

Moderne methodische Entwicklungen in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie**

Arthur Schweiger*

Electron spin resonance (ESR) is extensively used in various fields of research as a powerful tool for the determination of molecular structures of paramagnetic compounds. In particular solid state physics, organic and inorganic chemistry, materials science, biology, and environmental science apply this sensitive and non-destructive spectroscopic technique with great success. However, ESR often suffers from a poor spectral resolution which may severely limit its applicability. The demand for improved resolution in electron spin resonance stimulated the development of various novel experimental techniques. In this review article, we present two modern methods, namely electron nuclear double resonance (ENDOR) and electron spin echo (ESE) spectroscopy. The high resolution inherent in these techniques provides the scientist with a detailed picture of the chemical bonding in paramagnetic species. The basic principles and the state-of-the-art of ENDOR and ESE methodology in solids will be outlined. The scope and the limitations of these advanced magnetic resonance techniques, particularly in coordination chemistry, will be discussed and illustrated by different examples.

1. Einleitung

Die Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie ist ein weitverbreitetes struktur-analytisches Messverfahren zur Charakterisierung paramagnetischer Verbindungen in Gasen, in Lösungen, in polykristallinen Proben und Einkristallen^[1-3]. Diese ausserordentlich empfindliche und spezifische Untersuchungsmethode ermöglicht es, gezielt die nähere Umgebung von ungepaarten Elektronen «auszuleuchten». Auf das ungewöhnlich breitgefächerte Anwendungspotential der ESR-Spektroskopie in Physik, Mineralogie, Chemie, Biologie und Medizin im Detail einzugehen, würde den Rahmen dieses Fortschrittsberichts sprengen. So möge die stichwortartige Aufzählung einiger willkürlich ausgewählter aktueller Anwen-

dungsmöglichkeiten genügen, um den Leser auf die Thematik einzustimmen.

- Physik:
- Charakterisierung von eindimensionalen organischen Leitern;
 - Studium von Defektstrukturen in Ionenkristallen und Halbleitern;
 - Untersuchung der dynamischen Eigenschaften von Triplet-Excitonen.
- Chemie:
- Bestimmung der Struktur und Lebensdauer von freien Radikalen in Lösung;
 - Identifizierung von Radikalen in bestrahlten organischen Molekülen;
 - Charakterisierung von elektronisch labilen Übergangsmetallverbindungen;
 - Studium von Spingleichgewichten.
- Biologie:
- Identifizierung der Ligandensphäre von Metalloproteinen;
 - Erforschung der Primärprozesse der Photosynthese;
 - Einsatz von Spinlabels zur Untersuchung von Bewegungsvorgängen in Makromolekülen.

Die aus den ESR-Spektren ermittelten magnetischen Parameter bilden die Grundlage für die Bestimmung von Struktur, Symmetrie, Grundzustand und Oxidationszustand der untersuchten paramagnetischen Spezies. Im wesentlichen lassen sich vier Typen von ESR-Parametern unterscheiden, die bei Festkörperproben durch tensorielle, richtungsabhängige Grössen charakterisiert werden. Die anisotrope (Elektron)Zeeman-Wechselwirkung und die Wechselwirkungen zwischen mehreren ungepaarten Elektronen werden durch den g-Tensor und den Feinstruktur-Tensor beschrieben; anhand dieser Parameter gelingt es, eine paramagnetische Spezies zu identifizieren und ihre elektronische Struktur zu bestimmen. Die Kernquadrupolkopplungen, welche Informationen über die Symmetrie und die Elektronendichteverteilung in den Orbitalen liefern, können nur in seltenen Fällen aus ESR-Spektren entnommen werden, da diese Wechselwirkung lediglich kleine Verschiebungen der Signallinien verursacht.

Der zur Kennzeichnung von paramagnetischen Molekülen wichtigste Typ von ESR-Parametern umfasst die Hyperfeinkopplungen. Sie beschreiben die Wechselwirkung zwischen den Spins der ungepaarten Elektronen und den Spins der magnetischen Atomkerne. Dem Spektroskopiker ermöglichen sie, ein detailliertes Bild der Spindichteverteilung und der geometrischen Struktur einer Verbindung zu entwerfen. Leider sind aber häufig diese besonders wichtigen Daten nicht verfügbar, da das Auflösungsvermögen der konventionellen ESR-Spektroskopie zu gering ist, um schwache Hyperfeinkopplungen beobachtbar zu machen. Diese unbefriedigende Situation hat zur Entwicklung von neuen spektroskopischen Methoden geführt, mittels derer die spektrale Auflösung der Elektronenspinresonanz drastisch vergrössert werden kann.



Arthur Schweiger: Geboren am 13. Juni 1946 in Zürich. Studium der Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich 1965-70; Promotion 1976. Wissenschaftlicher Mitarbeiter und später Oberassistent am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETHZ. 1982 Habilitation für das Lehrgebiet Physikalische Chemie. Seit 1982 Leiter einer Forschungsgruppe auf dem Gebiet der Elektronen-Spin-Resonanz an der ETHZ.

* Korrespondenz: Privatdozent Dr. A. Schweiger
Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 22
CH-8092 Zürich

** Nach einem Plenarvortrag des Werner-Preisträgers 1985 bei der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 18. Oktober 1985.

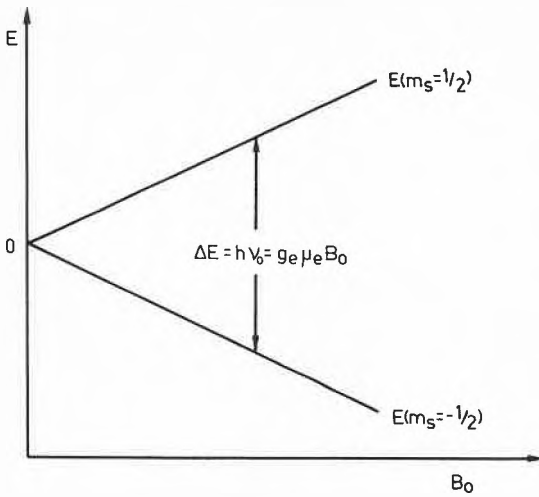


Fig. 1. Energieniveauschema für ein Spinsystem mit $S = 1/2$. Die Zeeman-Energie $\Delta E = E(1/2) - E(-1/2) = g_e \mu_e B_0$ ist proportional zum externen Magnetfeld B_0 (ν_0 : Mikrowellenfrequenz).

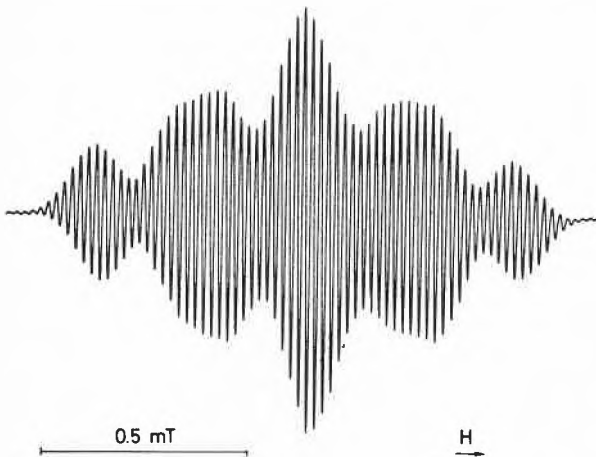


Fig. 2. ESR-Spektrum des Radikalanions von *cis*-10,11-Dimethyldiphenylsuccinon-9,12-dion in Lösung. Gegenion: K^+ , Temperatur: 183 K, Lösungsmittel: DME/HMPA (2:1). Die theoretisch erwarteten 567 Resonanzlinien sind nicht vollständig aufgelöst. Nach^[4].

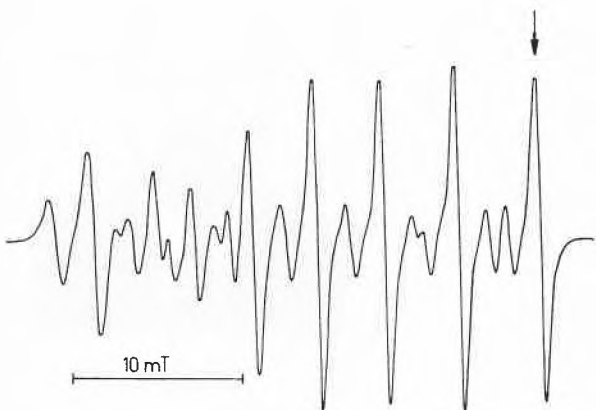


Fig. 3. ESR-Spektrum des «low spin»-Cobalt(II)-Schiffbase-Komplexes N,N' -Ethylendibis(acetylacetonatiminato)cobalt(II), $[Co(acac)_2]$, in einer $[Ni(acac)_2]$ hemihydrat-Einkristallmatrix (1:100). Temperatur: 10 K. Hyperfeinkopplungen der Ligandkerne werden im ESR-Spektrum nicht beobachtet. Der Pfeil bezeichnet die Position des Beobachters während der Messung des ENDOR-Spektrums (Fig. 6). Nach^[5].

Im folgenden werden zwei dieser modernen Verfahren, die Elektron-Kern-Doppelresonanz- und die Elektron-Spin-Echo-Spektroskopie, vorgestellt und der gegenwärtige Stand der methodischen Entwicklung dieser Techniken diskutiert. Beide Methoden zeichnen sich durch eine enorm hohe spektrale Auflösung aus, die diejenige der klassischen ESR-Spektroskopie oft um Zehnerpotenzen übertrifft. Anhand einiger Beispiele aus unserem Laboratorium soll illustriert werden, wie diese Verfahren den Einsatzbereich der Elektronenspinresonanz oft entscheidend zu erweitern vermögen.

2. Das ESR-Experiment

In einem ESR-Experiment werden die Spinmomente der ungepaarten Elektronen von im allgemeinen voneinander räumlich isolierten paramagnetischen Verbindungen entlang eines statischen Magnetfeldes B_0 ausgerichtet. Die Elektronenspins nehmen dabei zwei unterschiedliche Energiezustände $E(m_s = 1/2)$ und $E(m_s = -1/2)$ ein. Die Energiedifferenz

$$\Delta E = E(1/2) - E(-1/2) = g_e \mu_e B_0$$

($g_e = 2.0023$: g-Faktor des freien Elektrons, μ_e : Bohr-Magneton) wird als Elektron-Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet und ist proportional zu B_0 (Fig. 1). Ein Mikrowellenfeld B_1 der Frequenz ν_0 induziert zwischen den beiden Zeeman-Niveaus Elektronenspin-Übergänge, falls $h\nu_0 = \Delta E$ (h : Plancksches Wirkungsquantum). Dieses Resonanzphänomen wird im Spektrometer aus technischen Gründen als Funktion von B_0 in Form einer abgeleiteten Absorptionslinie nachgewiesen.

Ein ESR-Spektrum besteht allerdings nur in seltenen Ausnahmefällen aus einer einzelnen Resonanzlinie, da die verschiedenen eingangs erwähnten Wechselwirkungen komplizierte Aufspaltungsmuster erzeugen. Insbesondere führen die verschiedenen Hyperfeinkopplungen häufig zu unübersichtlichen Multilinienspektren. Die Zahl der Resonanzlinien erhöht sich dabei *multiplikativ* mit der Anzahl der Kerne. Dies soll anhand zweier Beispiele illustriert werden.

ESR-Spektren von freien Radikalen in Lösung mit Linienbreiten ≤ 0.02 mT^[3] sind in der Regel gut aufgelöst. Ein typisches und zudem auch ästhetisch ansprechendes Beispiel ist in Fig. 2 gezeigt. Da für grössere organische Radikale die Zahl der Resonanzlinien jedoch rasch ansteigt – in unserem Beispiel besteht das ESR-Spektrum theoretisch aus $3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 7 = 567$ einzelnen Linien^[4] – ist eine Datenreduktion vielfach nicht mehr durchführbar.

Im Gegensatz zu diesen hochaufgelösten Lösungsspektren, sind ESR-Spektren von paramagnetischen Molekülen im Festkörper durch wenige inhomogen verbreiterte

und im allgemeinen schwach strukturierte Resonanzlinien charakterisiert. Verantwortlich für diese Verbreiterung sind vor allem die dipolaren Hyperfeinkopplungen sehr vieler intra- und intermolekularer Kerne. Diese weitreichenden Wechselwirkungen werden nicht mehr wie in Lösung durch eine rasche Overall-Rotation der paramagnetischen Spezies eliminiert. Ein Beispiel eines Einkristall-ESR-Spektrums mit Linienbreiten von etwa 1 mT ist in Fig. 3 abgebildet^[5]. Im Spektrum dieses «low spin»-Cobalt(II)-Schiffbase-Komplexes ist lediglich die grosse Hyperfeinkopplung des Zentralions aufgelöst. In polykristallinen Proben tritt ferner durch Überlagerung der Spektren verschieden orientierter paramagnetischer Spezies eine zusätzliche Verbreiterung der Linien auf.

Während sich bei Lösungsspektren aufgrund der hohen Linienzahl die Bestimmung der Kopplungsparameter sehr schwierig gestalten kann, geht bei Festkörperspektren durch die erwähnten Verbreiterungsmechanismen ein wesentlicher Teil an relevanter Information vollständig verloren.

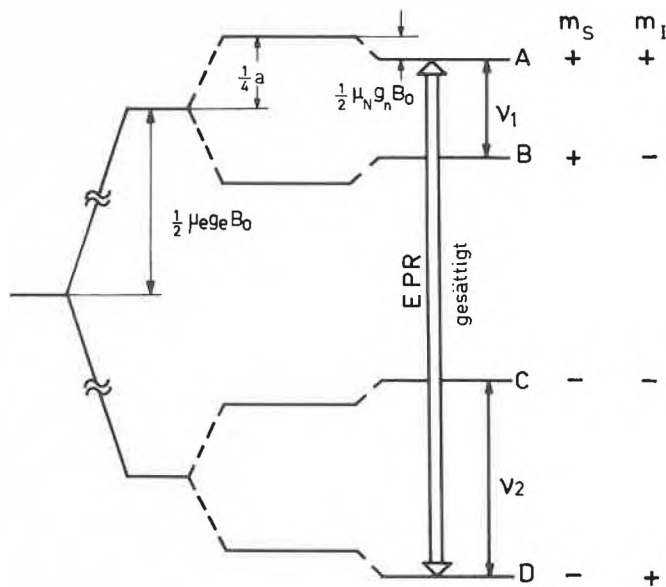


Fig. 4. Energieniveauschema für ein System bestehend aus einem Elektronenspin und einem Kernspin mit $I = 1/2$. Im ENDOR-Experiment wird ein ESR-Übergang, z. B. [A, D], partiell gesättigt (Beobachter). Ein intensives RF-Feld induziert Kernspin-(ENDOR)-Übergänge mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 , die eine Populationsänderung der Energieniveaus verursachen. Dies führt zur Entsättigung und damit zu einer Zunahme des beobachteten ESR-Signals.

3. Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)

Die ENDOR-Spektroskopie, eingeführt 1956 durch George Feher^[6], blieb lange Zeit eine Domäne der Festkörperphysiker. Seit einigen Jahren findet diese Doppelresonanzmethode aber auch bei Chemikern und Biologen reges Interesse^[7-9].

3.1. Grundlagen

Die Idee, die dem ENDOR-Verfahren zugrundeliegt, lässt sich leicht anhand des Energieniveauschemas eines einfachen Spinsystems, bestehend aus einem Elektronenspin und einem Kernspin mit $I = 1/2$, erläutern (Fig. 4). Die beiden Zeeman-Niveaus $E(1/2)$ und $E(-1/2)$ in Fig. 1 spalten durch die Hyperfeinkopplung a und die Kern-Zeeman-Wechselwirkung $\nu_n = g_n \mu_N B_0$ in die vier Subniveaus A, B, C und D auf. In einem ENDOR-Experiment wird nun einer der beiden erlaubten ESR-Übergänge (Auswahlregel: $\Delta m_s = 1, \Delta m_I = 0$) durch ein intensives Mikrowellenfeld B_1 partiell gesättigt; dieser Resonanzübergang spielt im folgenden die Rolle des Beobachters. Gleichzeitig werden durch ein starkes Radiofrequenz-(RF)-Feld B_2 Kernspinübergänge induziert. Bei Resonanz mit dem Kernspin-(ENDOR)-Übergang [A, B] ($\nu_{RF} = \nu_1$) oder [C, D] ($\nu_{RF} = \nu_2$) (Auswahlregel: $\Delta m_s = 0, \Delta m_I = 1$) werden neue Relaxationspfade aktiv, die zu einer Entsättigung und damit zu einem Intensitätsanstieg des ESR-Beobachtersignals führen.

In diesem einfachen (isotropen) Modellsystem besteht das ENDOR-Spektrum also aus zwei Resonanzlinien mit den Frequenzen $\nu_1 = |a/2 - \nu_n|$ und $\nu_2 = |a/2 + \nu_n|$. Die Vorzüge der ENDOR-Spektroskopie

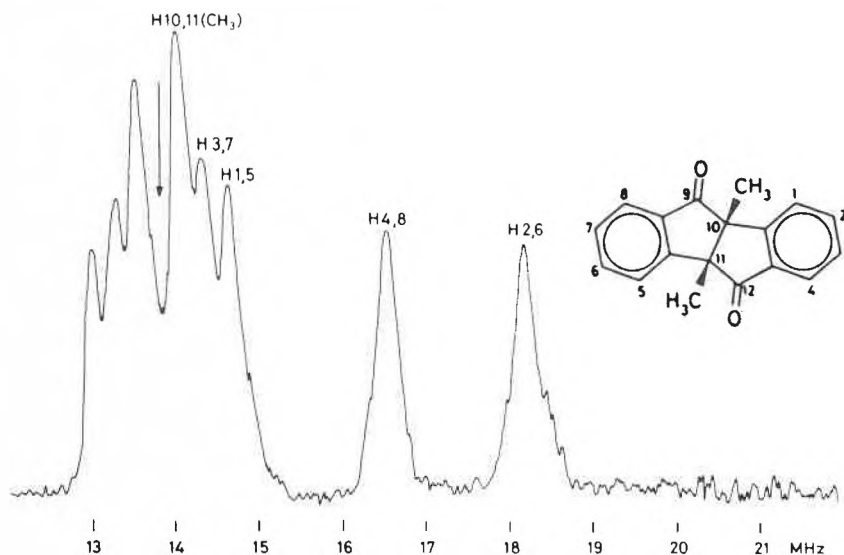


Fig. 5. Protonen-ENDOR-Spektrum des Radikalanions von *cis*-10,11-Dimethyldiphenylsuccinidan-9,12-dion in Lösung. Experimentelle Bedingungen wie in Fig. 2. Jeder Satz von äquivalenten Protonen führt zu zwei Resonanzlinien mit den Frequenzen $|a/2 \pm \nu_p|$ (die Partner der Resonanzen von $H^{4,8}$ und $H^{2,6}$ wurden nicht gemessen). Der Pfeil bezeichnet die Kern-Zeeman-Frequenz der Protonen. Nach^[4].

machen sich erst bei komplizierteren Spinsystemen bemerkbar. Im Gegensatz zur erwähnten multiplikativen Erhöhung der Zahl der ESR-Linien mit der Anzahl der Kerne, vergrössert sich aufgrund der veränderten Auswahlregeln die Zahl der ENDOR-Resonanzen nur *additiv*. Sie nimmt, abgesehen von zusätzlichen Quadrupolaufspaltungen für Kerne mit $I \geq 1$ im Festkörper, pro Satz äquivalenter Kerne um lediglich ein ENDOR-Linienpaar zu. Die Liniendichte ist aus diesem Grunde im ENDOR-Spektrum um ein Vielfaches ge-

ringer als im entsprechenden ESR-Spektrum. Dies ist in Fig. 5 sehr eindrücklich am Beispiel eines Radikals in Lösung demonstriert. Das ENDOR-Spektrum des Radikalanions von *cis*-10,11-dimethyldiphenylsuccinidan-9,12-dion^[4] besteht aus 10 Resonanzlinien (vier Sätze mit zwei und ein Satz mit sechs äquivalenten Protonen) mit den Frequenzen $\nu_{ENDOR} = |a_i/2 \pm \nu_p|$, symmetrisch zur Kern-Zeeman-Frequenz ν_p der Protonen^[7]. Das ESR-Spektrum dieses Radikals (Fig. 2) konnte nur mit Hilfe der ENDOR-Daten interpretiert werden.

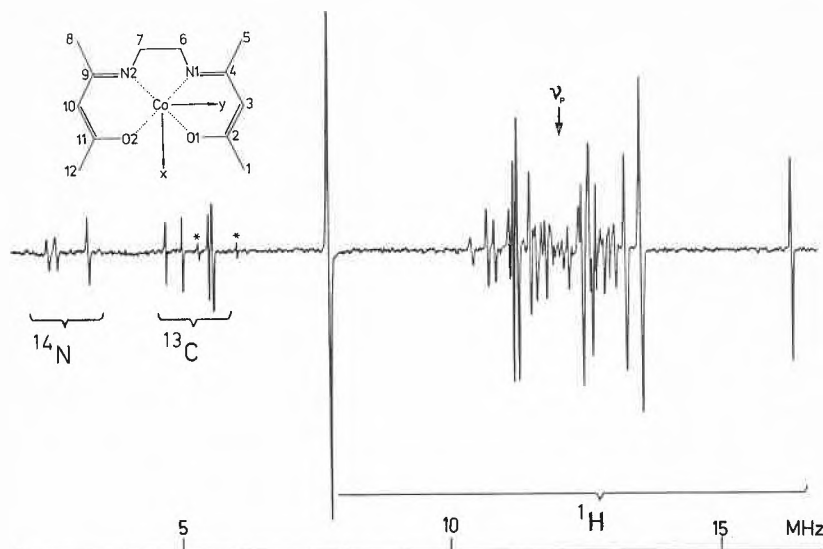


Fig. 6. Einkristall-ENDOR-Spektrum der Ligandkerne von *N,N'*-Ethylenbis(acetylacetonato)cobalt(II), $[\text{Co}(\text{acacen})]$, in $[\text{Ni}(\text{acacen})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (1:100). Temperatur: 10 K. Die Kohlenstoffkerne in den Stellungen 2, 4, 9 und 11 wurden mit ^{13}C markiert (90% angereichert). ν_p : Kern-Zeeman-Frequenz der Protonen. *: $\Delta m = 2$ -Übergänge der beiden Stickstoffkerne. Nach ^[10].

Zu einer unentbehrlichen Methode wird die ENDOR-Spektroskopie aber vor allem für Untersuchungen von paramagnetischen Molekülen im Festkörper. Da an orientierten Spinsystemen ENDOR-Spektren mit Linienbreiten von typisch 10–100 kHz (0.3–3.0 μT) beobachtet werden, erreicht man mit dieser Doppelresonanzmethode leicht eine Verbesserung der Auflösung mit einem Faktor 10^3 oder mehr. Zur Illustration ist in Fig. 6 ein Einkristall-ENDOR-Spektrum eines Cobaltkomplexes wiedergegeben^[10]. Im Gegensatz zum ESR-Spektrum der gleichen Verbindung (Fig. 3) lassen sich mit dem ENDOR-Verfahren die magnetischen Parameter der meisten Ligandkerne bestimmen. Die kleinste Linienbreite mit 10 kHz wird bei den Stickstoffresonanzen beobachtet. Der unübersichtliche Bereich in der Nähe der Kern-Zeeman-Frequenz der Protonen entsteht durch sehr viele weiter entfernte und somit schwach gekoppelte Matrixprotonen.

ENDOR-Signale lassen sich allerdings nur nachweisen, falls die Relaxationszeiten so lang sind, dass mit den experimentell zur Verfügung stehenden Wechselfeldern B_1 und B_2 , sowohl Elektronen- als auch Kernspinübergänge partiell gesättigt werden können. In Verbindungen mit Übergangsmetallionen sind diese Relaxationszeiten bei Raumtemperatur mit wenigen Ausnahmen zu kurz; die Messungen müssen deshalb im allgemeinen bei Temperaturen $T \leq 77$ K durchgeführt werden. Ferner ist darauf hinzuweisen, dass die Intensität der ENDOR-Signale bestenfalls einige Prozente der ESR-Signalintensität erreicht. Die enorme Steigerung der Auflösung durch das ENDOR-Verfahren muss also mit einem beträchtlichen Verlust an Empfindlichkeit und einem erhöhten experi-

mentellen Aufwand erkauft werden. Trotz dieser geringen ENDOR-Verstärkung ist es gelungen, sowohl in Lösung als auch im Festkörper ENDOR-Signale von ^{13}C -Kernen in natürlicher Häufigkeit zu detektieren^[11, 12].

3.2. ENDOR-Methodik

Wie Fig. 7a verdeutlicht, kann die Dichte der Übergangsfrequenzen in Festkörper-ENDOR-Spektren aber trotz der erwähnten nur additiven Zunahme der Resonanzlinien sehr hoch werden. Dies hat verschiedene Gründe. Zum einen ermöglicht das ENDOR-Verfahren, die Kopplungen von vielen, zum Teil auch weit vom ungepaarten Elektron entfernten Kernen aufzulösen. Zudem verlieren die einfachen in Abschnitt 3.1 eingeführten Formeln für die ENDOR-Resonanzbedingung beim Festkörper ihre Gültigkeit^[13]. Kernquadrupol- und direkte Kerndipolkopplungen sowie Effekte höherer Ordnung führen ferner zu zusätzlichen Aufspaltungen der Linien. Nicht selten werden auch Resonanzen von Kernen mit grosser Hyperfeinkopplung durch den Matrixbereich der Protonen verdeckt. In Einkristallen sind die Übergangsfrequenzen orientierungsabhängig, und Spektren verschiedener paramagnetischer Spezies oder mehrerer magnetisch inäquivalenter «Sites» können überlagert sein. In polykristallinen Proben schliesslich wird häufig eine Vielzahl von unterschiedlich orientierten Zentren gleichzeitig angeregt, so dass umfangreiche Rechnungen erforderlich sind, um die Pulver-ENDOR-Spektren zu interpretieren.

Um auch grössere Spinsysteme erfolgreich spektroskopieren zu können, wurde eine Reihe von speziellen ENDOR-Techniken entwickelt, die auf komplexen Kon-

figurationen von Radiofrequenz (RF)-Feldern sowie auf speziellen Modulations- und Rotationstechniken des B_0 -Feldes basieren.

Zusammenfassend lassen sich die Zielsetzungen dieser Verfahren wie folgt formulieren:

- Reduktion der Zahl der ENDOR-Linien;
- geeignete Markierung der einzelnen Resonanzen;
- Trennung von überlagerten ESR-Spektren durch den ENDOR-Effekt;
- Trennung von überlagerten ENDOR-Spektren;
- gezielte Veränderungen der Linienformen;
- Bestimmung relativer Vorzeichen;
- Auswahl einzelner Orientierungen in polykristallinen Proben.

In einer kurzen Übersicht werden nun einige der wichtigsten Methoden und ihre Anwendungsbereiche vorgestellt.

3.2.1. Triple-Resonanz

In einem Triple-Resonanz- oder Doppel-ENDOR-Experiment wirken auf den zu untersuchenden Festkörper gleichzeitig zwei RF-Felder ein^[14–16]. Eines der beiden Felder mit der konstanten Frequenz $\nu_{\text{RF(I)}}$ sättigt einen geeigneten ENDOR-Übergang partiell, während die Frequenz $\nu_{\text{RF(II)}}$ des zweiten Feldes durch das gesamte ENDOR-Spektrum «gesweept» wird. Die Signalamplitude der beobachteten ENDOR-Linie mit der Frequenz $\nu_{\text{RF(I)}}$ ändert sich dabei in charakteristischer Weise.

Mittels Triple-Resonanz lassen sich überlagerte ENDOR-Spektren leicht trennen, da die beobachtete Resonanzlinie jeweils nur dann eine Intensitätsänderung erfährt, wenn vom zweiten RF-Feld Kernspinübergänge desselben paramagnetischen Zentrums getroffen werden^[9]. Die positiven und negativen Signale im Triple-Spektrum ergeben unmittelbar die relativen Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen. Ferner kann mit dem Triple-Resonanz-Verfahren auch häufig die Orientierungsselektion in polykristallinen Proben erhöht werden^[17].

3.2.2. ENDOR-induzierte ESR

In der ESR-Spektroskopie tritt häufig der Fall auf, dass sich die Spektren mehrerer paramagnetischer Verbindungen überlagern. In Molekulkristallen, in denen die paramagnetischen Spezies verschiedene Lagen einnehmen können, wirkt sich dies besonders erschwerend auf die Analyse der Spektren aus. Mit der ENDOR-induzierten ESR steht uns eine einfache Methode zur Verfügung, um solche überlagerten ESR-Spektren voneinander zu trennen^[18, 19]. Bei diesem Verfahren wird die Änderung der Intensität einer einzelnen ENDOR-Linie einer Spezies als Funktion des B_0 -Feldes gemessen. Das daraus resultierende ENDOR-induzierte ESR-Spektrum entspricht dem ESR-Signal dieser Spezies. Die Methode kann auch er-

folgreich angewendet werden, um in polykristallinen Substanzen die Hauptachsenwerte von Hyperfeinkopplungen, die im ESR-Spektrum nicht aufgelöst sind, auf indirektem Wege zu bestimmen^[20]. Diese wichtigen magnetischen Parameter lassen sich mit der ENDOR-Technik aus Pulverproben nur ermitteln, falls die Richtungen der Hauptachsen des g-Tensors und des entsprechenden Hyperfeintensors coaxial sind.

3.2.3. Doppelquanten-Kohärenz

Doppelquantenübergänge (2QT) können in der ENDOR-Spektroskopie mit einem oder mit zwei intensiven RF-Feldern erzeugt werden^[21]. Bei einem 2QT zwischen den Energieniveaus E_a und E_b ($E_a < E_b$) werden simultan zwei Photonen absorbiert oder emittiert, ohne die Population des dazwischenliegenden Energieniveaus E_m zu beeinflussen. Aus einer zeitabhängigen Störungsrechnung 2. Ordnung folgt, dass die Signalintensität des Doppelquantenübergangs mit $1/\Delta^2$ ansteigt, wobei $2\Delta = (E_b - E_m) - (E_m - E_a)$. Mit einem RF-Feld sind 2QTs somit nur im Falle von nahezu äquidistanten Energieniveaus mit messbarer Intensität nachweisbar (kleines Δ). Zudem dominieren die viel intensiveren Einquantenübergänge (1QT) das ENDOR-Spektrum. Werden jedoch die 2QTs durch zwei RF-Felder verschiedener Frequenz erzeugt, so ist es durch geschickte Wahl von $\nu_{RF(I)}$ und $\nu_{RF(II)}$ immer möglich, Δ genügend klein zu halten. Bei der Verwendung von zwei Pumpfrequenzen können ferner die störenden 1QTs durch geeignete Modulationsverfahren aus dem Spektrum eliminiert werden. Die Beobachtung von Doppelquantenübergängen erleichtert die Aufklärung der Verknüpfungsverhältnisse in komplizierten Energieniveau-Diagrammen ganz erheblich.

3.2.4. Kernspin-Entkopplung

Die hohe Auflösung, die in ENDOR-Spektren mit Einkristall-Linienbreiten von typisch 10–40 kHz erreicht wird, ermöglicht es in vielen Fällen, die direkte Kern-Kern-Dipolwechselwirkung zwischen räumlich benachbarten Protonen zu messen. Diese Kopplung kann in der ENDOR-Spektroskopie, ähnlich wie in der Kernresonanz-Spektroskopie, durch ein zweites starkes RF-Störfeld teilweise eliminiert werden^[22]. Die theoretische Beschreibung des Entkopplungseffektes ist im vorliegenden Fall allerdings wesentlich komplizierter als bei der Kernresonanz, da im allgemeinen alle magnetischen Parameter stark anisotrop sind (g-Tensor, Hyperfeintensoren) und zudem das effektive Entkopplungsfeld am Ort des betrachteten Kerns durch den Elektronenspin, je nach Orientierung des Kristalls, verstärkt oder abgeschwächt werden kann.

Entkopplungsexperimente ermöglichen es unter anderem, die einzelnen ENDOR-Linien den entsprechenden, durch eine direkte Dipolkopplung verknüpften Protonen zuzuordnen. Auch lassen sich Über-

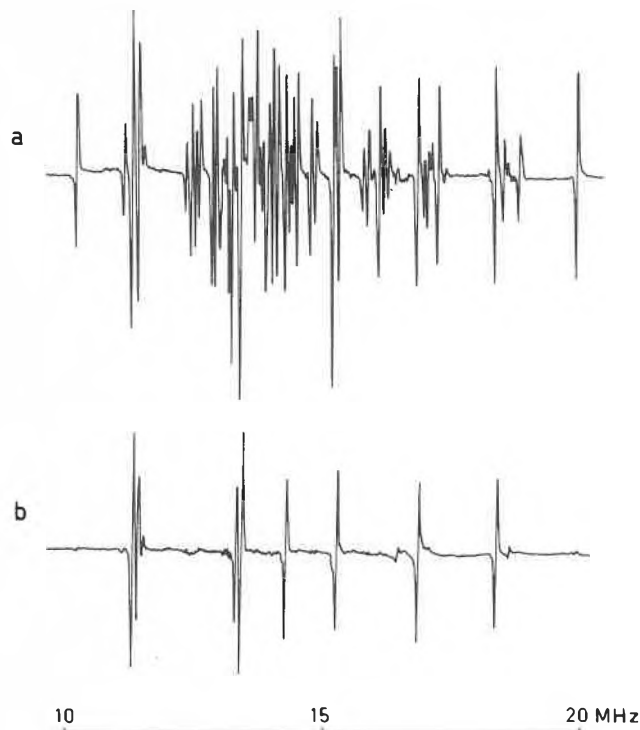


Fig. 7. CP-ENDOR: ENDOR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ClO}_4)_2]$ in einer $[\text{Zn}(\text{bipyam})_2(\text{ClO}_4)_2]$ -Einkristallmatrix, Temperatur: 20 K. – a) Linear polarisiertes RF-Feld; das Spektrum besteht aus einer Überlagerung von Stickstoff- und Protonenresonanzlinien. – b) Rechts-circular polarisiertes RF-Feld; es wird nur noch die eine Hälfte der Stickstofflinien ($m_s > 0$) beobachtet. Nach^[24].

gangsfrequenzen von Resonanzen, die unter der Matrixlinie verborgen sind, bestimmen, indem die Frequenz des Entkopplungsfeldes durch diesen Bereich «gesweept» und gleichzeitig die Form der Resonanzlinie des Kopplungspartners beobachtet wird.

3.2.5. Kern-Zeeman-korreliertes ENDOR-Verfahren

Die Kern-Zeeman-Frequenz ν_n ist für jede Kernsorte eine charakteristische Grösse (Abschnitt 3.1). Da ν_n auch für anisotrope Systeme in guter Näherung linear in den Ausdruck für die ENDOR-Frequenz eingeht, ändert eine Variation des B_0 -Feldes die ENDOR-Resonanzfrequenz proportional zu B_0 . Dies wird in der Kern-Zeeman-korrelierten ENDOR-Technik ausgenutzt, um die Resonanzlinien einer Kernsorte zu unterdrücken^[23]. Dazu verwendet man eine rechteckförmige B_0 -Feldmodulation sowie eine entsprechende Frequenzmodulation (FM) des Radiofeldes. Dieses Schema erlaubt es, durch geeignete Wahl des FM-Hubs den Effekt der Feldmodulation auf die ENDOR-Linien einer einzelnen Kernsorte zu kompensieren und damit deren Resonanzlinien zu unterdrücken. Falls sich die gyromagnetischen Verhältnisse verschiedener Kernspins, wie etwa ^{14}N , ^{31}P , ^{13}C und ^1H , genügend voneinander unterscheiden, können mit dem Kern-Zeeman-korrelierten ENDOR-Ver-

fahren für $a/2 < \nu_n$ sämtliche, für $a/2 > \nu_n$ jeweils die Hälfte der Linien einer Kernsorte gleichzeitig eliminiert werden.

3.2.6. ENDOR mit circular-polarisierten RF-Feldern (CP-ENDOR)

In einem Elektronen-Kern-Spinsystem präzisieren die Kernspins um ein effektives statisches Feld $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_e$, wobei \mathbf{B}_e den lokalen Feldvektor, der durch den Elektronenspin am Kernort erzeugt wird, bezeichnet. \mathbf{B}_e ist somit eine Funktion der Spinquantenzahl m_s und der Grösse der Hyperfeinkopplung, und kann betragsmässig je nach Länge und Richtung des Elektron-Kern-Verbindungsvektors mit B_0 vergleichbare Werte erreichen. Da die Frequenz eines ENDOR-Übergangs proportional ist zu B_{eff} , treten im Gegensatz zum Hochfeld-NMR, die Resonanzlinien verschiedener Kernsorten häufig im selben Frequenzbereich auf.

Man kann leicht zeigen, dass unter Verwendung von circular-polarisierten RF-Feldern die Übergangswahrscheinlichkeiten der ENDOR-Linien vom Drehsinn des Radiofeldes bezüglich \mathbf{B}_{eff} abhängig werden^[24–26]. Für ein isotropes Spinsystem müssen die folgenden beiden Fälle unterschieden werden: Erstens $a/2 < \nu_n$: \mathbf{B}_{eff} ist parallel zu \mathbf{B}_0 ausgerichtet; ENDOR-Übergänge werden unabhängig von m_s nur durch ein linksdrehendes RF-Feld induziert. Zweitens $a/2 > \nu_n$: die ENDOR-In-

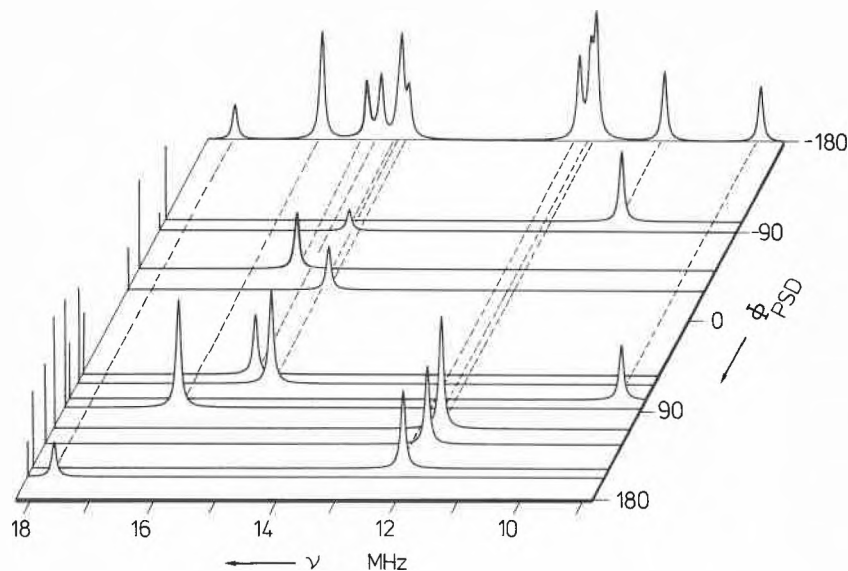


Fig. 8. PM-ENDOR: Zweidimensionaler Computerplot einer Sequenz polarisations-modulierter Einkristall-ENDOR-Spektren von Cu^{II} in $[\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Resonanzlinien werden zusätzlich durch eine Phase charakterisiert, was zu einer transparenteren Darstellung und zu einer vereinfachten Interpretation der Spektren führt. Nach ^[28].

intensitäten sind abhängig von m_s ; für $m_s = -\frac{1}{2}$ werden die Kernspinübergänge wiederum durch ein linksdrehendes Feld induziert, während für $m_s = \frac{1}{2}$ \mathbf{B}_{eff} antiparallel zu \mathbf{B}_0 ausgerichtet ist, und Resonanzlinien nur unter Verwendung eines rechtsdrehenden RF-Feldes beobachtet werden. Rechtsdrehende circular-polarisierte RF-Felder erzeugen also ein Spektrum, das lediglich aus Resonanzen besteht, für die $a/2 > \nu_n$ und $m_s = \frac{1}{2}$ gilt. CP-ENDOR ist somit eine elegante Methode, um die Zahl der Linien in Multikern-ENDOR-Spektren zu reduzieren. In anisotropen Spinsystemen verliert die obige Fallunterscheidung ihre strenge Gültigkeit; die dipolaren Kopplungen erzeugen unter dem Einfluss des RF-Feldes interne Wechselfelder mit einem falschen Drehsinn, wodurch der CP-ENDOR-Effekt gestört wird. In den meisten in der Praxis auftretenden Fällen sind die Intensitäten dieser residuellen Linien jedoch vernachlässigbar klein.

Ein typisches Beispiel für die drastische Vereinfachung eines ENDOR-Spektrums durch circular-polarisierte Felder ist in Fig. 7 gezeigt. Das Einkristall-ENDOR-Spektrum des Kupfer(II)-Komplexes $\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{bipyam} = 2,2'$ -bipyridylamin, in Fig. 7a wurde mit einem linear-polarisierten RF-Feld erzeugt und besteht aus 16 Stickstoff- und einer grossen Zahl von Protonenlinien. Im CP-ENDOR-Spektrum (Fig. 7b) werden durch ein rechtsdrehendes circular-polarisiertes Feld nur noch die 8 ^{14}N -Übergänge mit $m_s = \frac{1}{2}$ induziert; für alle übrigen Kernspinübergänge besitzt das RF-Pumpfeld den falschen Drehsinn. Die zusätzlichen schwachen Resonanzlinien in Fig. 7b sind auf die

erwähnten Anisotropieeffekte zurückzuführen.

Die Anwendung von CP-ENDOR ist nicht auf geordnete Spinsysteme beschränkt; die Methode kann auch mit Erfolg zur Vereinfachung der Spektren von polykristallinen Proben oder von Radikalen in Lösung benutzt werden. Eine Kombination der beiden Verfahren CP-ENDOR und Triple-Resonanz bei der eines der beiden Felder circular-, das zweite linear-polarisiert ist, ermöglicht es selbst im Falle von zwei komplizierten überlagerten Spektren, eine Bestimmung der Kopplungsparameter vorzunehmen ^[27].

3.2.7. ENDOR mit polarisations-modulierten RF-Feldern (PM-ENDOR)

Wie bereits erwähnt, wird in einem konventionellen ENDOR-Experiment vom Vektor \mathbf{B}_{eff} nur der Betrag zur Charakterisierung einer Resonanzlinie der Frequenz $\nu_{\text{ENDOR}} \propto B_{\text{eff}}$ verwendet. Da aufgrund anisotroper Wechselwirkungen der Vektor \mathbf{B}_{eff} jedoch für jeden Kernspinübergang eine unterschiedliche Orientierung aufweist, können die einzelnen ENDOR-Linien durch je zwei weitere Parameter gekennzeichnet werden.

Im PM-ENDOR-Verfahren basiert die Bestimmung dieser Parameter auf einer zeitlich veränderlichen Polarisationsrichtung des linear-polarisierten RF-Feldes, das bei konstanter Amplitude mit einer Frequenz Ω in der Ebene senkrecht zu \mathbf{B}_0 rotiert ^[28, 29]. Diese spezielle Feldkonfiguration verursacht eine Modulation der ENDOR-Intensitäten mit 2Ω , so dass im PM-ENDOR-Spektrum jeder einzelne Kernübergang neben seiner Frequenz zusätzlich

durch eine Phase und eine relative Intensität markiert werden kann.

Die Effizienz dieser Methode, die allerdings auf die Untersuchung von orientierten Spinsystemen beschränkt bleibt, ist in Fig. 8 illustriert. Die Abbildung stellt einen zweidimensionalen «Computerplot» einer Sequenz von PM-ENDOR-Spektren von Cu^{II} -Ionen in $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dar. Die Phase ϕ des Detektors wurde in Schritten von 30° variiert. Die PM-Intensitäten verändern sich dabei sinusförmig als Funktion von ϕ . Auf dem Plot sind die Maxima dieser Signale jeweils durch eine Resonanzlinie gekennzeichnet. Das eindimensionale ENDOR-Spektrum wird mit diesem Verfahren in eine zweite Dimension aufgefächert, und dadurch werden überlagerte Linien besser getrennt (z. B. in der Nähe von 12 MHz und 15 MHz). Der breite Matrixbereich um 14 MHz, der in einem ENDOR-Spektrum mehrere Megahertz überdecken kann, ist im PM-ENDOR-Spektrum vollständig eliminiert. Dies wird am deutlichsten ersichtlich aus der Projektion der Peaks auf die Frequenzachse ($\phi = -180^\circ$). Die PM-ENDOR-Methode ist somit bei Einkristalluntersuchungen eine sehr nützliche Technik, um die Auflösung zu verbessern und im Matrixbereich verborgene Resonanzen zu detektieren. Besonders bedeutsam ist das Verfahren aber bei der Messung orientierungsabhängiger Spektren, für die dank der zusätzlichen PM-Messgrößen bedeutend grössere Winkelintervalle zur eindeutigen Bestimmung der magnetischen Parameter ausreichen.

Das Ziel der in diesem Abschnitt diskutierten Methoden besteht darin, die Interpretation von Festkörper-ENDOR-Spektren mittels experimenteller Verfahren zu erleichtern. Das ernsthafte Problem der Empfindlichkeit dieser Doppelresonanzmethode wird dabei aber nicht wesentlich tangiert. In allen diesen «cw»-ENDOR-Methoden wird die Nachweisgrenze entscheidend von den Relaxationsprozessen im Spinsystem bestimmt. Bei tiefen Resonanzfrequenzen (< 5 MHz) ist der ENDOR-Effekt vielfach so schwach, dass die indirekte Detektion der induzierten Kernspinübergänge via eine Ent sättigung der ESR-Beobachterlinie nicht möglich ist; dies gilt insbesondere für polykristalline Proben und gefrorene Lösungen, in denen nur ein Bruchteil aller paramagnetischen Moleküle gleichzeitig am Experiment beteiligt ist. Ein weiterer Nachteil des ENDOR-Verfahrens besteht darin, dass sich die Multiplizität, d. h. die Anzahl der äquivalenten Kerne, nicht in der Intensität der ENDOR-Linien widerspiegelt.

Im folgenden Abschnitt wird deshalb ein Verfahren vorgestellt, das sich besonders im kritischen Bereich kleiner Resonanzfrequenzen sowohl durch hohe Empfindlichkeit als auch durch hervorragende Auflösung auszeichnet. Ferner kann mit dieser Technik im Prinzip auch die Zahl der gekoppelten äquivalenten Kerne bestimmt werden.

4. Elektron-Spin-Echo (ESE)

Echoerscheinungen sind in der magnetischen Resonanz seit langem bekannt^[30]. Während in der Kernresonanz die klassische «cw»-Spektroskopie durch moderne Pulsverfahren weitgehend verdrängt wurde^[31], haben entsprechende ESR-Methoden im Zeitbereich bis vor kurzem relativ wenig Beachtung gefunden. Die Generierung und Erfassung von Elektronen-Spin-Echos setzt hochentwickelte Mikrowellenkomponenten und eine schnelle digitale Elektronik voraus. Heute steht uns diese moderne Technologie weitgehend zur Verfügung, so dass die gepulste ESR in jüngster Zeit enorm an Popularität gewonnen hat und immer häufiger auch zur Lösung von chemischen und biologischen Problemen herangezogen wird^[32-36].

4.1. Grundlagen

Die Entstehung eines Elektronen-Spin-Echos ist in Fig. 9 schematisch dargestellt. Zu Beginn der Echosequenz befindet sich das Spinsystem im thermischen Gleichgewicht; der makroskopische Magnetisierungsvektor ist parallel zum B_0 -Feld ausgerichtet. Es soll nun das Verhalten dieser Magnetisierung in einem mit der Mikrowellenfrequenz mitrotierenden Koordinatensystem verfolgt werden. Ein kurzer und intensiver Mikrowellenpuls von 10–20 ns Dauer entlang der x-Achse dreht die Magnetisierung um 90° in die y-Richtung. Unmittelbar nach diesem Puls führen Hyperfeinkopplungen und inhomogene Verbreiterungsmechanismen zu einer Auffächerung des Magnetisierungsvektors, da die Elektronenspins in den verschiedenen Zentren der Probe unterschiedlichen effektiven statischen Magnetfeldern ausgesetzt sind. Dieser «freie Induktionszerfall» (free induction decay, FID) der resultierenden y-Magnetisierung dauert im Festkörper nur einige Nanosekunden und ist in der gepulsten ESR, im Gegensatz zur Kernresonanz, von geringem Interesse. Nach einem Zeitintervall τ werden die einzelnen Magnetisierungsvektoren mittels eines 180° -Mikrowellenpulses um die x-Achse gedreht. Durch diesen Refokussierpuls bildet sich nach einem weiteren Zeitintervall τ wiederum eine beobachtbare makroskopische Magnetisierung, das Elektronen-Spin-Echo, entlang der negativen y-Achse aus. Die Intensitätsabnahme dieses 2-Puls- oder Hahn-Echos als Funktion des Pulsabstandes τ wird durch die Phasengedächtniszeit T_M beschrieben.

Neben der einfachen 2-Pulssequenz gibt es eine Reihe von weiteren Pulsfolgen. Von besonderer Bedeutung ist eine Sequenz bestehend aus drei 90° -Mikrowellenpulsen, die ein stimuliertes Echo erzeugen. Im Gegensatz zum Hahn-Echo ist die Intensitätsabnahme des stimulierten Echos bei einer Variation des Zeitintervalls zwischen dem zweiten und dritten Puls aber durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 > T_M$ bestimmt. Unerwünschte Hahn-Echos, die mit dem stimulierten Echo für gewisse

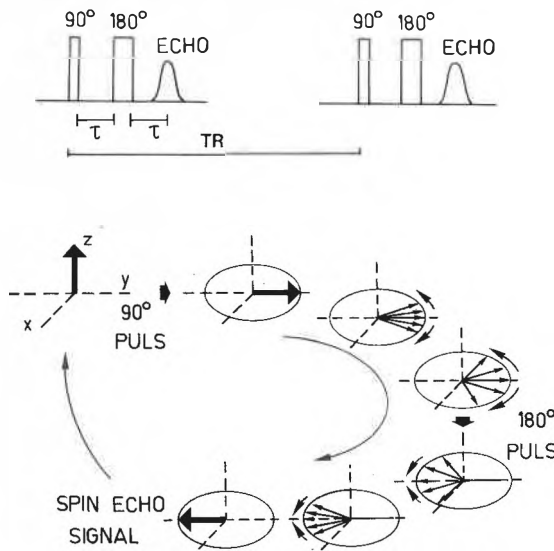


Fig. 9. Erzeugung von Elektronen-Spin-Echos mittels einer 2-Puls-Sequenz. τ : Pulsabstand, TR: Repetitionsrate.

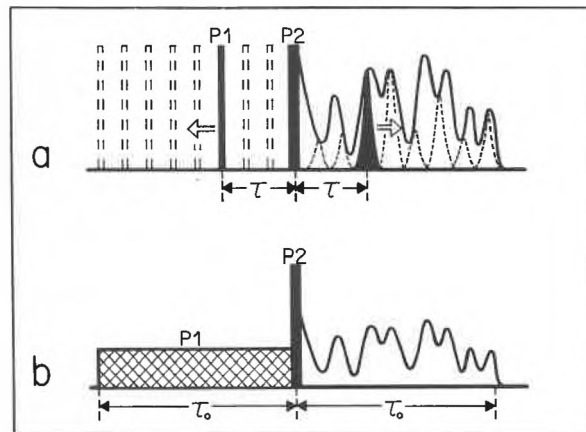


Fig. 10. 2-Puls-Elektronen-Spin-Echo-Sequenzen. – a) 2-Puls-Hahn-Echo-Experiment, P1: 90° , P2: 180° . Die «Echo-Envelope» wird durch schrittweises Inkrementieren des Pulsabstandes τ ermittelt. – b) Elektronen-Spin-Echo-Spektroskopie mit Langzeitanregung. Der 90° -Puls P1 wird durch einen schwachen Puls der Länge τ_0 ersetzt. Das nach dem Refokussierpuls während der Zeit τ_0 beobachtbare transiente Signal zeigt dasselbe Modulationsmuster wie in a). Nach^[43].

Pulsabstände überlagern, lassen sich mit geeigneten Phasenzyklen eliminieren^[37].

Ein Phänomen, das uns im Zusammenhang mit der Auflösungsverbesserung von ESR-Spektren besonders interessiert, ist die Modulation des Echos, die in 2- und 3-Puls-Experimenten als Funktion des Pulsabstandes τ beobachtet werden kann (Fig. 10a). Diese periodisch auftretenden Veränderungen in der Echointensität sind im wesentlichen auf dipolare Wechselwirkungen zwischen den Elektronen- und den Kernspins zurückzuführen und können deshalb nur im Festkörper beobachtet werden.

Eine 2-Puls-Echomodulation von Cu^{II} -Ionen in gefrorenem D_2O und H_2O ist in Fig. 11 gezeigt. Die beiden Modulations-

muster enthalten die einfachen und doppelten Kern-Zeeman-Frequenzen ν_n und $2\nu_n$ der Deuteriumkerne (Fig. 11a) und der Protonen (Fig. 11b), deren gyromagnetische Verhältnisse sich um einen Faktor 6.5 unterscheiden.

Nur in wenigen Ausnahmefällen ist die ESE-Modulation jedoch so einfach zu analysieren. Die Frequenzen komplizierterer Modulationsmuster lassen sich üblicherweise nicht mehr unmittelbar aus dem zeitlichen Verlauf der Echointensität ermitteln. Eine Interpretation solcher ESE-Modulationen kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen kann man versuchen, die «Echo-Envelope» durch eine Computerrechnung zu simulieren. Dies ist besonders dann angebracht,

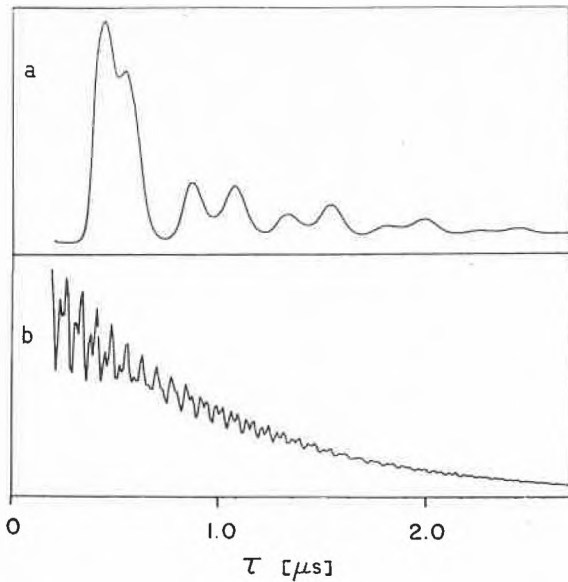


Fig. 11. 2-Puls-Elektronen-Spin-Echomodulationen einer gefrorenen wässrigen Kupfersulfatlösung als Funktion des Pulsabstandes τ . Länge der beiden Mikrowellenpulse: 10 ns und 20 ns. Temperatur: 4.2 K. – a) $[Cu^{II}(D_2O)_6]$; – b) $[Cu^{II}(H_2O)_6]$.

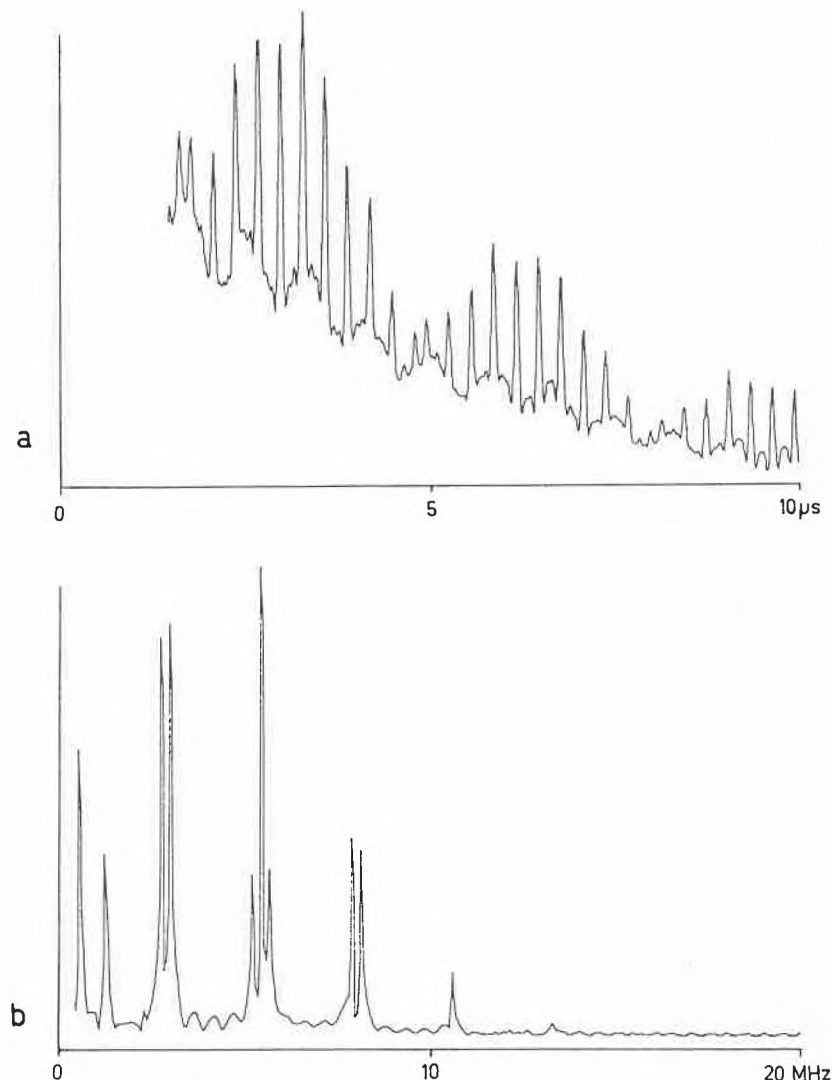


Fig. 12. a) Ausschnitt aus einer 3-Puls-Echomodulation von $[Co(acacen)]$ in einer $[Ni(acacen)] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ -Einkristallmatrix. Temperatur: 4.2 K. – b) Fouriertransformierte von a) mit Übergangsfrequenzen der beiden Stickstoffkerne sowie einiger Protonen.

wenn die Anzahl der gekoppelten Kerne im Zentrum des Interesses steht. Sollen andererseits die im Modulationsmuster enthaltenen Frequenzen ermittelt werden, so führt eine Fourier-Transformation direkt zum gewünschten Resultat^[38, 39]. Seit kurzem werden auch moderne Verfahren wie MEM (Maximum Entropy Method)^[40] oder LPSVP (Linear Prediction Singular Value Decomposition)^[41] zur Spektralanalyse von ESE-Modulationen eingesetzt.

Durch eine solche Transformation vom Zeit- in den Frequenzbereich erhält man in einem 3-Puls-Experiment direkt die Kernspin- oder ENDOR-Übergangsfrequenzen. Bei einer 2-Puls-Sequenz treten zusätzlich noch Summen- und Differenzfrequenzen auf. Ein Beispiel für ein 3-Puls-Experiment ist in Fig. 12 gezeigt. Der Intensitätsverlauf des stimulierten Echos des Cobaltkomplexes $Co(acacen)$ in einer diamagnetischen Einkristallmatrix ist ausserordentlich kompliziert (Fig. 12a). Die vielen Frequenzen, die in dieser Echo-Modulation enthalten sind, wurden deshalb durch eine Fourier-Transformation bestimmt (Fig. 12b). Abgesehen von einigen Kombinationslinien, die bei mehr als einem Kernspin auftreten, und Protonenresonanzen oberhalb 8 MHz, entsprechen die Frequenzen der ungewöhnlich schmalen Resonanzlinien (langes T_1) den Übergängen der beiden Stickstoffkerne in diesem Komplex (Fig. 6).

Im Gegensatz zum ENDOR-Verfahren ist die Empfindlichkeit der ESE-Spektroskopie im Frequenzbereich < 5 MHz ausserordentlich hoch, so dass auch die magnetischen Parameter von Kernen mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis problemlos gemessen werden können. Der Modulationseffekt in der gepulsten ESR ermöglicht es somit, ähnlich wie die ENDOR-Spektroskopie, schwache, im Festkörper-ESR-Spektrum nicht aufgelöste magnetische Wechselwirkungen zu studieren.

4.2. ESE-Methodik

Vergegenwärtigt man sich den enormen Aufschwung, den die Kernresonanz-Spektroskopie seit der Einführung der Fourier-Methoden erfahren hat^[31, 42], so wird verständlich, dass auch der heute noch wenig entwickelten gepulsten ESR-Spektroskopie günstige Zukunftsaussichten eingeräumt werden. Der spielerischen Phantasie sind kaum Grenzen gesetzt, um originelle und praxisbezogene Puls-Experimente zu entwickeln. Dies gilt insbesondere für Verfahren, die Kernspin- und Elektronenspinresonanz in sinnvoller Weise kombinieren. Zwei über die gebräuchlichen Pulssequenzen hinausführende Methoden sollen im folgenden kurz diskutiert werden.

4.2.1. ESE-Spektroskopie mit Langzeit-anregung

Zur Erfassung der Einhüllenden der Hahn-Echos wird, wie bereits erwähnt, der Pulsabstand τ von Experiment zu Experiment schrittweise inkrementiert und für je-

den τ -Wert die entsprechende Echoamplitude gemessen (Fig. 10a). Die Registrierung eines langen Modulationsmusters kann somit sehr zeitraubend sein.

Die vor kurzem entwickelte ESE-Spektroskopie mit Langzeitanregung stellt eine alternative Methode dar, die es ermöglicht, die gesamte «Echo-Envelope» in einem einzigen Experiment zu generieren^[43].

Das Verfahren basiert auf einer kontinuierlichen Refokussierung der Wechselwirkungen durch eine geeignete Langzeitpräparation des Spinsystems. Der kurze intensive 90° -Puls P1, der in einer üblichen 2-Puls-Sequenz die Gleichgewichtsmagnetisierung in die y-Richtung klappt (Fig. 9), wird durch einen langen schwachen Mikrowellenpuls der Dauer τ_0 ersetzt (Fig. 10b). Nach einem kurzen refokussierenden 180° -Puls P2 antwortet das Spinsystem auf diese Anregung mit einem transienten Signal derselben Zeitdauer τ_0 . Das wichtigste Merkmal dieser Antwort besteht darin, dass sie eine Modulation aufweist, die der Einhüllenden unendlich vieler einzelner Hahn-Echos entspricht. Dieses Phänomen lässt sich anschaulich erklären, indem man von der Vorstellung Gebrauch macht, dass jedes Zeitintervall in der Anregungsperiode τ_0 ein Echo im entsprechenden Zeitintervall symmetrisch zum 180° -Puls erzeugt. Die Superposition aller dieser Echos liefert somit in einem einzigen Experiment die gesamte «Echo-Envelope». Diese einfache qualitative Betrachtung ist allerdings nur gültig, solange sich das Verhalten des Spinsystems durch eine lineare Resonanztheorie beschreiben lässt. Sobald der lange Anregungspuls einen «Flipwinkel» $\geq 30^\circ$ erzeugt, treten Verzerrungen im transienten Langzeitsignal auf.

In Fig. 13 werden das konventionelle 2-Puls-Verfahren und die Langzeitanregung miteinander verglichen. Fig. 13a zeigt eine «Echo-Envelope» von [Co(acacen)], gebildet durch Überlagerung einer Serie von 200 2-Puls-Echos. Ein identisches Modulationsmuster kann mit einem langen und genügend weichen Anregungspuls in einem einzigen Experiment (Fig. 13b), oder durch Superposition vieler transienter Signale einer stochastischen Langzeitanregung (Fig. 13c) erzeugt werden. Die zur Zeit laufende Weiterentwicklung der Methode der Langzeitanregung lässt vermuten, dass die benötigte Zeitdauer zur Messung von Modulationsmustern bei gleichbleibendem Signal-Rausch-Verhältnis mit diesem Verfahren wesentlich verkürzt werden kann.

4.2.2. Gepulste ENDOR-Spektroskopie

Die durch RF-Felder induzierten Kernspinübergänge können auch über eine Intensitätsänderung des Elektronen-Spin-Echos nachgewiesen werden. In diesem gepulsten ENDOR-Verfahren wird das RF-Feld zwischen dem zweiten und dritten Mikrowellenpuls einer 3-Puls-Sequenz eingeschaltet und die Amplitude des stimulierten Echos als Funktion der Radiofrequenz gemessen (Fig. 14a)^[44]. Das auf diese Weise

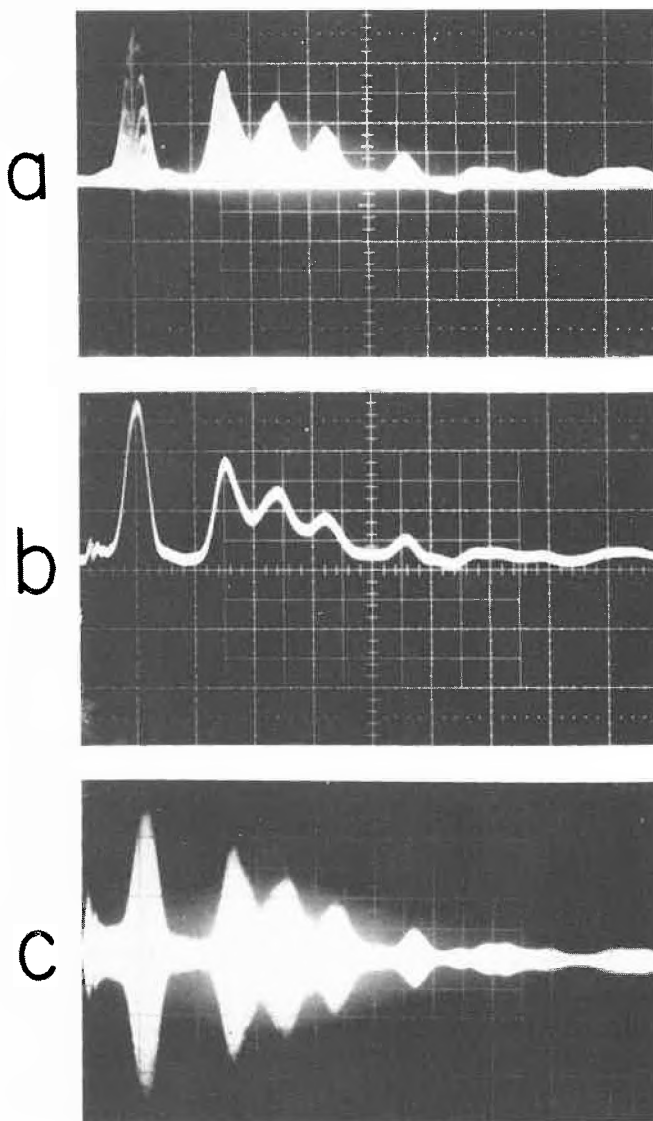


Fig. 13. Elektronen-Spin-Echomodulation von [Co(acacen)] in einer [Ni(acacen)] · $\frac{1}{2}$ H₂O-Einkristallmatrix. Temperatur: 4.2 K. – a) Mehrfachbelichtung einer Serie von 200 Hahn-Experimenten (in Schritten von $\Delta t = 10$ ns). – b) Transientes Signal eines einzelnen 2-Puls-Experiments mit Langzeitanregung. Der schwache Anregungspuls hat eine Länge von $\tau_0 = 2$ μ s. – c) Mehrfachbelichtung von 10^4 stochastischen Antwortsignalen eines 2-Puls-Experiments mit Rauschanregung der Dauer $\tau_0 = 2$ μ s. Nach^[43].

registrierte Frequenzspektrum entspricht im wesentlichen dem konventionellen ENDOR-Spektrum, mit dem bemerkenswerten Unterschied allerdings, dass die Intensitäten beim gepulsten ENDOR-Verfahren nicht mehr durch die verschiedenen Relaxationsraten kontrolliert werden. Das gepulste ENDOR-Spektrum eines planaren Kupferkomplexes mit Protonen- (10–19 MHz) und Stickstoffresonanzen (19–25 MHz) ist in Fig. 14b abgebildet^[45].

5. Anwendungsbeispiele

Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der ENDOR- und der gepulsten ESR-Spektroskopie in Chemie und Biologie findet der interessierte Leser in der Fachliteratur

beschrieben^[7-9, 33, 46-49]. Im folgenden werden einige typische Anwendungen der beiden ESR-Verfahren diskutiert und durch ausgewählte Beispiele aus der Koordinationschemie illustriert.

5.1. Geometrische Strukturen

Die wichtigste und direkteste Informationsquelle, die der ESR-Spektroskopie am Festkörper zur Bestimmung von geometrischen Strukturen paramagnetischer Moleküle zur Verfügung steht, bilden die dipolaren Hyperfein-Wechselwirkungen. In Verbindungen der Seltenerdmetalle beispielsweise lassen sich aus Einkristall-ENDOR-Daten die Atompositionen, insbesondere von Protonen, sehr genau bestimmen (mittlerer Fehler < 0.015 Å), da die ungepaarten Elektronen in den f-Schalen in guter Näherung als Punktdipole be-

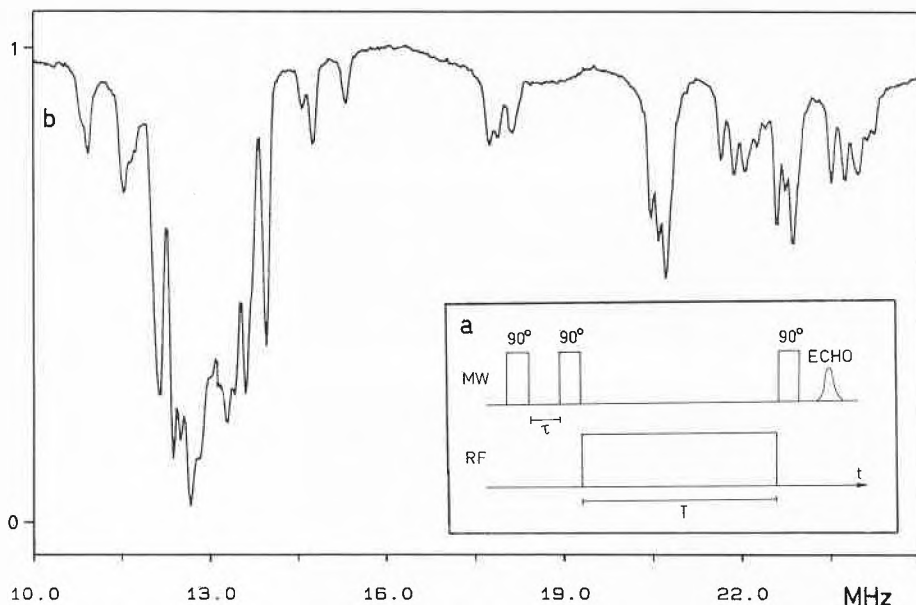


Fig. 14. Gepulste ENDOR-Spektroskopie. - a) Mikrowellen- und RF-Pulssequenz; die Intensität des stimulierten Echos wird als Funktion der Radiofrequenz gemessen. - b) Gepulstes Einkristall-ENDOR-Spektrum von Bis(salicylaldoximato)kupfer(II), [Cu(sal)₂], in [Ni(sal)₂] (1:100); Temperatur: 4.2 K, τ = 190 ns, T = 10 μs. Die ENDOR-Übergänge werden als Intensitätsabnahme des Echosignals detektiert^[45].

handelt werden dürfen^[50]. Aber auch bei Übergangsmetallkomplexen kann die ENDOR-«Kristallographie» mit bemerkenswerten Resultaten aufwarten. Aufgrund der häufig sehr ausgeprägten Delokalisation der Spindichte in diesen Verbindungen wird in der Regel die Punktdipolapproximation ungenügend, und es müssen Mehrzentrenbeiträge mitberücksichtigt werden^[10, 51].

Als konkretes Anwendungsbeispiel wollen wir die gegenseitige Lage bestimmen, die die beiden Cyclopentadienylringe von Cobaltocen, [Co(cp)₂], in einem diamagnetischen [Mn(cp)(CO)₃]-Wirtsgitter einnehmen^[52]. Das Einkristall-ESR-Spektrum von [Co(cp)₂] besteht aus acht Cobalt-Hyperfeinlinien; Kopplungen zu den Ringprotonen sind nicht beobachtbar. Die ESR-Spektroskopie kann somit keinerlei Aussagen machen über die Spindichteverteilung auf den beiden Liganden und die gegenseitige Lage der cp-Ringe.

Im entsprechenden ENDOR-Spektrum sind jedoch die Resonanzlinien sämtlicher 10 Protonen vollständig aufgelöst, so dass die anisotropen Hyperfeintensoren aus winkelabhängigen Messungen sehr exakt bestimmt werden können. Die isotropen und dipolaren Anteile dieser Tensoren sowie ihre Lage bezüglich des Hauptachsensystems des g-Tensors bilden die Grundlage für die Berechnung der Spindichteverteilung auf den Kohlenstoffzentren und für die Charakterisierung des Grundzustandes von Cobaltocen. Die Orientierung der beiden Cyclopentadienylringe geht unmittelbar aus den Richtungen der Tensorhauptachsen hervor. Wie das Resultat in Fig. 15 zeigt, ist die Symmetrie des Co(cp)₂-Moleküls nahezu D_{5h}; die beiden Ringe haben also im wesentlichen eine ekliptische Konformation mit einer kleinen, aber signifikanten Verdrehung von 2°.

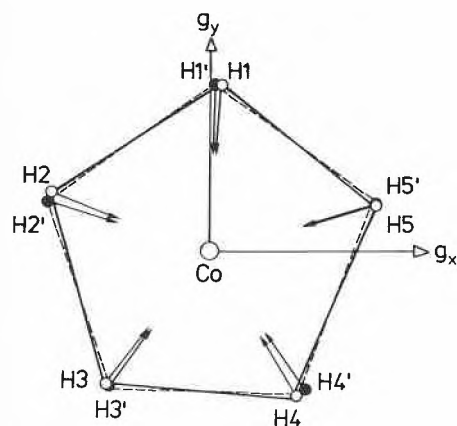


Fig. 15. Lage der Cyclopentadienylringe von Cobaltocen, [Co(cp)₂], in einer [Mn(cp)(CO)₃]-Matrix, ermittelt aus Einkristall-Protonen-ENDOR-Daten (Projektion entlang der z-Achse des Co(cp)₂-Moleküls). ○: Oberer Ring, ●: unterer Ring. Die Pfeile bezeichnen die Richtungen der längsten Tensorhauptachsen der anisotropen Protonenhyperfein-Wechselwirkung. Nach^[52].

5.2. Elektronische Strukturen

Die Aufklärung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallverbindungen ist eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der ENDOR- und ESE-Spektro-

skopie an Festkörpern^[9, 32]. Das Spektrum der Anwendungen reicht dabei von Studien der Phasenübergänge in ferroelektrischen Materialien^[53] über die Charakterisierung von Oberflächenkomplexen^[54] bis zu Untersuchungen an Metalloproteinen^[55]. Aus ESR-Messungen an Einkristallen und polykristallinen Proben lassen sich in der Regel der g-Tensor und der Hyperfeintensor des Metallions bestimmen. In einigen Fällen, insbesondere bei Kupfer(II)-Komplexen, sind auch Hyperfeinkopplungen von Kernen der ersten Koordinationsphäre aufgelöst. Zuverlässiges und detailliertes Datenmaterial bezüglich der Verteilung der Spindichte über die Ligandatome, erhält man jedoch nur aus ENDOR- oder ESE-Messungen an magnetisch verdünnten Einkristallen. Dies soll anhand des uns bereits vertrauten vierfach koordinierten «low spin»-Cobalt(II)-Schiffbase-Komplexes [Co(acacen)] (Fig. 6) illustriert werden^[56]. Solche Verbindungen sind durch energetisch tiefliegende angeregte Zustände charakterisiert und reagieren sehr empfindlich auf strukturelle Änderungen in die Ligandensphäre. Dies spiegelt sich im ESR-Spektrum direkt in den g-Werten und den Hyperfeinkopplungen von Co^{II} wider. Die Bestimmung des elektronischen Grundzustandes allein aus den ESR-Parametern ist aber nicht trivial und hat in den letzten Jahren zu einigen Kontroversen geführt^[57]. Einkristall-ENDOR-Messungen ermöglichen einen ungleich feineren Einblick in die elektronische Struktur dieser Metallkomplexe. Fig. 3 zeigt ein typisches Einkristall-ESR-Spektrum von [Co^{II}(acacen)]. Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt wurde, ist nur die Cobalt-Hyperfeinwechselwirkung aufgelöst. Die schwachen Kopplungen der Ligandkerne tragen lediglich zu einer Verbreiterung der einzelnen Resonanzlinien bei. Das entsprechende ENDOR-Spektrum wurde eingangs als ein Musterbeispiel der Doppelresonanzmethode beim Festkörper vorgestellt (Fig. 6). Die Reduktion der Daten aus orientierungsabhängigen Ligand- und ⁵⁹Co-ENDOR-Spektren liefert sehr exakte Werte für die Hyperfeintensoren der meisten Protonen, von vier ¹³C-Kernen (90% angereichert), den beiden Stickstoffliganden und des Cobaltkerns. Die Vorzeichen der ¹³C-Hyperfeinkonstanten wurden aus Triple-Resonanz-Experimenten ermittelt^[56]. Ferner lassen sich die Quadrupoltensoren von ¹⁴N und ⁵⁹Co leicht aus Aufspaltungen erster Ordnung der ENDOR-Linien bestimmen. Mit dem ENDOR-Verfahren verfügen wir also auch über ein empfindliches Werkzeug zur Erfassung von Kernquadrupolkopplungen. Aus Relaxationsgründen ist es bei paramagnetischen Verbindungen im allgemeinen sehr schwierig, diese Parameter mittels klassischer Kernquadrupolresonanz-Methoden zu messen.

Die aus den experimentellen Kopplungsparametern abgeleiteten Spindichten sind in Fig. 16 angegeben. Die grosse π-Spindichte auf dem Ligandensystem bestä-

tigt den aus ESR-Resultaten vorausgesagten Grundzustand mit dominanter $|\uparrow A, yz\rangle$ -Konfiguration^[57]. Ein Vergleich zwischen quantenchemischen Modellrechnungen (EHMO, INDO und X_{α}) und den experimentellen Daten liefert allerdings nur eine qualitative Übereinstimmung. Der Grund dafür ist unter anderem in der Vernachlässigung von Spinpolarisationseffekten (EHMO) und Spin-Bahn-Kopplungsbeiträgen (INDO, X_{α}) zu suchen^[56].

5.3. Bewegungen grosser Amplitude

Im Festkörper kann eine Vielfalt von Bewegungsvorgängen auftreten. Ein bekanntes Beispiel sind gehinderte Rotationen grosser Amplitude von Molekülfragmenten wie etwa Methyl- oder Phenylgruppen. In Molekülkristallen werden auch «Overall»-Bewegungen beobachtet, die durch intermolekulare Potentialflächen mit mehreren Minima charakterisiert sind. Es hat sich an verschiedenen Beispielen gezeigt, dass die ENDOR-Spektroskopie gut geeignet ist, um Bewegungsvorgänge von paramagnetischen Verbindungen in Molekülkristallen zu studieren. Die Aktivierungsenergie der dynamischen Prozesse sowie der Charakter der Bewegung lassen sich aus den temperaturabhängigen ENDOR-Linienformen ableiten. Dies soll am Beispiel der Sandwichverbindung Dibenzolvanadium, $[V(bz)_2]$, demonstriert werden^[58].

Bei Raumtemperatur führen die beiden Benzolringe von $[V(bz)_2]$ eine quasifreie

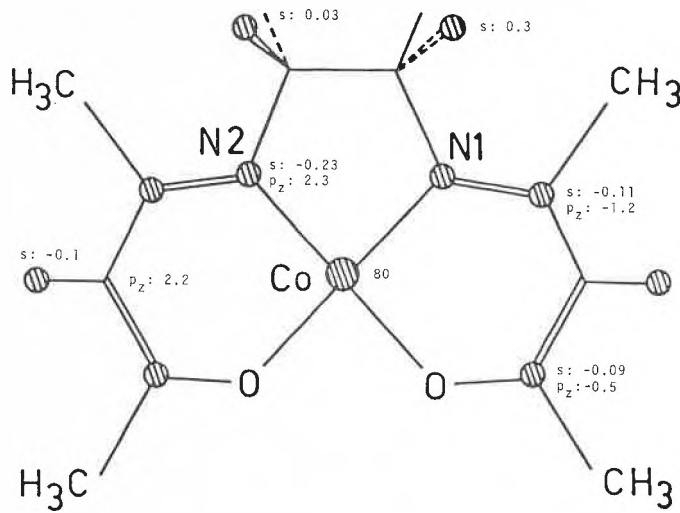


Fig. 16. Spindichten in $[Co(acacen)]$, ermittelt aus Einkristall-ENDOR-Daten. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte der jeweils geometrisch nahezu äquivalenten Zentren dar (in %) ^[56].

Rotation aus, deren Aktivierungsenergie stark vom Kristallfeld beeinflusst wird. So zeigen die ENDOR-Spektren der Ringprotonen von $[V(bz)_2]$ in (2,2)Paracyclophan und in Ruthenocen-Einkristallen ein sehr unterschiedliches Temperaturverhalten (Fig. 17). Bei genügend tiefen Temperaturen beobachtet man in beiden Fällen 12

schmale, zum Teil überlagerte Resonanzlinien. Die Benzolringe sind starr oder führen eine, verglichen mit der ESR-Zeitskala, langsame Bewegung aus^[59]. In (2,2)Paracyclophan verbreitern sich die ENDOR-Linien rasch oberhalb $T = 35$ K und erreichen eine Koaleszenz bei ca. $T = 50$ K. Für $T > 50$ K erscheint im Spektrum eine einzelne schmale Linie. Dies ist charakteristisch für einen raschen quasifreien Orien-

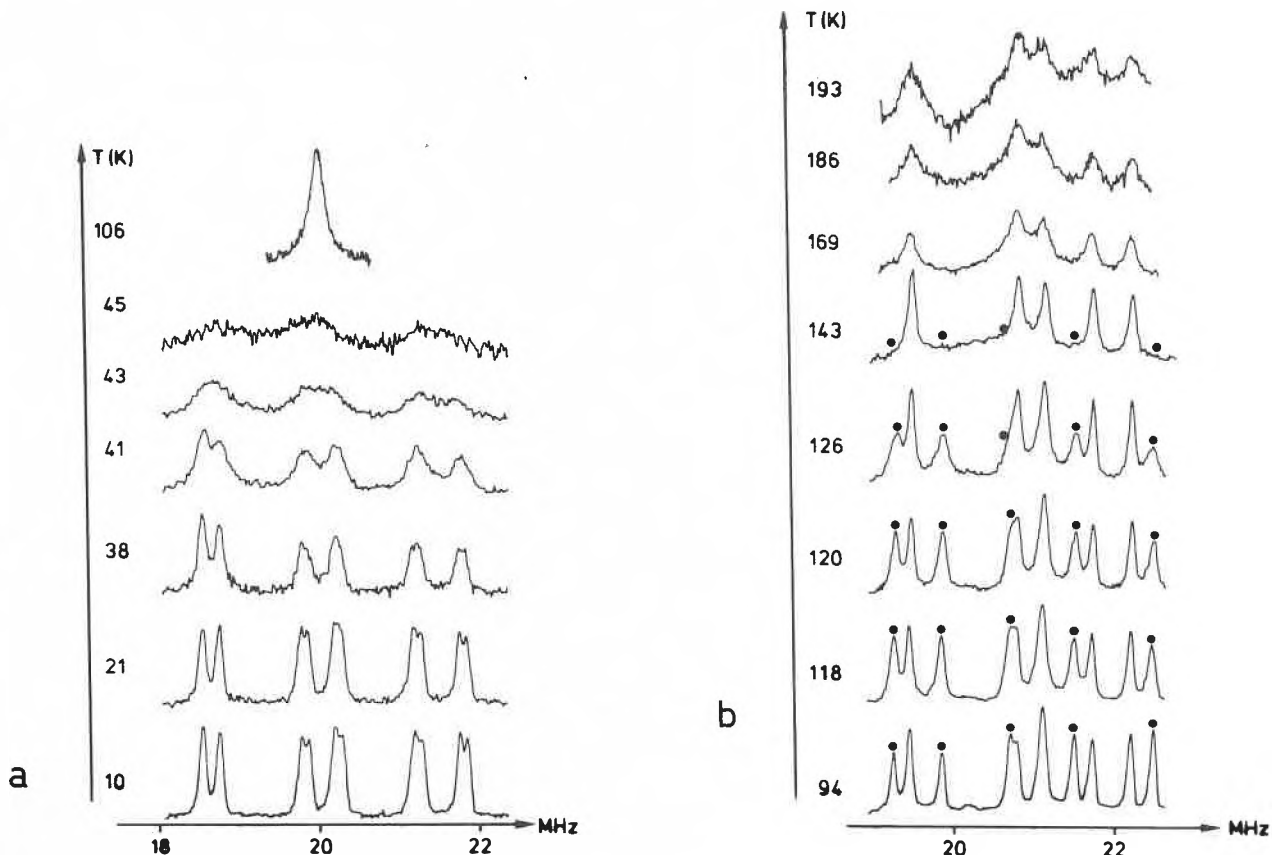


Fig. 17. Einkristall-Protonen-ENDOR-Spektren von Dibenzolvanadium, $[V(bz)_2]$, in (2,2)Paracyclophan (a) und in Ruthenocen (b) als Funktion der Temperatur ($m_s = -1/2$ -Übergänge). Nach^[58].

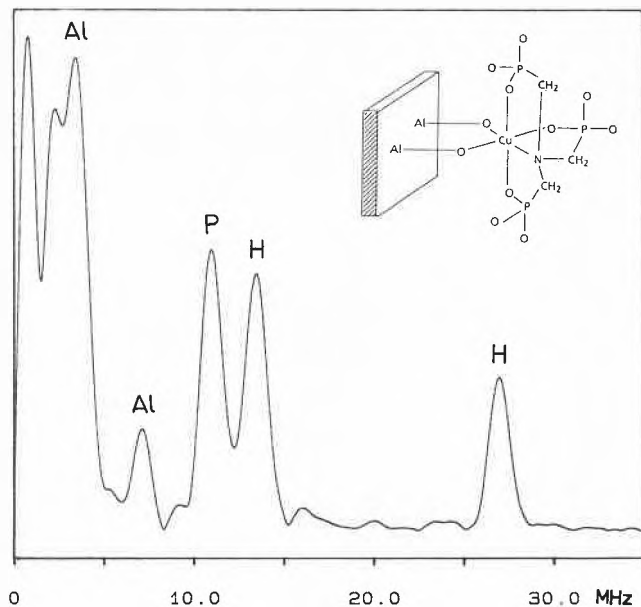


Fig. 18. Fouriertransformierte der Elektronen-Spin-Echomodulation des ternären Oberflächenkomplexes $[(\equiv\text{AlO})_2\text{Cu}(\text{NTP})]$, B_0 parallel g_{\perp} . (NTP = Nitrilotris(methylene)phosphonat) ^[65].

tierungsprozess, bei dem alle 12 Protonen der beiden Benzolringe äquivalent werden.

Einen wesentlich komplizierteren Temperaturverlauf beobachtet man in einer Ruthenocen-Matrix (Fig. 17b). Bis zu einer Temperatur von ca. 100 K bleibt das Spektrum unverändert und entspricht demjenigen von starren Benzolringen. Zwischen $T = 120$ K und $T = 140$ K verbreitert sich lediglich die eine Hälfte der Resonanzlinien. Die restlichen ENDOR-Übergänge zeigen erst eine messbare Verbreiterung für $T > 160$ K. Das Auftreten eines ausgemittelten Spektrums ist bei diesem Wirtsgitter oberhalb 200 K zu erwarten und kann aufgrund zu schneller Relaxationsraten nicht beobachtet werden. Der unerwartete experimentelle Befund zeigt, dass der dynamische Prozess der beiden Benzolringe von $[\text{V}(\text{bz})_2]$ in Ruthenocen durch zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien beschrieben werden muss. Diese Deutung der ENDOR-Daten wird durch röntgenographische Untersuchungen gestützt, die nachweisen, dass die Cyclopentadienylringe von Ruthenocen kristallographisch unabhängig sind ^[60]. Die beiden Benzolringe des substitutionell in die Ruthenocen-Matrix eingebauten Dibenzolvandiums sind somit verschiedenen Kristallfeldern ausgesetzt, wodurch ihre Beweglichkeit in unterschiedlichem Ausmass gehindert wird. ENDOR-Messungen von benachbarten Ruthenocen-Protonen bestätigen übrigens, dass auch die beiden cp-Ringe ein stark unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen.

Ähnliche, aber weniger detaillierte Resultate über solche dynamische Prozesse in Sandwichverbindungen sind auch aus ENDOR-Messungen an polykristallinen Pro-

ben ^[61] und gefrorenen Lösungen abgeleitet worden ^[58].

5.4. Grenzflächenchemie

In natürlichen Gewässern spielen die chemischen Prozesse an der Grenzfläche Festkörper-Wasser eine bedeutende Rolle bei Transportvorgängen von Wasserinhaltsstoffen sowie bei der Auflösung und Nukleierung einer festen Phase. Über das Adsorptionsverhalten von organischen Anionen und Metallionen an oxidischen Oberflächen existieren detaillierte, auf thermodynamischen Studien basierende Modellvorstellungen ^[62]. Um die Strukturen dieser Oberflächenkomplexe jedoch auf molekularer Ebene charakterisieren zu können, müssen spektroskopische Verfahren eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass die in dieser Übersicht beschriebenen modernen Methoden der ESR-Spektroskopie sowohl empfindlich als auch spezifisch genug sind, um die chemischen Bindungsverhältnisse von paramagnetischen Übergangsmetallionen auf hydratisierten Oxidoberflächen erfolgreich zu studieren ^[54, 63, 64]. So lässt sich beispielsweise mittels der Protonen-ENDOR-Spektren von Cu^{II} -Ionen auf aquatischem $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, unmittelbar in der Anwesenheit von axial oder äquatorial koordiniertem Wasser nachweisen. Charakteristisch für ternäre Oberflächenkomplexe mit Cu^{II} -Ionen sind auch die ^{14}N -Resonanzen im ENDOR-Spektrum zwischen 20 und 30 MHz, die bei Anwesenheit von organischen Liganden mit Stickstoffdonoratomen beobachtet werden.

Im Falle von Vanadyl-Ionen, die auf aquatischem $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiert wurden, findet man im ENDOR-Spektrum eine

starke isotrope Aluminium-Kopplung, die die Bildung einer inner-sphärischen Koordination von V^{VO} mit oberflächenfunktionalen Gruppen anzeigt. Allerdings wird bei diesen Oberflächenkomplexen häufig die Nachweisgrenze des ENDOR-Verfahrens erreicht. Dies gilt besonders für Kerne mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis. Auch über die Anzahl der Ligandkerne, die zu einer ENDOR-Resonanzlinie beitragen, lassen sich im allgemeinen keine Aussagen machen. Als alternative Methode bietet sich die ESE-Spektroskopie an, die bedeutend weniger unter Empfindlichkeitsproblemen leidet. Zudem ist es prinzipiell möglich, aus der Tiefe der ESE-Modulation auf die Anzahl der Ligandkerne zu schliessen. Dies erfordert allerdings eine sorgfältige Simulation der Echomodulationen, die besonders für Kerne mit Quadrupol-Wechselwirkung ($I \geq 1$) sehr aufwendig werden kann. Zur Illustration ist in Fig. 18 die Fouriertransformierte einer ESE-Modulation des ternären Oberflächenkomplexes $(\equiv\text{AlO})_2\text{Cu}(\text{NTP})$ abgebildet ^[65]. Abgesehen von zwei Protonenresonanzen bei der freien Kern-Zeeman-Frequenz $\nu(^1\text{H})$ und bei $2\nu(^1\text{H})$, wird das Spektrum dominiert durch eine Phosphorresonanz bei $2\nu(^{31}\text{P})$ und zwei intensive Aluminiumlinien bei $\nu(^{27}\text{Al})$ und $2\nu(^{27}\text{Al})$. Während die Phosphorlinie eine inner-sphärische Koordination von Nitrilotris(methylene)phosphonat (NTP) an das Kupferion eindeutig nachweist, müssen die Aluminiumresonanzen noch sorgfältig interpretiert werden, da aufgrund der hohen Spinquantenzahl von ^{27}Al ($I = 5/2$) auch für weiter entfernte Aluminium-Kerne eine tiefe Modulation im Zeitbereich und damit intensive Resonanzlinien im Spektrum zu erwarten sind.

6. Schlussbemerkung

Es steht ausser Zweifel, dass die ESR-Spektroskopie den ENDOR- und ESE-Verfahren in jüngster Zeit entscheidende Impulse zu verdanken hat. Beide Messmethoden sind imstande, das Auflösungsvermögen der ESR-Spektroskopie in einem Ausmass zu verbessern, das den erhöhten experimentellen Aufwand durchaus rechtfertigt. Zudem stellen diese modernen und in vieler Hinsicht zueinander komplementären Verfahren oft den einzigen gangbaren Weg dar, um von grösseren paramagnetischen Verbindungen brauchbares Datenmaterial über molekulare Strukturen zu gewinnen. Insbesondere das ENDOR-Verfahren hat sich in der chemischen und biophysikalischen Forschung zu einer etablierten spektroskopischen Methode entwickelt. Aber auch die ESE-Spektroskopie wird immer häufiger zum Studium der chemischen Bindungsverhältnisse im Festkörper herangezogen. So haben beispielsweise die in diesem Fortschrittsbericht vorgestellten Techniken Wesentliches zum besseren Verständnis der Photosynthese ^[66-68],

einem der wohl fundamentalsten chemischen Prozesse in der Biosphäre, beigetragen. Die detaillierte Beschreibung der Primärprozesse der Photosynthese in Pflanzen, Algen und gewissen Bakterien mit Hilfe des ganzen Arsenal an ESR-spektroskopischen Methoden ist ein Paradebeispiel für erfolgreiche multidisziplinäre Forschung zwischen Physikern, Chemikern und Biologen.

Während es den Anschein hat, dass die methodischen Entwicklungsmöglichkeiten der klassischen ENDOR-Spektroskopie weitgehend ausgeschöpft sind, ist die Ausarbeitung der Methodik der gepulsten Elektronenspinresonanz zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung. Ob sich diese noch junge Disziplin auf breiter Basis in der Applikation auch durchzusetzen und zu bewähren vermag, wird allerdings erst die Zukunft weisen.

Den Professoren Hans H. Günthard und Richard R. Ernst danke ich für viele anregende Diskussionen. Den Mitgliedern der Forschungsgruppe Elektronenspinresonanz am Laboratorium für Physikalische Chemie danke ich für ihre engagierte Mitarbeit. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Eingegangen am 25. März 1986 [FR 24]

- [1] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York (1972).
- [2] A. Abragam, B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
- [3] F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim (1970).
- [4] P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2275.
- [5] M. Rudin, A. Schweiger, N. Berchten, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 41 (1980) 1317.
- [6] a) I. Samuel 28, 7ff.; b) G. Feher, *Phys. Rev.* 103 (1956) 834.
- [7] L. Kevan, L. D. Kispert: *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York (1976).
- [8] M. M. Dorio, J. H. Freed (Ed.): *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1979).
- [9] A. Schweiger: «Electron Nuclear Double Resonance of Transition Metal Complexes with Organic Ligands», *Struct. Bonding (Berlin)* 51 (1982) 1.
- [10] M. Rudin, A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 46 (1982) 1027.
- [11] B. Kirste, *J. Magn. Reson.* 62 (1985) 242.
- [12] R. Böttcher, R. Kirmse, J. Stach, C. P. Keijzers, *Mol. Phys.* 55 (1985) 1411.
- [13] A. Schweiger, F. Graf, G. Rist, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* 17 (1976) 155.
- [14] R. J. Cook, D. H. Whiffen, *Proc. Phys. Soc. London* 84 (1964) 845.
- [15] K. Möbius, K. Biehl, in M. M. Dorio, J. H. Freed (Ed.): *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1979).
- [16] J. Forrer, A. Schweiger, H. H. Günthard, *J. Phys. E* 10 (1977) 470.
- [17] A. Schweiger, M. Rudin, H. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 285.
- [18] J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1806.
- [19] J. R. Niklas, J. M. Spaeth, *Phys. Status Solidi B* 101 (1980) 221.
- [20] A. Schweiger, M. Rudin, J. Forrer, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 376.
- [21] M. Rudin, A. Schweiger, H. H. Günthard, *J. Magn. Reson.* 51 (1983) 278.
- [22] A. Schweiger, M. Rudin, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 41 (1980) 63.
- [23] M. Rudin, J. Forrer, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 54 (1983) 447.
- [24] A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 42 (1981) 283.
- [25] J. Forrer, A. Schweiger, N. Berchten, H. H. Günthard, *J. Phys. E* 14 (1981) 565.
- [26] A. Schweiger, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* 70 (1982) 1.
- [27] A. Schweiger, M. Rudin, J. Forrer, H. H. Günthard, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 86.
- [28] A. Schweiger, H. H. Günthard, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 65.
- [29] J. Forrer, A. Schweiger, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 209.
- [30] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580.
- [31] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford (1986), im Druck.
- [32] L. Kevan, R. N. Schwartz (Ed.): *Time Domain Electron Spin Resonance*, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [33] W. B. Mims, «Electron Spin Echoes», in S. Geschwind (Ed.): *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, New York (1972).
- [34] J. R. Morris, M. C. Thurnauer, M. K. Bowman, *Adv. Biol. Med. Phys.* 17 (1980) 316.
- [35] K. M. Salikov, A. G. Semenov, Yu. D. Tsvetkov: *Electron Spin Echoes and Their Applications*, Nauka, Novosibirsk (1976).
- [36] T. S. Lin, *Chem. Rev.* 84 (1984) 1.
- [37] J. M. Fauth, A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. Forrer, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 66 (1986) 74.
- [38] P. A. Narayana, L. Kevan, *Magn. Reson. Rev.* 7 (1983) 239.
- [39] R. P. J. Merks, R. de Beer, *J. Magn. Reson.* 37 (1980) 305.
- [40] D. van Ormondt, K. Nederveen, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 443.
- [41] H. Barkhuijsen, R. de Beer, W. H. M. J. Bovée, D. van Ormondt, *J. Magn. Reson.* 61 (1985) 465.
- [42] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* 37 (1966) 93.
- [43] A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. M. Fauth, R. R. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1241.
- [44] W. B. Mims, *Proc. Soc. London* 283 (1965) 452.
- [45] A. Schweiger, unveröffentlicht.
- [46] F. Gerson, *Top. Curr. Chem.* 115 (1983) 57.
- [47] K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* 87 (1982) 171.
- [48] J. Stach, R. Böttcher, R. Kirmse, *Z. Chem.* 25 (1985) 1.
- [49] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [50] C. A. Hutchison, D. B. McKay, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3311.
- [51] A. Schweiger, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* 32 (1978) 35.
- [52] M. Rudin, J. M. Fauth, A. Schweiger, R. R. Ernst, L. Zoller, J. H. Ammeter, *Mol. Phys.* 49 (1983) 1257.
- [53] S. Wartewig, R. Böttcher, W. Windsch, *Chem. Phys.* 58 (1981) 211.
- [54] H. Motschi, *Proceedings: Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle/Water Interface, Wolfsberg (1986)*, im Druck.
- [55] W. B. Mims, J. Peisach, in R. G. Shulman (Ed.): *Biological Applications of Magnetic Resonance*, Academic Press, New York (1979).
- [56] M. Rudin, A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 47 (1982) 171.
- [57] C. Daul, C. W. Schlöpfer, A. von Zelewsky, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 129.
- [58] R. Wolf, A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 53 (1984) 585.
- [59] R. Wolf, A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 53 (1984) 567.
- [60] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2946.
- [61] A. Schweiger, R. Wolf, H. H. Günthard, J. H. Ammeter, E. Deiss, *Chem. Phys. Lett.* 71 (1980) 117.
- [62] P. Schindler, W. Stumm, *Proceedings: Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes of the Particle/Water Interface, Wolfsberg (1986)*, im Druck.
- [63] M. Rudin, H. Motschi, *J. Colloid Interface Sci.* 98 (1984) 385.
- [64] H. Motschi, M. Rudin, *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984) 579.
- [65] W. Möhl, A. Schweiger, J. M. Fauth, H. Motschi, unveröffentlicht.
- [66] J. Fajer, I. Fujita, A. Forman, L. K. Hanson, G. W. Craig, D. A. Goff, L. A. Kehres, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3837.
- [67] A. J. Hoff, *Biophys. Struct. Mech.* 8 (1982) 107.
- [68] W. Lubitz, F. Lenzian, H. Scheer, J. Gottstein, M. Plato, K. Möbius, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 1401.