vollständig eliminiert. Eine gewisse Einbuße an Signalintensität läßt sich dabei allerdings aufgrund von Relaxationseffekten und endlichen Pulslängen nicht ganz vermeiden. Zudem werden durch die drei zusätzlichen Pulse weitere Echos erzeugt, die für gewisse Kombinationen von  $\tau_1$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  mit dem uns interessierenden Echo überlappen können. Solche unerwünschten Echos lassen sich aber mit Hilfe geeigneter Phasencyklen eliminieren<sup>[116]</sup>.

Abbildung 28b zeigt ein Fünf- und ein Zweipuls-ESEEM-Muster von einem  $\text{Cu}^{II}$ -dotierten TGS-Einkristall. Beide Modulationen sind praktisch identisch, mit Ausnahme der ersten 120 ns, die im Zweipuls-Experiment aufgrund der Spektrometer-Totzeit nicht zugänglich sind.

### 4.2.2. Rekonstruktion von breiten Hyperfeinsignalen

In Abschnitt 3.3.1 haben wir darauf hingewiesen, daß in Dreipuls-Experimenten an Pulverproben die Signalformen durch den Unterdrückungseffekt und die Totzeit massiv verzerrt werden können. Da in ungeordneten Systemen der rasche Abfall der Echo-Modulation aber auf destruktiver Interferenz beruht, lassen sich mit einer geeigneten Pulssequenz die ursprünglichen Signalformen rekonstruieren<sup>[117]</sup>.

Das Rekonstruktionsverfahren basiert auf einer Dreipuls-Sequenz mit speziell gewählten Zeitintervallen. Nach Glei-

[\*] Unter Heisenberg-Spinaustausch versteht man den Spin-Spin-Austausch zwischen Paaren von freien Radikalen. Dieser Relaxationsmechanismus ist vor allem bei höheren Radikalkonzentrationen von Bedeutung.

chung (9) hängen die Intensitäten der beiden Modulationsfrequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  von den Amplituden  $(1 - \cos(\omega_p \tau))$  und  $(1 - \cos(\omega_a \tau))$  ab. Ein Zeitintervall  $\tau$  von mehreren Mikrosekunden führt deshalb zu einer raschen Modulation der Amplitude der Hyperfeinsignale (Abb. 29a). Wird nun die Zeit  $\tau'$  variiert und das stimulierte Echo gemessen, so entspricht diesem amplitudenmodulierten Spektrum im Zeitbereich ein Oszillationsmuster, das aus zwei Teilen besteht, einem Signal  $f_1(\tau')$ , das bei kleinen Werten von  $\tau'$  auftritt und rasch abklingt, sowie einem Signal  $f_2(\tau')$  in der Nähe von  $\tau' = \tau$  (Abb. 29b). Das zweite Signal liegt weit außerhalb der

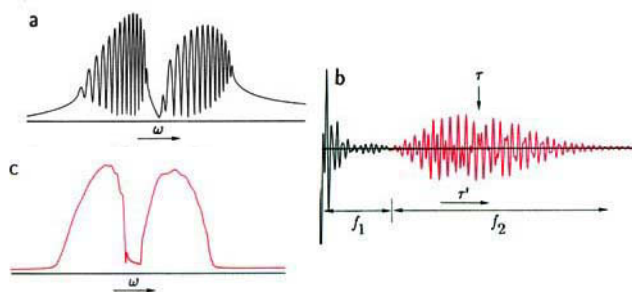


Abb. 29. Rekonstruktion von breiten Hyperfeinsignalen in Pulverproben. a) Betragsspektrum des gesamten Modulationsmusters mit  $\tau = 2 \mu\text{s}$ . b) Modulationsmuster für  $\tau = 2 \mu\text{s}$ . c) Betragsspektrum von  $f_2$  (Parameter siehe Modellsystem, Abb. 1a) (vgl. [117]).

Totzeit und kommt durch die Refokussierung der Amplitudenmodulation zustande; wir bezeichnen es deshalb als *Echo-Modulations-Echo*. Es läßt sich leicht zeigen, daß das Betragsspektrum dieses Echo-Modulations-Echos dem unverzerrten Hyperfeinspektrum entspricht (Abb. 29c)<sup>[117]</sup>.

#### 4.2.3. Langzeitanregung

In den gängigen ESEEM-Verfahren wird nur die Amplitude des Elektronenspin-Echos gemessen. Für die Erfassung eines Modulationsmusters muß man somit eines der Zeitintervalle in der Pulssequenz von Experiment zu Experiment inkrementieren, was sehr zeitaufwendig sein kann. Durch eine geeignete Pulssequenz ist es jedoch möglich, das Spinsystem so zu präparieren, daß es mit einem langen transienten Signal antwortet, dessen Zeitfunktion mit der Echo-Modulation übereinstimmt<sup>[118]</sup>. Das gesamte Modulationsmuster kann somit, ähnlich einem FID, in einem einzigen Experiment gemessen werden. Zur Langzeitanregung dient kohärente mw-Strahlung mit konstanter Amplitude oder ein „Rechen“ aus vielen kurzen und schwachen Pulsen, gefolgt von einem harten  $180^\circ$ -Refokussierungspuls (Abb. 30a, b). Auch durch Rauschanregung erhält man das korrekte Modulationsmuster (Abb. 30c) – aufgrund des Zufallscharakters dieser Anregungsart allerdings erst durch Überlagerung vieler Einzelexperimente.

Die Langzeitanregung basiert auf einer kontinuierlichen Refokussierung der Elektron-Kern-Wechselwirkungen, verursacht durch die spezielle Präparation des Spinsystems. Bei einem unendlich breiten inhomogenen ESR-Signal dauert das transiente Signal genau so lange wie der Anregungspuls<sup>[77]</sup>. Für schwache Präparationspulse (Flipwinkel  $\beta_{\text{tot}} \leq 30^\circ$ ) ist das Modulationsphänomen qualitativ leicht zu verstehen, da das Spinsystem sich linear verhält: Jeder kurze

Ausschnitt aus dem Zeitintervall  $\tau_0$  erzeugt symmetrisch zum  $180^\circ$ -Puls ein Zweipuls-Echo (Abb. 30b). Im Falle einer kontinuierlichen Langzeitanregung führt die Überlagerung dieser Echos zu einem kontinuierlichen transienten Signal, das dem ESEEM-Muster eines Zweipuls-Experiments entspricht.

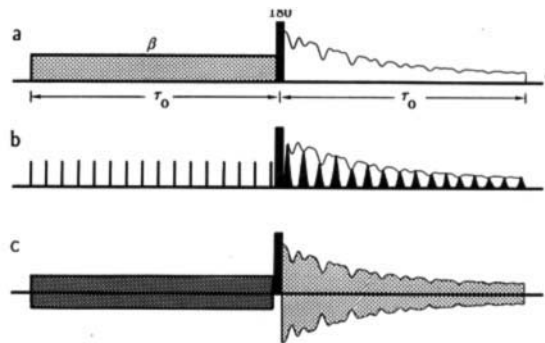


Abb. 30. Pulssequenzen zur Langzeitanregung. a) Schwacher, kohärenter Präparationspuls. b) Präparation mit einem Rechen aus kurzen, schwachen Pulsen. c) Rauschanregung.

In Abbildung 31a werden Zweipuls-Echo-Modulation und Langzeitanregung verglichen. Im Zweipuls-ESEEM-Experiment (Abb. 31a oben) zeigen die einzelnen Echos eines Cobaltkomplexes tiefe Modulationen mit Frequenzen  $< 7 \text{ MHz}$ , die durch Hyperfein- und Kernquadrupolkopplungen der Stickstoffliganden hervorgerufen werden (200 Echos in Mehrfachbelichtung). Dasselbe Modulationsmuster wird durch eine kohärente Langzeitanregung von  $\tau_0 = 2 \mu\text{s}$  in einem einzigen Experiment erzeugt (Abb. 31a unten).

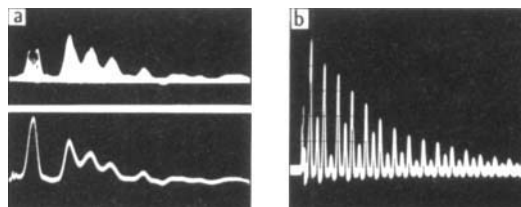


Abb. 31. a) Vergleich der transienten Signale von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{acacen})]$  ( $\text{H}_2\text{acacen} = N,N'$ -Bis(acetylaceton)ethylendiamin), gemessen mit dem Standard-Zweipuls-Experiment (oben) und mit Langzeitanregung,  $\tau_0 = 2 \mu\text{s}$  (unten). b) Modulationsmuster von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipyam})(\text{dien})]$  (bipyam = Bis(2-pyridyl)amin, dien = Diethylentriamin), erzeugt durch einen Rechen aus 16 schwachen, kurzen Pulsen. Die Beiträge erster Ordnung sind von den Beiträgen zweiter Ordnung zeitlich getrennt (vgl. [50,118]).

Die Langzeitanregung liefert aber nur so lange korrekte Echo-Modulationen, als die Voraussetzungen der linearen Systemtheorie erfüllt sind. Für Flipwinkel  $\beta > 30^\circ$  treten Verzerrungen im Modulationsmuster auf, die das Verfahren unbrauchbar machen. Da aber mit zunehmendem Flipwinkel die Signalintensität steigt, wurden Varianten vorgeschlagen, die auch weit im nichtlinearen Bereich korrekte Langzeitmodulationen erzeugen<sup>[50]</sup>.

Ein einfaches Beispiel ist in Abbildung 31b gezeigt. Die verwendete Sequenz besteht aus 16 schwachen Pulsen mit einer Länge von je 10 ns, einem Flipwinkel  $\beta_p$  von ca.  $\cong 7^\circ$  und einem Pulsabstand  $\Delta\tau$  von 100 ns. Der refokussierende

180°-Puls folgt dem letzten der 16 Pulse nach  $\Delta\tau/2 = 50$  ns. Diese Wahl der Zeitintervalle separiert alle störenden Interpulsechos zweiter Ordnung (stimulierte oder refokussierte Echos, gebildet aus zwei schwachen Pulsen und dem 180°-Puls) zeitlich von den Beiträgen erster Ordnung. Dadurch kann der Gesamtflipwinkel der Langzeitanregung,  $\beta_{\text{tot}} = 16\beta_b$ , den linearen Bereich deutlich überschreiten, ohne daß das Modulationsmuster in störender Weise verzerrt wird. In der Praxis resultiert daraus ein Gewinn an Empfindlichkeit von etwa einer Größenordnung.

#### 4.2.4. Soft-ESEEM-Spektroskopie

Allen bis jetzt besprochenen Sequenzen zur Erzeugung von Echo-Modulationen war gemeinsam, daß sie mindestens einen starken mw-Puls verwendeten, der erlaubte und verbotene Übergänge gleichzeitig anzuregen vermochte. In dem Verfahren, das wir nun diskutieren wollen, werden die erlaubten und die verbotenen Übergänge separat durch schwache, selektive Pulse angeregt<sup>[119]</sup>. Ein solches Soft-ESEEM-Experiment läßt sich auf zwei Arten verwirklichen: durch Verwendung von Pulsen mit zwei verschiedenen mw-Frequenzen oder durch einen  $B_0$ -Feldsprung innerhalb der Pulssequenz (Abb. 32). Da beide Verfahren äquivalent sind, beschränken wir uns auf die Beschreibung der Soft-ESEEM-Methode mit zwei Frequenzen.

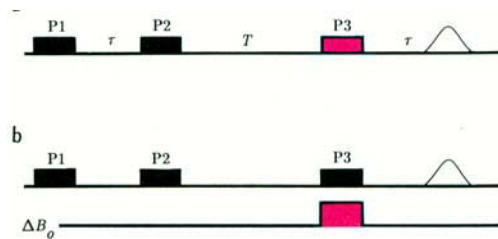


Abb. 32. Soft-ESEEM-Pulssequenzen. a) Zweifrequenzen-Soft-ESEEM, b) Zweifelder-Soft-ESEEM.

Das Soft-ESEEM-Verfahren entspricht einer Zweipuls-Echosequenz, bei welcher der refokussierende 180°-Puls in zwei 90°-Pulse, separiert durch ein Zeitintervall  $T$ , aufgeteilt ist. Der erste Puls P1 mit einem Flipwinkel von 90° und der Frequenz  $\omega_{\text{mw}}^{(1)}$  regt selektiv einen der vier ESR-Übergänge des Modellsystems (erlaubt oder verboten) an und erzeugt Elektronenspin-Kohärenz, die nach dem Puls zu dephasieren beginnt. Nach einem Zeitintervall  $\tau$  speichert der 90°-Puls P2 mit derselben Frequenz wie P1 einen Teil dieser Kohärenz in Form von longitudinaler Magnetisierung entlang der  $-z$ -Achse. Der dritte Puls P3 mit der neuen Frequenz  $\omega_{\text{mw}}^{(2)}$  folgt nach einem Zeitintervall  $T > \tau$ , um störende Überlagerungen mit dem durch die ersten beiden Pulse erzeugten Echo zu vermeiden. Falls die Frequenz des dritten Pulses der eines ESR-Überganges ähnelt, der mit dem ersten Übergang ein Energieniveau gemeinsam hat, wird die gespeicherte longitudinale Magnetisierung wieder in Elektronenspin-Kohärenz transferiert. In der folgenden Evolutionsperiode präzediert diese Kohärenz und bildet nach der Zeit  $\tau$  ein stimulierte Echo. Wir bezeichnen dieses transiente Signal in Anlehnung an die NMR-Spektroskopie als *Kohärenztransfer-Echo*<sup>[120]</sup>,

da Dephasierung und Refokussierung an verschiedenen ESR-Übergängen erfolgen.

In Abbildung 33a,b sind Zweipuls- und Soft-ESEEM-Muster eines Cu<sup>II</sup>-dotierten TGS-Einkristalls einander gegenübergestellt. Das Spektrum der Zweipuls-Echo-Modulation (Puls-längen 20 ns und 40 ns) enthält im wesentlichen drei Grundfrequenzen und die Summenfrequenz (Abb. 33c). Werden beide Pulse bei gleichbleibenden Flipwinkeln um den Faktor 10 verlängert, so verschwindet die Modulation beinahe vollständig. Ähnlich verhält sich das entsprechende Soft-ESEEM-Muster mit drei Pulsen derselben Frequenz und  $t_{90} = 300$  ns. Falls sich jedoch die Frequenz des Pulses P3 von der Frequenz der Pulse P1 und P2 um  $\Delta\omega$  unterscheidet und diese Differenzfrequenz einer der Modulationsfrequenzen  $\omega_m$  ähnelt, so oszilliert die Echointensität mit  $\omega_m$  um die Zeitachse (Abb. 33b).

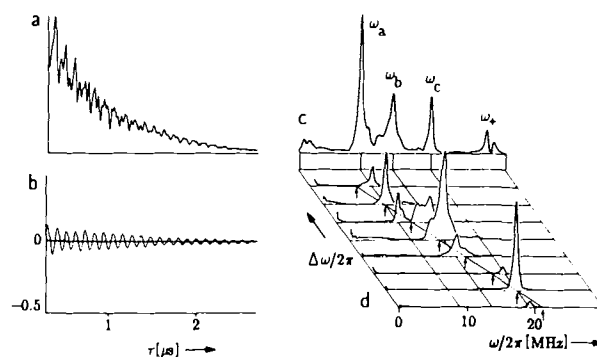


Abb. 33. Zweipuls- und Soft-ESEEM-Muster eines Cu<sup>II</sup>-dotierten TGS-Einkristalls bei 10 K. a) Zweipuls-ESEEM-Experiment, gemessen mit den Puls-längen  $t_{90} = 20$  ns,  $t_{180} = 40$  ns. b) Zweifrequenzen-Soft-ESEEM-Experiment, Puls-länge  $t_p = 300$  ns,  $\Delta\omega/2\pi = 19$  MHz, beobachtete Modulationsfrequenz  $\omega_m/2\pi = \omega_d/2\pi = 18.9$  MHz. c) Zweipuls-ESEEM-Spektrum,  $\omega_s =$  Summensignal. d) Serie von Soft-ESEEM-Spektren, aufgenommen in  $\Delta\omega/2\pi$ -Schritten von 2 MHz (vgl. [119]).

Da die langen Anregungspulse nur ein schmales Frequenzfenster im ESEEM-Spektrum überdecken, muß das Experiment mit mehreren Frequenzen  $\omega_{\text{mw}}^{(2)}$  durchgeführt werden. Die Spektren, die man durch Fourier-Transformation einer Serie von Soft-ESEEM-Mustern erhält, sind in Abbildung 33d gezeigt. Die Differenzfrequenz  $\Delta\omega/2\pi$  wurde dabei zwischen 7 und 21 MHz in Schritten von 2 MHz inkrementiert. Aus dieser zweidimensionalen Darstellung wird ersichtlich, daß das Soft-ESEEM-Verfahren sämtliche Grundfrequenzen des Spektrums korrekt reproduziert. Summen- und Differenzfrequenzen treten nicht auf, solange jeder der drei selektiven Pulse nur einen erlaubten und einen verbotenen ESR-Übergang anregt.

Die Soft-ESEEM-Methode hat gegenüber dem Standard-Zweipuls-Verfahren mehrere Vorzüge. Das Experiment kann bei einer mw-Leistung durchgeführt werden, die um zwei bis drei Größenordnungen unter derjenigen für ein Zweipuls-Experiment mit harten Pulsen liegt ( $P_{\text{mw}} \approx B_0^2$ ). Zudem lassen sich mit der Soft-ESEEM-Technik auch Modulationsfrequenzen weit oberhalb 100 MHz erfassen.

#### 4.2.5. Vergrößerung der Modulationsamplitude

In einem Standard-Dreipuls-ESEEM-Experiment erzeugen die beiden ersten Pulse Kernspin-Kohärenz, die sich



während der Evolutionszeit  $T$  entwickelt und durch den dritten Puls in detektierbare Elektronenspin-Kohärenz transferiert wird. Zugleich erzeugen die drei Pulse aber auch das stimulierte Echo. Echobildung und Transfer von Kohärenz sind im Dreipuls-Experiment somit eng verknüpft und vom Experimentator nur über die Wahl des Zeitintervalls  $\tau$  beeinflussbar.

Durch zeitliche Separierung der Echobildung und der Erzeugung von Kernspin-Kohärenz läßt sich die Modulationsamplitude jedoch in einem weit größeren Umfang steuern<sup>[121]</sup>. Dies erreicht man beispielsweise durch eine Fünfpuls-Sequenz (Abb. 34a), deren erste drei Impulse mit festem Zeitintervall  $\tau_1$  ausschließlich dem Aufbau von Kernspin-Kohärenz dienen. Die Kernspin-Kohärenz wird maximal, wenn die Phase des dritten Pulses bezüglich der Phase der beiden ersten Pulse um  $90^\circ$  verschoben ist. Nach einer variablen Evolutionszeit  $T$  wird die Kernspin-Kohärenz durch eine Zweipuls-Echo-Sequenz nachgewiesen. Für einen optimalen Rücktransfer von Kernspin- in Elektronenspin-Kohärenz muß der vierte Puls, der die Evolutionsperiode abschließt, die gleiche Phase haben wie der Detektor.

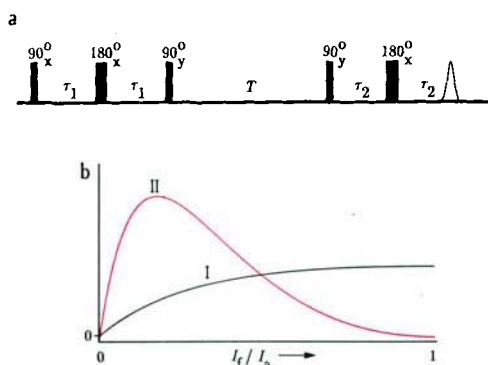


Abb. 34. Fünfpuls-ESEEM-Experiment zur Erhöhung der Modulationsamplitude. a) Pulssequenz. b) Amplitude der Echo-Modulation des Dreipuls-(I) und des Fünfpuls-Experiments(II) als Funktion des Intensitätsverhältnisses von verbotenem und erlaubtem ESR-Übergang,  $I_t/I_a$  (vgl. [121]).

Mit dieser Fünfpuls-Sequenz kann für kleine  $I_t/I_a$ -Verhältnisse (oder kleine Tiefenparameter  $k = 4I_aI_t$ ) die Modulationsamplitude theoretisch bis zu acht Mal größer werden als im Dreipuls-Experiment, während zugleich der unmodulierte Teil der Echointensität gegen Null strebt. In Abbildung 34b sind die Modulationsamplituden für das Fünfpuls- und das Dreipuls-Experiment als Funktion des Intensitätsverhältnisses von verbotenem und erlaubtem Übergang,  $I_t/I_a$ , aufgetragen. Im Fünfpuls-Experiment erreicht die Modulationsamplitude bereits bei einem Verhältnis  $I_t/I_a = 0.17$  ihr Maximum, während im Dreipuls-Verfahren die Amplitude bis zu  $I_t/I_a = 1$  stetig zunimmt, ihre Endgröße aber nur halb so groß ist wie ihr Maximum im Fünfpuls-Experiment. Da in der Praxis  $I_t/I_a$ -Verhältnisse meistens klein sind, kann die durch die Fünfpuls-Sequenz erzielte Vergrößerung der Modulationsamplitude beträchtlich sein.

#### 4.2.6. Strukturinformationen aus dem Summensignal

In Zweipuls-Experimenten wird für jeden Kern mit Spin  $I = 1/2$  neben den Grundfrequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  auch die

Summenfrequenz  $\omega_+ = (\omega_a + \omega_b)$  beobachtet. Eine Entwicklung dieser Summenfrequenzen für  $A, B < \omega_1$  nach  $A/\omega_1$  und  $B/\omega_1$  ergibt (15). In dieser Gleichung treten Terme mit  $A$  und

$$\omega_+ \approx 2\omega_1 + B^2/4\omega_1 + (4B^2A^2 - B^4)/64\omega_1^3 \quad (15)$$

$B$  erst in zweiter und höherer Ordnung auf. Aufgrund dieser teilweisen Refokussierung der Hyperfeinwechselwirkung sind die Summensignale schmal und in der Nähe von  $2\omega_1$ , der doppelten Kern-Zeeman-Frequenz.

Die untere Grenze  $2\omega_1$  erreicht die Summenfrequenz, wenn  $B_0$  parallel oder senkrecht zur Elektron-Kern-Verbindungsgeraden ausgerichtet ist. Für alle anderen Orientierungen von  $B_0$  ist die Summenfrequenz  $> 2\omega_1$ . Sie erreicht ein Maximum mit  $\omega_{\max} = 2\omega_1 + \Delta$ , bei dem auch die Intensität des Summensignals maximal wird. In einer Pulverprobe erstreckt sich ein Summensignal also über ein Frequenzgebiet von  $2\omega_1$  bis  $\omega_{\max}$ . Da die Signalintensität durch die Totzeit in Bereichen mit geringer Steigungsänderung (nahe  $2\omega_1$ ) reduziert wird, beobachtet man im Summensignal-Spektrum für jeden Kern im wesentlichen nur noch ein schmales Signal bei  $\omega_{\max}$ . Die Frequenzverschiebung  $\Delta$  ist dabei eng mit dem dipolaren Teil der Hyperfeinkopplung verknüpft und enthält wichtige Informationen über die Lage der Kerne<sup>[122, 123]</sup>.

Die Breite der Summensignale wird in den meisten Fällen durch die kurze Phasengedächtniszeit  $T_M$  bestimmt. Um die Auflösung zu erhöhen, muß somit eine Pulssequenz verwendet werden, bei der während des variablen Zeitintervalls Kernspin-Kohärenz evolviert<sup>[122]</sup>. Im Dreipuls-ESEEM-Experiment kommen Summenfrequenzen aber bekanntlich nicht vor [Gl. (9)]. Führt man in ein solches Pulsschema jedoch zur Zeit  $T/2$  nach dem zweiten  $90^\circ$ -Puls einen  $180^\circ$ -Puls ein und inkrementiert die Zeit  $T$  (Abb. 35a), so treten wieder Summenfrequenzen auf. Die Bildung dieser Sum-

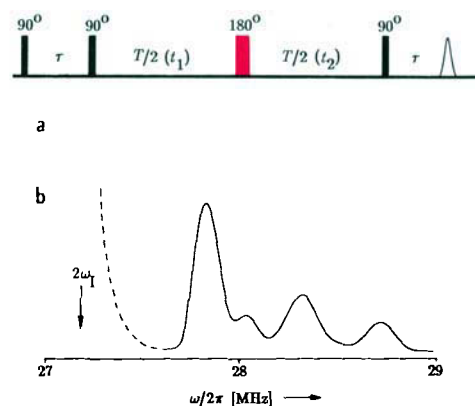


Abb. 35. Vierpuls-ESEEM-Experiment zur Erzeugung von hochaufgelösten Summensignal-Spektren. a) Pulssequenz. b) Summensignal-Spektrum von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Glycin (siehe Abb. 28b) (vgl. [122]).

menfrequenzen (und der entsprechenden Differenzfrequenzen) basiert auf einem durch den zusätzlichen  $180^\circ$ -Puls verursachten Transfer von Kernspin-Kohärenz zwischen den  $m_s$ -Zuständen. Aus dem langsamen, durch  $T_1$  bestimmten Abfall der Echointensität während der Evolutionszeit  $T$  resultiert im allgemeinen eine sehr viel bessere Auflösung der Summensignale.

Abbildung 35b zeigt das so erhaltene Summensignal-Spektrum einer Pulverprobe von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Glycin. Um die Ab-



hängigkeit der Signalintensitäten vom gewählten Zeitintervall  $\tau$  zu eliminieren, wurden mehrere, mit verschiedenen  $\tau$ -Werten erhaltene Spektren addiert. Neben dem dominanten Signal bei  $2\omega_1$ , verursacht durch viele weit entfernte und damit schwach gekoppelte Protonen, sind die Summenfrequenzen der vier Protonen der Amino- und der Methylen-gruppen der Glycinatoliganden aufgelöst. Aus der Abhängigkeit dieser Summenfrequenzen von der Position des  $B_0$ -Beobachterfeldes im ESR-Spektrum lassen sich die Kupfer-Protonen-Abstände und die Lage der Protonen bestimmen. Summensignal-Spektren können somit wertvolle zusätzliche Informationen über ein Spinsystem liefern, insbesondere wenn die Hyperfeinsignale breit und wenig strukturiert sind.

#### 4.2.7. Zweidimensionale ESEEM-Verfahren

Zweidimensionale Echo-Modulations-Verfahren (2D-ESEEM) erleichtern häufig die Interpretation von ESEEM-Spektren. Sie ermöglichen es beispielsweise, in überlagerten Spektren die Signale einzelnen paramagnetischen Zentren zuzuordnen und die relativen Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen zu bestimmen.

##### 2D-Dreipuls-ESEEM-Verfahren

Im 2D-Dreipuls-ESEEM-Experiment werden die beiden Zeitintervalle  $t_1 = \tau$  und  $t_2 = \tau'$  einer stimulierten Echosequenz unabhängig inkrementiert<sup>[124]</sup>. Für ein Spinsystem mit  $S = 1/2$  und  $I = 1/2$  besteht das entsprechende 2D-Spektrum aus sechs Signalen. Zwei Paare von axialen Peaks mit den Frequenzen  $(\omega_a, 0)$ ,  $(\omega_b, 0)$  und  $(0, \omega_a)$ ,  $(0, \omega_b)$  bilden zwei identische 1D-Spektren entlang den Achsen  $\omega_1$  bzw.  $\omega_2$ , während die beiden Kreuzpeaks bei  $(\omega_a, \omega_b)$  und

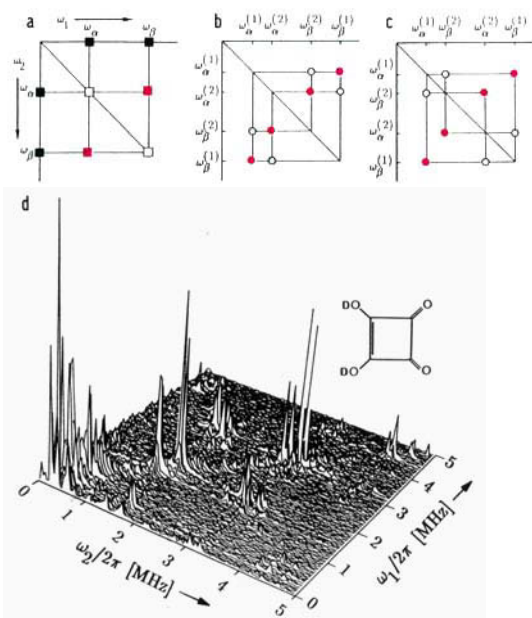


Abb. 36. a) 2D-ESEEM-Spektrum für ein Spinsystem mit  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$ ,  $\blacksquare$  = Peaks, die im Dreipuls- und Vierpuls-ESEEM-Spektrum beobachtet werden,  $\square$  = Diagonalpeaks, die im HYSCORE-Verfahren durch partielle Anregung entstehen. b) 2D-ESEEM-Spektrum für ein Dreispinsystem  $S = 1/2$ ,  $I_1 = 1/2$ ,  $I_2 = 1/2$ . Die beiden Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_1$  und  $a_2$  haben das gleiche Vorzeichen,  $\circ$  = Kreuzpeaks  $(\omega_a^{(1)}, \omega_b^{(1)})$  mit  $i \neq j$ ,  $\bullet$  = Kreuzpeaks  $(\omega_a^{(1)}, \omega_b^{(1)})$  mit  $i = j$  (vgl. [70]). c) Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_1$  und  $a_2$  mit verschiedenen Vorzeichen. d) HYSCORE-Einkristallspektrum von deuterierter Quadersäure (bestrahlt mit 2 MeV-Elektronen) bei 295 K (vgl. [125]).

$(\omega_b, \omega_a)$  spiegelsymmetrisch zur Diagonalen  $\omega_1 = \omega_2$  angeordnet sind (Abb. 36a). Im Betragsspektrum haben alle diese Signale die gleiche Intensität; blinde Stellen, welche sich in 1D-Spektren nachteilig ausgewirkt haben, treten somit in diesem 2D-ESEEM-Verfahren nicht auf.

In Systemen mit mehreren Kernspins und genügend großen Tiefenparametern  $k_i$  werden auch Kombinationskreuzpeaks gebildet, mit deren Hilfe sich die relativen Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen bestimmen lassen. Dies ist in Abbildung 36b, c am Beispiel von zwei Kernen mit Spin  $I = 1/2$  und den Kernfrequenzen  $\omega_a^{(1)}, \omega_b^{(1)}$  sowie  $\omega_a^{(2)}, \omega_b^{(2)}$  gezeigt. In Abbildung 36b haben die beiden Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_1$  und  $a_2$  die gleichen Vorzeichen, in Abbildung 36c sind die Vorzeichen verschieden.

Ein Nachteil der 2D-Dreipuls-ESEEM-Methode ist der unterschiedlich schnelle Abfall der Echointensitäten entlang den Zeitachsen  $t_1$  ( $T_M$ -Relaxation) und  $t_2$  ( $T_1$ -Relaxation). Die Signalbreiten können sich dadurch in den beiden Frequenzdimensionen um Zehnerpotenzen unterscheiden.

##### 2D-Vierpuls-ESEEM-Verfahren

Ein unerwünschter Signalbreiteneffekt wie beim 2D-Dreipuls-ESEEM-Verfahren tritt im HYSCORE-Experiment (Hyperfine Sublevel Correlation) nicht auf<sup>[125]</sup>. Das HYSCORE-Verfahren ist eine 2D-Version der in Abschnitt 4.2.6 erwähnten Vierpuls-Sequenz (siehe Abb. 35a) mit einer Evolutionszeit  $t_1$ , einem  $180^\circ$ -Mischpuls und einer zweiten Evolutionszeit  $t_2$ . Da während beiden Evolutionszeiten Kernspin-Kohärenz evolviert, werden auch die Signalbreiten in beiden Frequenzdimensionen durch  $T_1$  (oder  $T_{2a}$ ) bestimmt. Abbildung 36d, die das HYSCORE-Spektrum eines mit Elektronen bestrahlten Quadersäure-Einkristalls zeigt, soll dies verdeutlichen<sup>[125]</sup>.

Ein Vergleich der Modulationsformen der 2D-ESEEM-Verfahren macht deutlich, daß in beiden Experimenten dieselben sechs Frequenzen auftreten. Im HYSCORE-Plot hängen allerdings die Amplituden der Frequenzen in komplizierter Weise von  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  und  $\tau$  ab. Insbesondere können für gewisse Werte dieser Parameter die beiden Kreuzpeaks verschwinden (blinde Stellen)<sup>[70]</sup>. Sind ferner in einem HYSCORE-Experiment die mw-Pulse nicht intensiv genug, um das Spinsystem vollständig anzuregen, so entstehen neue Signale entlang der Diagonalen des 2D-Plots mit den Frequenzen  $(\omega_a, \omega_a)$  und  $(\omega_b, \omega_b)$  (Abb. 36a). Sie entsprechen dem 1D-Dreipuls-ESEEM-Spektrum und werden durch Magnetisierungsanteile gebildet, die sich durch den  $180^\circ$ -Puls nicht vollständig refokussieren ließen. Da am HYSCORE-Experiment vier Pulse beteiligt sind, können bei partieller Anregung bis zu 13 unerwünschte Echos auftreten, die sich aber alle durch geeignete Phasencyklen eliminieren lassen<sup>[70]</sup>. Auch im HYSCORE-Verfahren kann die Lage der Kreuzpeaks zur Bestimmung der relativen Vorzeichen von Hyperfeinkopplungskonstanten verwendet werden (Abb. 36b, c).

#### 4.3. Verbesserung der Auflösung von Pulver-ESR-Spektren

Die Verbesserung der Auflösung ist für den Spektroskopiker ein zentrales Thema. In der ESR-Spektroskopie sind vor

allein die Spektren von ungeordneten Systemen wenig strukturiert. In diesem Abschnitt besprechen wir Pulsverfahren, die spektrale Anteile einzelner Orientierungen unterdrücken, wodurch die Auflösung des gesamten Pulver-ESR-Spektrums wesentlich gesteigert werden kann.

Die Methode basiert auf einem Echo-detektierenden ESR-Experiment, bei dem die Orientierung der Probe bezüglich des Magnetfeldvektors  $B_0$  während der Pulssequenz geändert wird<sup>[126]</sup>. Um den Einfluß einer solchen Orientierungsänderung auf das Pulverspektrum zu erklären, betrachten wir ein axialsymmetrisches Spinsystem mit  $S = 1/2$ . Die Resonanzoberfläche wird durch ein Rotationsellipsoid  $B_{\text{res}}$  mit den Achsen  $B_{\parallel} = \hbar\omega_{\text{mw}}/\beta g_{\parallel}$  und  $B_{\perp} = \hbar\omega_{\text{mw}}/\beta g_{\perp}$  gebildet, wobei  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  die Hauptachsenwerte des  $g$ -Tensors bezeichnen (Abb. 37). Für eine beliebige Orientierung des Magnetfeldes (beschrieben durch den Winkel  $\theta$ ) ist die Resonanzfeldstärke gegeben durch  $B_{\text{res}}(\theta) = \hbar\omega_{\text{mw}}/\beta g(\theta)$  mit  $g(\theta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ . Offensichtlich entsprechen den Richtungen  $B_{\parallel}$  und  $B_{\perp}$  stationäre Punkte auf der Ellipsoidoberfläche ( $dg(\theta)/d\theta = 0$ ), in deren Nähe sich die Resonanzbedingung bei einer Drehung des Magnetfeldes nicht ändert.

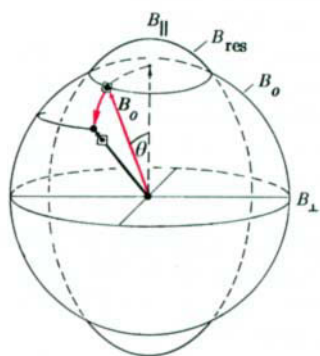


Abb. 37. Schematische Darstellung zur Erklärung des Experiments mit einer Änderung der Orientierung des  $B_0$ -Vektors während der Pulssequenz.  $B_{\text{res}}$ -Ellipsoid: Ellipsoidförmige Resonanzoberfläche für einen axialen  $g$ -Tensor mit  $g_{\perp} < g_{\parallel}$ .  $B_0$ -Kugel: Kugel mit dem Radius  $B_0$  (vgl. [126]).

Im vorliegenden Experiment wird durch den ersten  $90^\circ$ -Puls einer Dreipuls-Sequenz diejenigen Zentren angeregt, die die Resonanzbedingung  $B_0 = B_{\text{res}}(\theta)$  erfüllen. Für eine gegebene Magnetfeldstärke  $B_0$  ist dies für alle Feldvektoren  $B_0$  der Fall, die auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel  $2\theta$  liegen. Eine Änderung der Orientierung von  $B_0$  relativ zur Probe verändert im allgemeinen den Winkel  $\theta$  und damit auch die Resonanzbedingung. Die beiden  $90^\circ$ -Pulse, die auf eine solche Umorientierung folgen, können aufgrund der neuen Resonanzbedingung kein stimuliertes Echo mehr erzeugen (Abb. 38a). Dies gilt für sämtliche Orientierungen mit Ausnahme derjenigen, deren  $g$ -Tensorhauptachsen parallel oder senkrecht zu  $B_0$  ( $\theta = 0$  oder  $90^\circ$ ) ausgerichtet sind oder für die eine Reorientierung den Winkel  $\theta$  nicht beeinflusst ( $B_0$  liegt für beide Orientierungen auf demselben Kegelmantel).

In einer Pulverprobe verursacht somit jede Drehung zwischen Molekül- und Labor-Koordinatensystem eine Abschwächung der Beiträge mit  $\theta \neq 0, 90^\circ$ . Sollen auch noch die restlichen unerwünschten Anteile im Spektrum unterdrückt werden, so muß die Orientierungsänderung während der Pulssequenz in zwei zueinander senkrechten Richtungen erfolgen (Abb. 38b)<sup>[126]</sup>. Das Spektrum besteht dann im we-

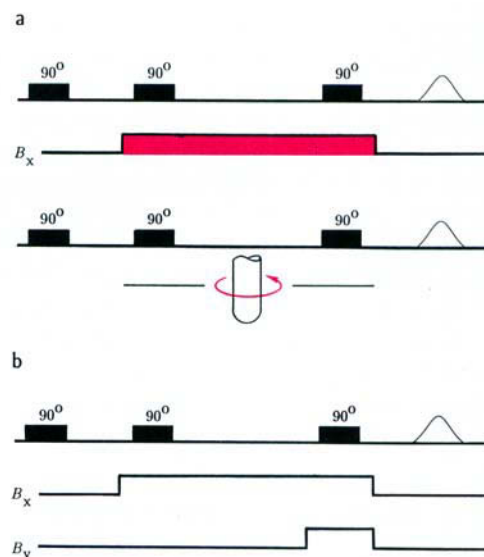


Abb. 38. Dreipuls-Sequenzen mit Orientierungsänderung. a) Eine Orientierungsänderung (oben: Feldsprung; unten: Probenrotation). b) Zwei Orientierungsänderungen (zwei Feldsprünge senkrecht zueinander) (vgl. [126]).

sentlichen nur noch aus Beiträgen mit den Orientierungen  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ . Experimentell läßt sich eine Umorientierung durch eine Drehung des Feldvektors  $B_0$  oder durch eine Rotation der Probe realisieren.

#### Drehung des Feldvektors $B_0$

Der Feldvektor  $B_0$  wird am einfachsten durch Zuschalten einer Feldkomponente senkrecht zur z-Achse des Labor-Koordinatensystems ausgelenkt (Abb. 38a, oben). Mit entsprechenden Zusatzspulen nahe dem Resonator kann innerhalb von 300 ns ein transversales Feld von bis zu 10 mT aufgebaut werden. Bei einem  $B_0$ -Feld von 0.3 T entspricht dies einem Auslenkwinkel  $\delta$  von ungefähr  $1^\circ$ , was für viele Verbindungen mit Übergangsmetall-Ionen ausreicht, um die Auflösung wesentlich zu verbessern. Abbildung 39 zeigt Echo-detektierte Pulver-ESR-Spektren eines Kupferkomplexes, die einmal mit und einmal ohne Feldsprünge erhalten wurden.

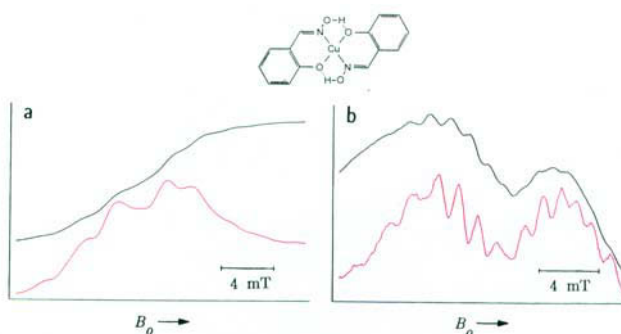


Abb. 39. Verbesserung der Auflösung von Pulver-ESR-Spektren durch Feldsprünge ([Cu(sal)<sub>2</sub>], sal = Salicylaldoxim, in [Ni(sal)<sub>2</sub>] bei 10 K). a) Oben: Echo-detektiertes Dreipuls-ESR-Spektrum, Tieffeldgebiet; unten: entsprechendes ESR-Spektrum mit einem Feldsprung. b) Oben: Echo-detektiertes Dreipuls-ESR-Spektrum, Hochfeldgebiet; unten: entsprechendes ESR-Spektrum mit zwei Feldsprüngen (vgl. [126]).

#### Rotation der Probe

Die Rotation der Probe um eine Achse senkrecht zu  $B_0$  ist zum Experiment mit einer Änderung der Feldrichtung äqui-

valent (Abb. 38 a, unten). Um mit kleinen Rotationsfrequenzen arbeiten zu können, wird wiederum die Dreipuls-Sequenz verwendet, bei der die Echointensität mit der Spingitter-Relaxationszeit  $T_1$  abklingt. Bei genügend tiefen Temperaturen reicht eine Rotationsfrequenz von einigen hundert Hertz im allgemeinen aus, um unerwünschte Orientierungen im Spektrum zu unterdrücken. Beispielsweise wird für  $T = 20 \mu\text{s}$  und eine Rotationsfrequenz von 200 Hz die Probe zwischen dem zweiten und dritten mw-Puls um einen Winkel  $\delta$  von etwa  $1.5^\circ$  gedreht.

#### 4.4. Der Einfluß des elektrischen Feldes

Die Kristallfeldparameter eines paramagnetischen Zentrums lassen sich durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflussen, und zwar im wesentlichen nach zwei Mechanismen. Zum einen induziert das elektrische Feld durch die räumliche Verschiebung von Ionen elektrische Dipolmomente, zum andern werden die Wellenfunktionen der Ionen polarisiert. Da sich dieser Feldeffekt in einer Verschiebung der ESR-Signale äußert, die näherungsweise proportional zur Größe des elektrischen Feldes ist, wird von einem „linearen elektrischen Feldeffekt“ (LEFE) gesprochen<sup>[127]</sup>. Nicht alle paramagnetischen Zentren zeigen jedoch einen LEFE. Beispielsweise sind die magnetischen Parameter von freien Radikalen unempfindlich gegenüber elektrischen Feldern. Auch Metallionen in Lagen mit Inversionssymmetrie werden durch ein äußeres elektrisches Feld in erster Ordnung nicht beeinflusst.

Da die vorhandenen lokalen elektrischen Felder häufig um Größenordnungen stärker sind als die experimentell erreichbaren Zusatzfelder, ist die Verschiebung der Resonanzsignale auch in Verbindungen ohne Inversionssymmetrie gering und kann in einem CW-ESR-Experiment nur in seltenen Fällen beobachtet werden. Dies gilt insbesondere für ungeordnete Systeme. Die Schwierigkeit, kleine Änderungen in der Position eines inhomogenen Signals mit einer Breite  $\geq 1 \text{ mT}$  zu messen, läßt sich durch Pulsmethoden umgehen<sup>[128]</sup>.

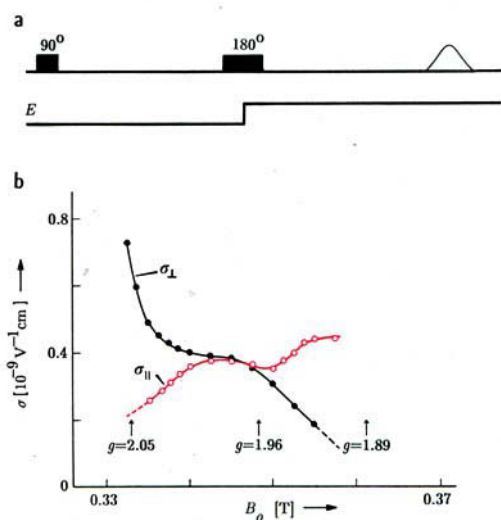


Abb. 40. „Linearer elektrischer Feldeffekt“ (LEFE). a) Pulssequenz. b) LEFE-Verschiebungsparameter  $\sigma$  des Spinat-Ferredoxins als Funktion des  $B_0$ -Feldes (vgl. [129]).  $\sigma_{\parallel}$ :  $E \parallel B_0$ ;  $\sigma_{\perp}$ :  $E \perp B_0$ .

Das Puls-LEFE-Experiment ist in Abbildung 40a skizziert. In einer Zweipuls-Sequenz erfolgt zur Zeit des  $180^\circ$ -Pulses ein Sprung des elektrischen Feldes. Dieser verändert die Präzessionsfrequenz der durch den ersten Puls angeregten Magnetisierung um  $\Delta\omega$ , so daß zur Zeit  $2\tau$  das Echo mit einer Phasenverschiebung von  $\Delta\phi = \tau \Delta\omega$  gebildet wird. Da in ungeordneten Systemen zu jeder Position mit positivem  $\Delta\phi$  auch eine mit entsprechendem negativem  $\Delta\phi$  existiert, geht die Phaseninformation verloren und der Effekt muß über eine Änderung der Echointensität nachgewiesen werden. Für Vergleichszwecke ist es üblich, einen Verschiebungsparameter  $\sigma$  zu definieren<sup>[68]</sup>, der diejenige elektrische Feldstärke bezeichnet, bei der die Echointensität um 50% verringert wird.

Außer als einfacher Test auf Inversionssymmetrie dient der Verlauf der Verschiebungsparameter  $\sigma_{\parallel}$  ( $E \parallel B_0$ ) und  $\sigma_{\perp}$  ( $E \perp B_0$ ) als Funktion von  $B_0$  auch der Identifizierung und Klassifizierung von paramagnetischen Verbindungen<sup>[68]</sup>. Als Beispiel ist in Abbildung 40b das Resultat einer LEFE-Messung an Spinat-Ferredoxin, einem Eisen-Schwefel-Protein mit zwei Fe-Atomen, gezeigt<sup>[129]</sup>. Der gefundene Verlauf von  $\sigma_{\parallel}$  und  $\sigma_{\perp}$  als Funktion von  $B_0$  belegt, daß die beiden Fe-Atome in diesem Komplex nicht äquivalent sind.

#### 4.5. Longitudinale Detektion

In den meisten Puls-ESR-Experimenten wird während einer Detektionsperiode transversale Magnetisierung gemessen, sei dies nun in Form eines FID, eines Echos oder eines anderen transienten Signals. Neben diesem Standardverfahren existieren aber noch weitere Nachweismethoden. Sie wurden für besondere Anwendungen entwickelt und sind in diesen speziellen Bereichen der konventionellen Aufnahmetechnik häufig überlegen. Erwähnt sei hier die optisch detektierte magnetische Resonanz, die sich durch eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit auszeichnet<sup>[130]</sup>.

Im folgenden wollen wir auf ein weniger bekanntes Verfahren hinweisen, bei dem die rasche Änderung der z-Magnetisierung während der kurzen mw-Pulse gemessen wird<sup>[73]</sup>. Im einfachsten dieser Experimente mit longitudinaler Detektion (LOD) invertiert ein  $180^\circ$ -Puls der Länge  $t_p$  die On-Resonance-Komponente eines inhomogenen ESR-Signals. Dadurch entsteht im Signal ein Loch mit der Tiefe  $2M_z$  und der Breite  $2/t_p$ , das nach dem Puls mit  $T_1$  wieder aufgefüllt wird. Die zeitlich veränderliche z-Magnetisierung,  $\dot{M}_z$ , induziert in einer Pick-up-Spule, die parallel zum  $B_0$ -Feld orientiert ist und mit einer Kapazität  $C$  einen Reso-

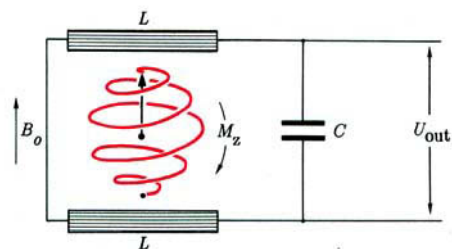


Abb. 41. Schematische Darstellung des Puls-ESR-Experiments mit longitudinaler Detektion (vgl. [73]).  $L$  (Induktivität) deutet die Lage der Pick-up-Spulen an.



nanzkreis bildet, eine Spannung  $U \cong \dot{M}_z$  (Abb. 41). Der Schwingkreis mit einer Resonanzfrequenz  $\omega_{res}/2\pi$  zwischen 1 und 100 kHz wirkt als Bandpaß und erfaßt selektiv eine Fourier-Komponente des Signals. Üblicherweise wird die Eigenresonanz des Schwingkreises gleich der Repetitionsrate des Pulses (oder der Pulssequenz) gewählt. Durch diese periodische Pulsanregung baut sich über dem Schwingkreis eine Spannung  $U_{out}(t) = U \sin(\omega_{res}t + \varphi)$  auf, die nach entsprechender Filterung mit einem rms-Voltmeter (rms = route mean square) registriert werden kann. Da sich Detektionsfrequenz und mw-Frequenz um viele Zehnerpotenzen unterscheiden, sind Anregung und Detektion vollständig entkoppelt. Totzeiteffekte, verursacht durch die mw-Pulse, spielen im LOD-Verfahren keine Rolle.

Abbildung 42 zeigt drei mögliche LOD-Sequenzen zusammen mit dem Verlauf der entsprechenden z-Magnetisierungen. Die Sequenz mit einem einzelnen  $180^\circ$ -Puls ermöglicht es, durch langsame Variation des  $B_0$ -Feldes ESR-Spektren zu messen (Abb. 42a). Diese LOD-Sequenz eignet sich zum Beispiel zur Detektion kurzlebiger Radikale, die unmittelbar vor dem  $180^\circ$ -Puls, etwa durch einen Laserpuls, erzeugt wurden. Das Verfahren wird auch bei ESR-Spektren mit sehr breiten Signalen angewendet, da die Signalintensität nicht wie in einem CW-ESR-Experiment durch die Größe der Modulationsamplitude limitiert wird.

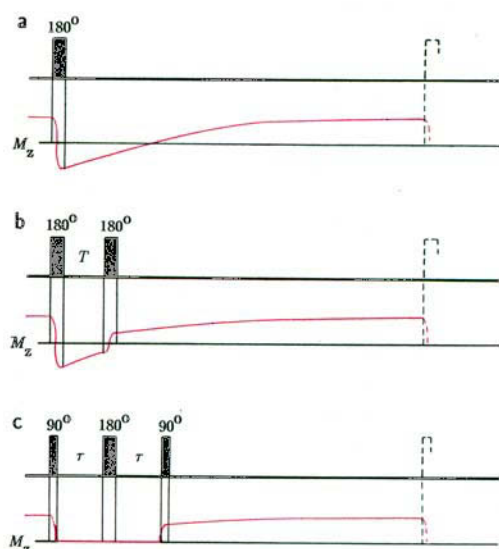


Abb. 42. LOD-Pulssequenzen. a) Einpuls-Sequenz zur Messung von ESR-Spektren. b) Zweipuls-Sequenz zur Messung von  $T_1$ . c) Dreipuls-Sequenz zur Messung von  $T_m$  und von Echo-Modulationen (vgl. [73]).

Die LOD-Sequenz  $180^\circ$ - $T$ - $180^\circ$  (Abb. 42b) dient zur Messung kurzer longitudinaler Relaxationszeiten. Die durch den ersten  $180^\circ$ -Puls invertierte z-Magnetisierung erholt sich innerhalb des Zeitintervalls  $T$  und wird während des zweiten  $180^\circ$ -Pulses nachgewiesen.

Bei der LOD-Sequenz  $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$  (Abb. 42c) schließlich dreht der dritte Puls das durch die ersten beiden Pulse gebildete Echo aus der xy-Ebene. Dies entspricht einer raschen Änderung der z-Magnetisierung, die von der Pick-up-Spule registriert wird. Diese Sequenz eignet sich zur Messung von kurzen transversalen Relaxationszeiten sowie zur Erfassung der rasch zerfallenden ESEEM-Muster von ungeordneten Systemen, da die Datensammlung durch keine Totzeit mehr eingeschränkt wird.

## 4.6. Spezielle Puls-ENDOR-Verfahren

Dieser Abschnitt stellt eine Reihe von neuen Puls-ENDOR-Methoden vor, die entwickelt wurden, um den ENDOR-Effekt zu optimieren, die Zahl der äquivalenten Kerne zu bestimmen sowie komplizierte ENDOR-Spektren zu vereinfachen. Alle Techniken basieren auf dem Transfer und der Detektion von Polarisation. Daneben sind auch erste Pulssequenzen vorgeschlagen worden, die von der indirekten Beobachtung der Kernspin-Kohärenz Gebrauch machen. Für Doppelresonanzmethoden, bei denen der ENDOR-Effekt über eine Änderung der Elektronenspin-Kohärenz nachgewiesen wird, sei auf die Literatur verwiesen<sup>[131, 132]</sup>.

### 4.6.1. Optimierung des ENDOR-Effekts

Mit den Mims- und Davies-ENDOR-Sequenzen (siehe Abb. 23) läßt sich im günstigsten Fall ein ENDOR-Effekt von 50 % erreichen (Verschwinden der Echointensität)<sup>[133]</sup>. Ersetzt man den rf-Puls durch einen Sandwichpuls aus einem  $180^\circ$ -mw-Puls, flankiert von zwei  $180^\circ$ -rf-Pulsen, so erhöht sich der ENDOR-Effekt in beiden Fällen auf 100 % (Inversion des Echos)<sup>[134]</sup>. Die Pulssequenz, die im Falle des Davies-ENDOR-Experiments zu diesem optimierten Polarisationstransfer führt, ist in Abbildung 43a wiedergegeben.

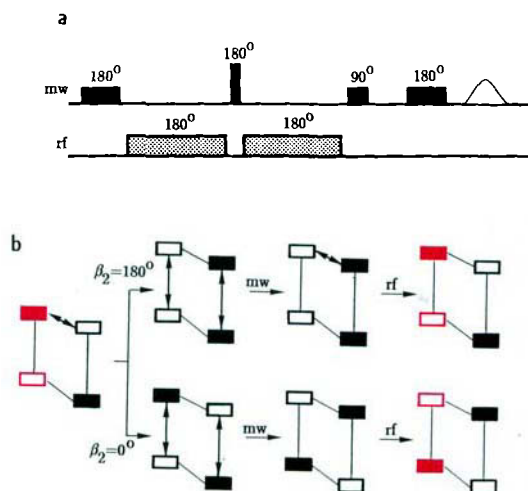


Abb. 43. Davies-ENDOR-Sequenz mit optimiertem Polarisationstransfer. b) Entsprechende Populationsmuster (vgl. [134]).

Im erweiterten Davies-ENDOR-Schema ist der Transfer der Polarisation leicht zu verfolgen (Abb. 43b). Nach dem ersten mw-Puls, der die Polarisation eines einzelnen ESR-Übergangs invertiert, werden die Polarisationsmuster für eine On-Resonance- ( $\beta_2 = 180^\circ$ ) und eine Off-Resonance-Radiofrequenz ( $\beta_2 = 0^\circ$ ) gesondert betrachtet. Aus diesen Darstellungen wird deutlich, daß im Off-Resonance-Fall die Polarisation des betrachteten ESR-Übergangs am Ende der Mischperiode wieder zur ursprünglichen Gleichgewichtspolarisation zurückkehrt (positive Echoamplitude). Entspricht die Frequenz der beiden rf-Pulse jedoch der Frequenz eines ENDOR-Übergangs, so bleibt die Polarisation nach dem Sandwichpuls invertiert (negative Echoamplitude), was einem ENDOR-Effekt von 100 % entspricht.

#### 4.6.2. Hyperfein-selektive ENDOR-Spektroskopie

Obwohl der Doppelresonanzeffekt die Signalzahl eines ENDOR-Spektrums im allgemeinen enorm reduziert (Abschnitt 2.2), ist es in komplizierten Spinsystemen häufig schwierig, die Übergänge einzelnen Kernen zuzuordnen. Mit dem Hyperfein-selektiven ENDOR-Verfahren (HF-ENDOR) ist es aber möglich, aus einem komplexen ENDOR-Spektrum diejenigen Signale auszusondern, die zu einem Kern mit einer bestimmten, frei selektierbaren Hyperfeinkopplung gehören<sup>[135]</sup>. Ein ENDOR-Spektrum läßt sich somit in Teilspektren zerlegen, von denen jedes ein Elektron-Einkern-Subsystem beschreibt.

Das HF-ENDOR-Verfahren basiert auf dem Davies-ENDOR-Schema (Abschnitt 3.4), wobei allerdings der Nachweis des Echos bei einem bezüglich der Präparation um die Hyperfeinkopplung verschobenen ESR-Übergang erfolgt (Abb. 44a,b). Der Positionswechsel innerhalb des ESR-Spektrums wird entweder durch einen Sprung des  $B_0$ -Feldes<sup>[135]</sup> oder durch eine Änderung der mw-Frequenz erreicht<sup>[136]</sup>. Die HF-ENDOR-Methode entspricht damit einem Elektron-Elektron-Kern-Tripelresonanz-Experiment.

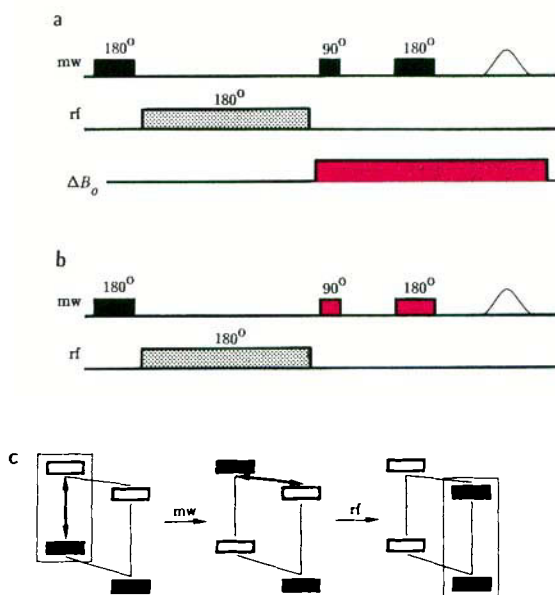


Abb. 44. Hyperfein-selektives ENDOR (HF-ENDOR). a) HF-ENDOR mit Feldsprung  $\Delta B_0$ . b) HF-ENDOR mit zwei mw-Frequenzen. c) Entsprechende Populationsmuster (vgl. [135,136]).

Betrachten wir von einem komplizierten Mehrniveausystem ein Subsystem, das die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Kern mit Spin  $I = 1/2$  beschreibt, so invertiert der selektive  $180^\circ$ -mw-Puls die Polarisation eines der beiden (erlaubten) ESR-Übergänge dieses Subsystems (Abb. 44c); er brennt bei der aktuellen Feldposition  $B_0$  ein Loch in das ESR-Signal. Der selektive  $180^\circ$ -rf-Puls invertiert daraufhin die Polarisation eines der beiden Kernspinsübergänge. Ein Teil der Polarisation wird dadurch transferiert und bildet im ESR-Signal ein Seitenloch an der Stelle  $B_0 + a$ , da sich die beiden ESR-Übergänge des betrachteten Subsystems im Feld um die Hyperfeinkopplungskonstante  $a$  unterscheiden.

Im Standard-Davies-ENDOR-Experiment wird die durch den rf-Puls induzierte Änderung der Polarisation bei der

Feldposition  $B_0$  über ein Zweipuls-Echo detektiert. Da nun aber sämtliche ENDOR-Übergänge von jedem beliebigen Energieniveau ausgehen können, werden mit einer variablen Radiofrequenz bei  $B_0$  auch alle ENDOR-Übergänge beobachtet. Anders ist die Situation jedoch für einen Beobachter bei der Feldposition  $B_0 + \Delta B_0$ . Auf Übergänge an dieser Stelle im Spektrum wird nur Magnetisierung transferiert, wenn die Hyperfeinkopplungskonstante eines Kerns  $\Delta B_0$  entspricht. Bei  $B_0 + \Delta B_0$  wird somit nur das Spektrum dieses einen Kerns beobachtet; ein Selektionsprinzip, das für jede Kernspinnquantenzahl  $I$  gilt.

Abbildung 45 zeigt einen Ausschnitt aus einem Einkristall-ENDOR-Spektrum von  $\text{Cu}^{II}$ -Picolinat mit Proto-

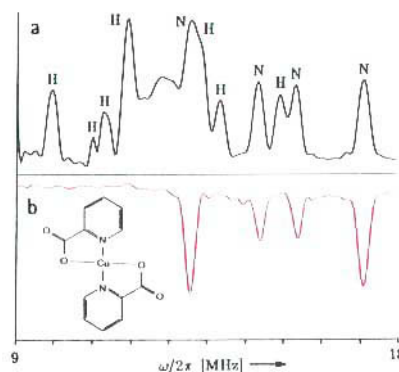


Abb. 45. ENDOR- und HF-ENDOR-Spektrum von  $\text{Cu}^{II}$ -Picolinat bei 10 K. a) Ausschnitt aus einem Davies-ENDOR-Spektrum. b) Hyperfein-selektives ENDOR-Spektrum der beiden magnetisch äquivalenten  $^{14}\text{N}$ -Kerne; der Feldsprung  $\Delta B_0$  zwischen Anregung und Detektion betrug 1.1 mT (vgl. [135]).

nen- und Stickstoffsignalen sowie ein HF-ENDOR-Spektrum, das bei einer um die Hyperfeinkopplungskonstante  $a_N$  der Stickstoffkerne verschobenen Feldposition detektiert wurde<sup>[135]</sup>. Diese Selektion kann für jeden Satz von äquivalenten Kernen wiederholt werden, was zu einer vollständigen Entflechtung des ENDOR-Spektrums führt.

#### 4.6.3. ESR-detektierte transiente Kernspinnutation (Mehrquanten-ENDOR-Spektroskopie)

Ein rf-Puls kann innerhalb eines  $m_s$ -Zustandes transiente Kernspinnutationen<sup>[\*]</sup> erzeugen. Zur Generierung und Detektion solcher Kernspinnutationen sind Sequenzen vorgeschlagen worden, die aus Kombinationen von mw- und rf-Pulsen bestehen<sup>[44, 137–139]</sup>. Abbildung 46a zeigt zwei Verfahren, die beide auf dem Davies-ENDOR-Schema basieren und sich nur in der rf-Pulssequenz unterscheiden. Der erste  $180^\circ$ -mw-Puls dient in beiden Fällen der Erzeugung von Kernspinpolarisation. Die eine Sequenz verwendet eine Inkrementierung der Länge des rf-Pulses, während bei der zweiten ein  $180^\circ$ -rf-Puls in zwei  $90^\circ$ -Pulse unterteilt und die Phase  $\varphi$  des ersten  $90^\circ$ -Pulses schrittweise vergrößert wird. Für ein Spinsystem mit einem einzelnen Kern mit Spin  $I = 1/2$  bedeutet dies, daß die Kernspinpolarisation des beobachteten Übergangs sinusförmig oszilliert. Diese Oszillation

[\*] Als transiente Nutation (oder Torry-Oszillation) bezeichnet man die Präzession der On-Resonance-Magnetisierung in der Ebene senkrecht zum angelegten Wechselfeld.

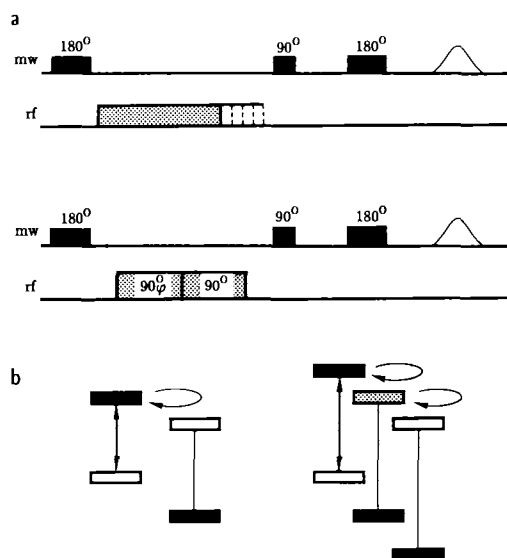


Abb. 46. Indirekt detektierte transiente Kernspinnutation. a) Pulssequenzen zur Erzeugung von Kernspin-Mehrquantenübergängen. b) Kernspinnutation innerhalb eines  $m_s$ -Zustandes; links: ein  $I = 1/2$ -Kern, rechts: zwei  $I = 1/2$ -Kerne (vgl. [137,138]).

wird anschließend indirekt über das Elektronenspin-Echo registriert.

In Spinsystemen mit mehreren äquivalenten Kernen entsteht ein kompliziertes Nutationsmuster, da der rf-Puls auch die Polarisation von ENDOR-Übergängen beeinflusst, deren Energieniveaus durch den mw-Präparationspuls nicht getroffen wurden. Dies ist in Abbildung 46 b schematisch für zwei Kerne mit Spin  $I = 1/2$  gezeigt. Das Verfahren, bei dem solche Übergänge angeregt werden, bezeichnet man häufig als Mehrquanten(MQ)-ENDOR-Spektroskopie. Die Fourier-Transformation der Nutationsmuster liefert das MQ-ENDOR-Spektrum. Interessant an solchen Spektren ist nun, daß Signalfrequenz und -intensität charakteristisch sind für die Zahl äquivalenter Kerne im Spinsystem. Diese wichtige Information ist aus den ENDOR-Spektren nicht erhältlich.

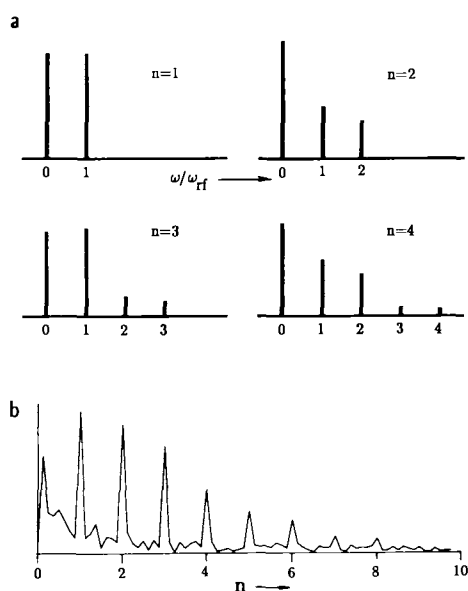


Abb. 47. a) Mehrquantenmuster für ein, zwei, drei und vier äquivalente Kerne mit Spin  $I = 1/2$ . b) MQ-ENDOR-Spektrum der Protonen von *trans*-Polyacetylen mit  $\omega_{rf} = \omega_H$  (vgl. [137,138]).

Berechnete MQ-ENDOR-Spektren für ein bis vier äquivalente Kerne mit Spin  $I = 1/2$  sind in Abbildung 47 a wiedergegeben.

Falls die Feldstärke des rf-Pulses größer ist, als es die Unterschiede in den Hyperfeinkopplungskonstanten sind, können auch MQ-ENDOR-Übergänge von nichtäquivalenten Kernen erzeugt werden. Die Zahl der beobachteten MQ-Übergänge ist dann ein Maß für die Dichte der spektralen Verteilung der Hyperfeinkopplungen. Als Beispiel ist in Abbildung 47 b das experimentelle n-Quanten-Spektrum von Solitonen in *trans*-Polyacetylen (Abschnitt 3.3.4) gezeigt<sup>[138]</sup>.

#### 4.6.4. Puls-ENDOR-Spektroskopie im Zeitbereich

Bei den in den Abschnitten 4.6.1–4.6.3 diskutierten ENDOR-Experimenten wurde durch die rf-Pulse immer Kernspinpolarisation transferiert. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß ENDOR-Signale durch zu kurze rf-Pulse verbreitert werden können. Eine solche Verbreiterung läßt sich durch die Messung des ENDOR-Spektrums im Zeitbereich vermeiden. Zwei mögliche Pulssequenzen, die wieder auf dem Mims- und dem Davies-ENDOR-Schema basieren, sind in Abbildung 48a,b gezeigt<sup>[140, 141]</sup>. Nach der Bildung

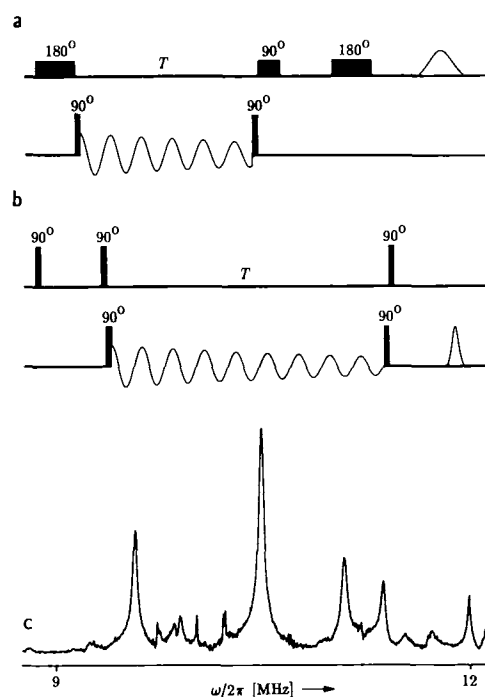


Abb. 48. ENDOR-Spektroskopie im Zeitbereich. a) und b) Pulssequenzen zur Messung von ENDOR-Spektren im Zeitbereich. c) Aus Segmenten rekonstruiertes ENDOR-Spektrum eines  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -dotierten TGS-Einkristalls. Betragsspektren von 1 MHz Breite mit den Zentrumsfrequenzen 9.2, 9.7, 10.2, 10.7, 11.2, 11.7 und 12.2 MHz (vgl. [139,140]).

von Kernspinpolarisation wird durch einen intensiven  $90^\circ$ -rf-Puls Kernspin-Kohärenz erzeugt. Die durch den rf-Puls anregbaren Übergänge liegen allerdings in einem spektralen Bereich von nur etwa 1 MHz. Die Kernspin-Kohärenz wird nach der Zeit  $T$  durch einen weiteren  $90^\circ$ -rf-Puls wieder in Elektronenspinpolarisation übergeführt und diese schließlich über ein Echo registriert. Messung des Echos als



Funktion von  $T$  und Fourier-Transformation der Daten ergeben einen Ausschnitt des ENDOR-Spektrums mit den natürlichen Signalbreiten, die durch die transversale Relaxationszeit  $T_{2n}$  der Kerne bestimmt werden. Der FID der angeregten Kernspins wird somit indirekt über den Elektronenspin nachgewiesen. Das gesamte ENDOR-Spektrum erhält man durch mehrmalige Wiederholung des Experiments mit jeweils einer anderen Frequenz des rf-Pumpfeldes. Ein aus solchen Segmenten zusammengesetztes und mit der Sequenz für stimulierte Echo registriertes ENDOR-Spektrum ist in Abbildung 48c gezeigt<sup>[14,11]</sup>.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Pulsverfahren eröffnen der ESR-Spektroskopie zweifellos neue und ungeahnte Perspektiven. Von den in dieser Übersicht vorgestellten Verfahren scheinen sich vor allem das ESEEM-Verfahren, die FT-ESR-Technik und die Puls-ENDOR-Methoden zu etablieren. Da zu diesen Methoden im allgemeinen keine echten Alternativen existieren – die interessierenden spektroskopischen Daten somit anders nicht zu erhalten sind – läßt sich der zusätzliche experimentelle Aufwand rechtfertigen. Zudem sind die kommerziellen Puls-ESR-Geräte ausgesprochen benutzerfreundlich, so daß keine speziellen Kenntnisse der Mikrowellenelektronik mehr erforderlich sind. Ferner sind Puls-ESR-Spektrometer deutlich billiger als moderne NMR-Spektrometer.

Welche der hier vorgestellten verfeinerten Pulsmethoden sich schließlich langfristig zu behaupten vermag, wird die Zukunft weisen. Einige Verfahren werden sicherlich schon bald zum täglichen Werkzeug der Puls-ESR-Spektroskopiker gehören, andere werden vielleicht in wenigen Jahren nur noch von historischem Interesse sein. Wie dem auch sei, die Entwicklung der Puls-ESR-Methodik wird zügig weitergehen, neue Verfahren werden ihren Weg in die Praxis finden und das Instrumentarium der Puls-ESR-Spektroskopie abrunden.

Die theoretische Beschreibung der Pulsexperimente mit dem Dichteoperatorformalismus mag für viele CW-ESR-Spektroskopiker ungewohnt sein. Von Anwendern, die nur an magnetischen Parametern wie etwa den Kernspinresonanzfrequenzen interessiert sind, kann die dem Experiment zugrundeliegende Spindynamik aber getrost ignoriert werden.

Die Zukunft der Puls-ESR-Spektroskopie zu prognostizieren ist ein heikles Unterfangen. Wir glauben nicht, daß die Pulsverfahren, wie dies in der NMR-Spektroskopie der Fall war, die CW-Spektroskopie in absehbarer Zeit verdrängen oder gar überflüssig machen werden, sie werden sich aber sicherlich zu einem der Grundpfeiler der ESR-Spektroskopie entwickeln.

*Ich danke meinen Mitarbeitern für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Abfassung des Manuskripts. Danken möchte ich auch der Firma Bruker, Karlsruhe, für die Übernahme der Kosten des Zweifarbandrucks. Ebenso bin ich dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die langjährige Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.*

Eingegangen am 18. Mai 1990 [A 808]

- [1] A. Abragam, B. B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford 1970.
- [2] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill, New York 1986.
- [3] N. M. Atherton: *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, Chichester 1973.
- [4] W. Gordy: *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1980.
- [5] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford 1987.
- [6] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 100 (1988) 490.
- [7] W. B. Mims in S. Geschwind (Hrsg.): *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum, New York 1972, S. 263.
- [8] K. M. Salikhov, A. G. Semenov, Yu. D. Tsvetkov: *Electron Spin Echoes and their Applications*, Nauka, Novosibirsk 1976.
- [9] L. Kevan, R. N. Schwartz (Hrsg.): *Time Domain Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1979.
- [10] C. P. Keijzers, E. J. Reijerse, J. Schmidt (Hrsg.): *Pulsed EPR*, North Holland, Amsterdam 1989.
- [11] A. J. Hoff (Hrsg.): *Advanced EPR*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [12] L. Kevan, M. K. Bowman (Hrsg.): *Modern Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1990.
- [13] H. Thomann, L. R. Dalton, L. A. Dalton, *Biol. Magn. Reson.* 6 (1984) 143.
- [14] Yu. D. Tsvetkov, S. A. Dikanov, *Met. Ions Biol. Syst.* 22 (1987) 207.
- [15] S. A. Dikanov, Yu. D. Tsvetkov, *J. Struct. Chem.* 26 (1985) 766.
- [16] M. Romanelli, D. Goldfarb, L. Kevan, *Magn. Reson. Rev.* 13 (1988) 179.
- [17] A. Schweiger, *Chimia* 40 (1986) 111.
- [18] W. B. Mims, J. Peisach, *Biol. Magn. Reson.* 3 (1981) 213.
- [19] A. E. Stillman, R. N. Schwartz, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3031.
- [20] L. Kevan, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 1.
- [21] J. R. Norris, M. C. Thurnauer, M. K. Bowman, *Adv. Biol. Med. Phys.* 17 (1980) 365.
- [22] T. Lin, *Chem. Rev.* 84 (1984) 1.
- [23] J.-M. Fauth, *Dissertation*, ETH Zürich, N. 8645, 1988.
- [24] M. Huisjen, J. S. Hyde, *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 669.
- [25] R. W. Quine, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987) 1709.
- [26] H. Thomann, L. R. Dalton, *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984) 389.
- [27] C. Mailer, J. D. S. Danielson, B. H. Robinson, *Rev. Sci. Instrum.* 56 (1985) 1917.
- [28] S. Pfenninger, J. Forrer, A. Schweiger, T. Weiland, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 752.
- [29] J. Forrer, S. Pfenninger, J. Eisenegger, A. Schweiger, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 3384.
- [30] K. Holzer, D. Schmalbein, *Bruker-Rep.* 1 (1987) 22 (Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe); K. Holzer, D. Schmalbein, P. Baker, *ibid.* 2 (1988) 4; H. Barth, P. Höfer, K. Holzer, *ibid.* 2 (1988) 28; K. Holzer, D. Schmalbein, P. Baker, *Bruker application note* 113.
- [31] A. D. Trifunac, *Magn. Res. Rev.* 7 (1982) 147.
- [32] A. D. Trifunac, R. G. Lawler, D. M. Bartels, M. C. Thurnauer, *Prog. React. Kinet.* 14 (1986) 43.
- [33] K. A. McLauchlan, D. G. Stevens, *Mol. Phys.* 57 (1986) 223.
- [34] C. Cheng, T. Lin, D. J. Sloop, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 71.
- [35] D. M. Bartels, R. G. Lawler, A. D. Trifunac, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 2686.
- [36] A. D. Milov, K. M. Salikhov, M. D. Shchirov, *Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.)* 23 (1981) 565.
- [37] S. K. Rengan, V. R. Bhagat, V. S. S. Sastry, B. Venkataraman, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 227.
- [38] S. A. Dzuba, A. G. Maryasov, K. M. Salikhov, Yu. D. Tsvetkov, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 95.
- [39] J. P. Hornak, J. H. Freed, *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 115.
- [40] J. S. Hyde, W. Froncisz, C. Mottley, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 621.
- [41] G. Völkel, S. A. Dzuba, A. Bartl, W. Brunner, J. Fröhner, *Phys. Status Solidi B* 85 (1984) 257.
- [42] P. Höfer, A. Grupp, M. Mehring in J. A. Weil (Hrsg.): *Electronic Magnetic Resonance of the Solid State*, The Canadian Society for Chemistry, Ottawa 1987, S. 521.
- [43] M. Mehring, P. Höfer, A. Grupp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1132.
- [44] A. Grupp, M. Mehring in [12], S. 195.
- [45] K. P. Dinse in [11], S. 615.
- [46] D. J. Sloop, H. Yu, T. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 456.
- [47] A. D. Milov, A. Yu. Pusep, S. A. Dzuba, Yu. D. Tsvetkov, *Chem. Phys. Lett.* 119 (1985) 421.
- [48] G. G. Maresch, M. Mehring, S. Emid, *Physica B* 138 (1986) 261.
- [49] S. S. Eaton, G. R. Eaton in [12], S. 405.
- [50] A. Schweiger in [12], S. 43.
- [51] W. R. Hagen in [11], S. 405.
- [52] G. Feher, *Phys. Rev.* 103 (1956) 834.
- [53] L. Kevan, L. D. Kispert: *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York 1976.

- [54] M. M. Dorio, J. H. Freed (Hrsg.): *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, Plenum, New York 1977.
- [55] A. Schweiger, *Struct. Bonding (Berlin)* 51 (1982).
- [56] K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* 87 (1982) 171.
- [57] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz: *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Weinheim 1988.
- [58] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [59] J. Stach, R. Böttcher, R. Kirmse, *Z. Chem.* 25 (1985) 1.
- [60] A. Schweiger in M. C. R. Symons (Hrsg.): *Electron Spin Reson. (Specialist Periodical Reports)* 10b (1987) 138.
- [61] J. Gorcester, G. L. Millhauser, J. H. Freed in [11], S. 177.
- [62] M. K. Bowman in [12], S. 1.
- [63] J. Gorcester, G. L. Millhauser, J. H. Freed in [12], S. 119.
- [64] A. Angerhofer, M. Toporowicz, M. K. Bowman, J. R. Norris, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7164.
- [65] T. Prisner, O. Dobbert, K. P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1622.
- [66] M. Plüschan, A. Zahl, K. P. Dinse, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3153.
- [67] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580.
- [68] W. B. Mims, J. Peisach in [11], S. 1.
- [69] J.-M. Fauth, A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. Forrer, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 66 (1986) 74.
- [70] C. Gemperle, G. Aebli, A. Schweiger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 88 (1990) 241.
- [71] R. T. Weber, J. A. J. M. Disselhorst, L. J. Prevo, J. Schmidt, W. T. Wenckebach, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 129.
- [72] E. Dormann, G. Sachs, W. Stöcklein, B. Bail, M. Schwoerer, *Appl. Phys. A* 30 (1983) 227.
- [73] A. Schweiger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 77 (1988) 512.
- [74] D. Goldfarb, L. Kevan, *J. Magn. Reson.* 76 (1988) 276.
- [75] H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630.
- [76] D. Gill, S. Meiboom, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 688.
- [77] A. Schenzle, N. C. Wong, R. G. Brewer, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 635.
- [78] J. S. Hyde in [9], S. 1.
- [79] A. D. Trifunac, J. R. Norris, *Chem. Phys. Lett.* 59 (1978) 140.
- [80] G. Völkel, W. Brunner, W. Windsch, D. Steudel, *Phys. Status Solidi B* 95 (1979) 99.
- [81] L. J. Berliner, J. Reuben (Hrsg.), *Biol. Magn. Reson.* 8 (1989).
- [82] G. L. Millhauser, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 37.
- [83] L. Kar, G. L. Millhauser, J. H. Freed, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3951.
- [84] L. Kar, M. E. Johnson, M. K. Bowman, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 397.
- [85] L. J. Schwartz, G. L. Millhauser, J. H. Freed, *Chem. Phys. Lett.* 127 (1986) 60.
- [86] M. Mehring, H. Seidel, W. Müller, G. Wegner, *Solid State Commun.* 45 (1983) 1075.
- [87] L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, *Phys. Rev. A* 137 (1965) 61.
- [88] W. B. Mims, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2409.
- [89] E. J. Reijerse, *Dissertation*, Universität Nijmegen 1986.
- [90] J. L. Davis, W. B. Mims, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 131.
- [91] P. A. Narayana, R. J. Massoth, L. Kevan, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 624.
- [92] A. V. Astashkin, S. A. Dikanov, Yu. D. Tsvetkov, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 204.
- [93] S. A. Dikanov, A. A. Shubin, V. N. Parmon, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 474.
- [94] R. B. Clarkson, M. D. Timken, D. R. Brown, H. C. Crookham, R. L. Belford, *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989) 277.
- [95] D. J. Singel in [11], S. 119.
- [96] A. Lai, H. L. Flanagan, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7161.
- [97] J. Peisach, W. B. Mims, J. L. Davis, *J. Biol. Chem.* 254 (1979) 12379.
- [98] H. L. Flanagan, G. J. Gerfen, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 20.
- [99] W. Möhl, A. Schweiger, H. Motschi, *Inorg.* 29 (1990) 1536.
- [100] J. Peisach, W. B. Mims, J. L. Davis, *J. Biol. Chem.* 259 (1984) 2704.
- [101] J. McCracken, S. Pemper, S. J. Benkovic, J. J. Villafranca, R. J. Miller, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1069.
- [102] D. J. Singel, W. A. J. A. van der Poel, J. Schmidt, J. H. van der Waals, R. de Beer, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5453.
- [103] H. Seidel, M. Mehring, D. Stehlik, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 956.
- [104] W. J. Buma, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, R. de Beer, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6549.
- [105] H. Yu, D. J. Sloop, S. I. Weissman, T. Lin, J. R. Norris, M. K. Bowman, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4287.
- [106] H. Thomann, H. Jin, G. L. Baker, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 509.
- [107] E. J. Hustedt, H. Thomann, B. H. Robinson, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 978.
- [108] E. R. Davies, *Phys. Lett. A* 47 (1974) 1.
- [109] W. B. Mims, *Proc. R. Soc. A* 283 (1965) 452.
- [110] W. A. J. A. van der Poel, D. J. Singel, J. Schmidt, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* 49 (1983) 1017.
- [111] E. J. Reijerse, N. A. J. M. van Aarle, C. P. Keijzers, R. Böttcher, R. Kirmse, J. Stach, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 114.
- [112] J. Gorcester, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4678.
- [113] J. Gorcester, S. B. Rananavare, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5764.
- [114] M. K. Bowman in [10], S. 96.
- [115] A. Schweiger in [11], S. 243.
- [116] H. Cho, S. Pfenninger, C. Gemperle, A. Schweiger, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 391.
- [117] J.-M. Fauth, A. Schweiger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 262.
- [118] A. Schweiger, L. Braunschweiler, J.-M. Fauth, R. R. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1241.
- [119] A. Schweiger, C. Gemperle, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 86 (1990) 70.
- [120] A. A. Maudsley, A. Wokaun, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 9.
- [121] C. Gemperle, A. Schweiger, R. R. Ernst, unveröffentlicht.
- [122] G. Aebli, C. Gemperle, A. Schweiger, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [123] S. A. Dikanov, A. V. Astashkin in [11], S. 59.
- [124] R. P. J. Merks, R. de Beer, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3319.
- [125] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 279.
- [126] S. Pfenninger, A. Schweiger, J. Forrer, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 151 (1988) 199.
- [127] W. B. Mims: *The Linear Electric Field Effect in Paramagnetic Resonance*, Clarendon, Oxford 1976.
- [128] W. B. Mims, *Phys. Rev.* 133 (1964) A835.
- [129] J. Peisach, N. R. Orme-Johnson, W. B. Mims, W. H. Orme-Johnson, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 5643.
- [130] A. J. Hoff in [11], S. 633.
- [131] I. M. Brown, D. J. Sloop, D. P. Ames, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 324.
- [132] M. Mehring, P. Höfer, A. Grupp, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 3523.
- [133] P. F. Liao, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 69.
- [134] C. Gemperle, O. W. Sørensen, A. Schweiger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 87 (1990) 502.
- [135] C. Bühlmann, A. Schweiger, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 154 (1989) 285.
- [136] H. Thomann, M. Bernardo, *Chem. Phys. Lett.* 169 (1990) 5.
- [137] C. Gemperle, A. Schweiger, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 1.
- [138] M. Mehring, P. Höfer, H. Käss, A. Grupp, *Europhys. Lett.* 6 (1988) 463.
- [139] A. D. Gorlov, A. P. Potapov, Yu. A. Sherstkov, *Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.)* 27 (1985) 1726.
- [140] P. Höfer, A. Grupp, M. Mehring, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 3519.
- [141] H. Cho, *J. Chem. Phys.*, im Druck.