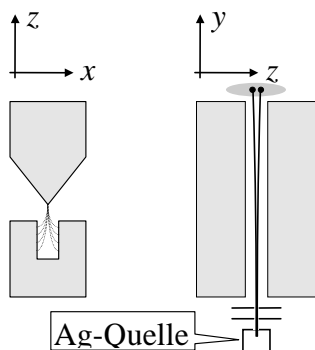


## 5 Paramagnetische Elektronenresonanz

Durch Aufspaltung des Elektronen-Grundzustandes in einem starken äußeren Magnetfeld ergeben sich Zeeman-Resonanzen im Gigahertz-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Beobachtung dieser Resonanzen ist Grundlage der EPR-Spektroskopie, deren englisches Akronym (EPR = engl. *electron paramagnetic resonance*) gleichbedeutend mit ESR (engl. *electron spin resonance*) ist. Als Jewgeni Sawoiski 1944 mit einer Kupfer(II)-chlorid-dihydrat-Probe in einem Feld von 4,76 mT bei einer Frequenz von 133 MHz erstmalig eine Elektronenspin-Resonanzabsorption beobachtete, war der Elektronen-Paramagnetismus schon lange bekannt. Otto Stern und Werner Gerlach hatten dessen Existenz bereits 1921 in ihrem berühmten Versuch nachgewiesen: Ein scharf ausgeblendeter Strahl von Silberatomen, die sich bei Raumtemperatur im Grundzustand  $^2S_{1/2}$  befinden (ein  $5s$ -Elektron, andere Schalen abgeschlossen oder leer), verläuft parallel zur Kante des keilförmigen Polschuhs eines Elektromagneten, so dass Magnetfeld und dessen Gradient parallel ( $z$ -Richtung) ausgerichtet sind. Der Atomstrahl verläuft senkrecht zu dieser Richtung. Ein homogenes Magnetfeld verursacht lediglich eine Ausrichtung mikroskopischer magnetischer Momente  $\mu$ , vgl. Kapitel 4.1. Das inhomogene Magnetfeld übt jedoch eine Kraft

$$\mathbf{F} = \mu_z \frac{dB}{dz} \quad \text{mit} \quad \mu_z = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}}{B} \quad (5.01)$$

in  $z$ -Richtung aus, die den Atomstrahl in diese Richtung ablenkt. Aus Gleichung (5.01) folgt eine maximale Ablenkung mit entgegengesetzten Vorzeichen für eine Ausrichtung der mikroskopischen magnetischen Momente in  $z$  bzw.  $-z$ -Richtung.



**Abb. 5.1** Stern-Gerlach-Versuch. Der Querschnitt des Magnets und der Strahl der Silberatome, der aus dem Gasreservoir austritt, durch Schablonen gebündelt und im inhomogenen Magnetfeld aufgespaltet wird.

Nach den Gesetzen der klassischen Physik müssten für beliebige Orientierungen von  $\mu$  (ausgenommen die senkrechte Orientierung des Dipols zum äußeren Feld) Ablenkungen in Richtung des Gradienten des Magnetfelds beobachtbar sein. Durch Anlegen des inhomogenen Magnetfelds wurde aber der Querschnitt des Atomstrahls (der durch Haftung der Silberatome auf einer gekühlten Glasplatte und anschließende chemische Entwicklung sichtbar gemacht werden konnte) nicht etwa kontinuierlich verbreitert. Zwei in  $z$ -Richtung verschobene Flecken waren anstelle des einen sichtbar. Damit ergab das Experiment zwei Aussagen: erstens den Existenzbeweis der magnetischen Momente der Elektronen (deren Zusammenhang mit dem Eigendrehimpuls der Elektronen erst 1925 durch Samuel Abraham Goudsmit und George Eugene Uhlenbeck hergestellt wurde), zweitens den Beweis zweier bevorzugter Richtungen der magnetischen Momente, der später quantenmechanisch als Richtungsquantelung der Elektronenspins im äußeren Feld gedeutet werden konnte. Der Stern-Gerlach-Versuch beeinflusste wesentlich die Entwicklung der modernen Physik. Er schuf auch Grundlagen für die Hochfrequenz-spektroskopischen Verfahren zur Untersuchung paramagnetischer Substanzen. Im Jahre 1938 entwickelte Isidor Isaak Rabi die Molekülstrahl-Resonanz, EPR und NMR folgten. Während die Grundlage der im vorangegangenen Kapitel behandelten NMR der Kern-Paramagnetismus ist, beruht die EPR auf der Erscheinung des Elektronen-Paramagnetismus.

## 5.1 Elektronen-Paramagnetismus

Ein Stoff wird als paramagnetisch bezeichnet, wenn er ohne äußeres Magnetfeld kein makroskopisches magnetisches Moment hat, sich aber im Magnetfeld ein solches Moment in Feldrichtung ergibt. Man kann sich das so vorstellen, dass die stochastisch orientierten mikroskopischen magnetischen Dipol-Momente in den Paramagnetika durch das Anlegen eines äußeren Feldes orientiert werden. Für Elektronen-Paramagnetismus ist also ein magnetisches Moment des Atoms, Ions oder Moleküls notwendig. Die Existenz eines solchen magnetischen Moments ist gleichbedeutend mit der Existenz nicht abgesättigter Elektronenschalen bzw. der Existenz ungepaarter Elektronen. Gepaarte Elektronen haben gleiche Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$ , aber entgegengesetzte Spinquantenzahlen  $s = +\frac{1}{2}$  und  $s = -\frac{1}{2}$ . Für Atome oder Moleküle mit nur abgesättigten Elektronenschalen sind alle Elektronen gepaart, d.h. die resultierenden Bahn- und Spinmomente sind null. Aber auch solche Teilchen können häufig mit EPR untersucht werden, nachdem sie z. B. durch Bestrahlung zeitweise in einen paramagnetischen Grundzustand überführt worden sind (z. B. Bildung freier Radikale oder Triplettzustände).

EPR-Untersuchungen konzentrieren sich auf die in a) und b) genannten Substanzen:

- a) Freie Radikale in Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die definitionsgemäß ein Atom, Molekül oder Ion mit einem ungepaarten Elektron darstellen, z. B.  $\text{CH}_3$ . (Die im Weiteren genannten Spezies sind aus der Definition eines freien Radikals ausgeschlossen.)
- b) Die Ionen der Übergangsmetalle, die im Periodensystem den 3d-, 4d-, 5d-, 4f- und 5f-Gruppen angehören. Bekanntlich stellen sie mehr als die Hälfte der Elemente des bekannten Periodensystems dar. Die Palette der unterschiedlich positiven bis negativen Ionen enthält bis zu 7 ungepaarte Elektronen.

In vergleichsweise geringerem Umfang werden EPR-Untersuchungen auch noch an folgenden paramagnetischen Substanzen durchgeführt:

- c) Festkörper mit Punktdefekten. Die bekannteste lokale Fehlstelle ist das zu Farbeffekten führende F-Zentrum, das durch ein Elektron in einer Anionenfehlstelle gebildet wird.
- d) Ionen mit einem nichtbindenden  $s$ -Elektron (lokalisierter  $^2S_{1/2}$ -Zustand), z. B.  $\text{Ga}^{2+}$ .
- e) Systeme mit mehr als einem ungepaarten Elektron ausgenommen die der Gruppe b). Das sind einerseits Systeme in Triplettzuständen, in denen eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen meist in einem angeregten Zustand auftritt, z. B. bestrahltes Naphtalin. Andererseits sind das Biradikale, die eine schwache Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen aufweisen und sich deshalb wie zwei schwach wechselwirkende freie Radikale verhalten.
- f) Atome mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen, z. B. atomarer Wasserstoff oder atomarer Stickstoff sowie Moleküle mit ungepaarten Elektronen, z. B. NO.
- g) Metalle und Halbleiter, die ungepaarte Elektronen im Leitungsband haben.

Man darf aber nicht erwarten, dass an den genannten Substanzen in allen Fällen EPR-Untersuchungen möglich sind. Ein wesentlicher Unterschied zwischen NMR und EPR besteht gerade darin, dass für letztere in kondensierter Materie infolge starker Kopplung des Bahnmagnetismus an die Umgebung ein starker Einfluss der Umgebung auf die Bahnbewegung und über  $L$ - $S$ -Kopplung auf die Elektronenspins stattfindet. Damit hängt das gyromagnetische Verhältnis stark von der Umgebung eines paramagnetischen Ions ab, während in der NMR die Resonanzposition vergleichsweise schwach von Wechselwirkungen beeinflusst wird.

## 5.2 Der $g$ -Faktor und die Zeeman-Aufspaltung optischer Spektren

In der EPR ist der wichtigste Parameter zur Beschreibung des Spinsystems der  $g$ -Faktor. Bevor wir ihn definieren, widmen wir uns kurz dem Bahn- und Spinmagnetismus, wobei wir von einer klassischen zu einer quantenmechanischen Betrachtung übergehen:

Das mit der Kreisfrequenz  $\omega$  auf einer Kreisbahn mit dem Radius  $r$  umlaufendes Elektron entspricht einem Strom  $I = -e\omega/2\pi$  mit  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C als Betrag der Elementarladung. Allgemein ist das magnetische Moment eines Stromes  $I$ , der die Fläche  $A$  umfließt,  $\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{A}$ . Mit  $A = r^2\pi$  ist  $\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2}e\omega r^2$ . Mit  $L = m_e r^2 \omega$  für den Drehimpuls (Elektronenmasse  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg) ergibt sich für den Bahnmagnetismus das vom Bahndrehimpuls  $L$  abhängende magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L}. \quad (5.02)$$

Für den Spinmagnetismus gehen wir von einer rotierenden Kugel (Rotationsachse geht durch Schwerpunkt) mit der Masse  $m_e$  und der Ladung  $-e$  aus. Diese Kugel teilen wir in beliebig kleine Volumensegmente auf, wobei das Verhältnis von Segmentladung durch Segmentmasse von der Segmentgröße unabhängig ist. Danach führen wir für alle Segmente gleiche Betrachtungen wie für das Elektron auf der Kreisbahn durch und summieren anschließend die Beiträge aller Segmente zum Dipolmoment. Es ergibt sich analog zu G (5.02) für den Spinmagnetismus das vom Elektronendrehimpuls (Spin)  $S$  abhängende magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{S}, \quad (5.03)$$

wobei  $S$  den Eigendrehimpuls (Spin) des Elektrons darstellt.

Analog zur NMR, siehe G (4.01) bis G (4.03), gilt wegen der Quantelung des Drehimpulses für dessen Betrag mit der Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $\ell$  bzw. der Spinquantenzahl  $s$

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \text{bzw.} \quad |\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}. \quad (5.04)$$

Die Komponenten in Richtung eines äußeren Magnetfelds in  $z$ -Richtung sind

$$L_z = \ell_z \hbar \equiv m_\ell \hbar \equiv m \hbar \quad \text{bzw.} \quad S_z = m_s \hbar \equiv s \hbar. \quad (5.05)$$

Es gibt  $2\ell+1$  Richtungsquantenzahlen (magnetische Quantenzahlen) für den Bahnmagnetismus

$$m_\ell \equiv m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (5.06)$$

und nur zwei Richtungsquantenzahlen für den Elektronenspin-Magnetismus

$$m_s \equiv s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \quad (5.07)$$

wobei der Gebrauch von  $s$  sowohl für die Elektronenspin-Quantenzahl  $+\frac{1}{2}$  als auch für deren Richtungsquantenzahlen  $\pm\frac{1}{2}$  Anlass zur Verwechslung geben kann.

Betrachten wir die  $z$ -Komponente des magnetischen Moments in G (5.02) und setzen für den Drehimpuls  $L_z$  mit  $\hbar$  den niedrigsten von null verschiedenen Wert aus G (5.06) ein, ergibt sich als elementare Einheit des magnetischen Bahnmoments in einem äußeren Magnetfeld das sogenannte Bohr-Magneton

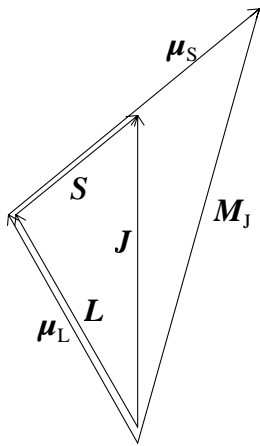
$$\mu_B = -\frac{e}{2m_e} \hbar = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Jm}^2}{\text{Vs}}. \quad (5.08)$$

Auf der Basis des Bohr-Magneton wird nun der  $g$ -Faktor für eine beliebige Richtungsquantenzahl  $m$  allgemein eingeführt:

$$|\boldsymbol{\mu}| = g\mu_B \sqrt{m(m+1)}. \quad (5.09)$$

Im Weiteren verwenden wir wieder kleine Buchstaben für die Quantenzahlen einzelner und große für die mehrerer Elektronen. Aus dem Vergleich von G (5.09) mit G (5.02) und G (5.04) folgt unmittelbar, dass für den Bahnmagnetismus  $g_L = 1$  gilt. Das wurde mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$  experimentell nachgewiesen. Für den Spinmagnetismus des freien Elektrons würden die Gleichungen (5.03), (5.04) und (5.09) einen gleichen  $g$ -Faktor ergeben, was mit experimentellen Befunden nicht übereinstimmt. Schon wenn wir in G (5.03) für den Elektronenspin  $S$  mit G (5.06) und G (5.07) die Größe  $\frac{1}{2}\hbar$  einsetzen würden, ergibt sich ein Widerspruch zu der experimentell gesicherten Erkenntnis, dass das zur Spinquantenzahl  $s = \frac{1}{2}$  gehörende magnetische Eigenmoment des Elektrons einem ganzen Bohr-Magneton entspricht, also etwa ebenso groß ist wie das zur Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell = 1$  gehörige. Offensichtlich führt die im Falle des Bahnmagnetismus erfolgreiche klassische Betrachtung zu falschen Resultaten für den Spinmagnetismus. Dieses Versagen des klassischen Modells bezeichnete man als magnetomechanische Anomalie des freien Elektrons. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde 1928 von Paul Adrien Maurice Dirac durch die relativistisch quantenmechanische Beschreibung des Elektrons wieder hergestellt. Der Wert für den  $g$ -Faktor des freien Elektrons ist  $g_S = g_e = 2,0023193043718(75)$ .

Wie am Beginn des Kapitel 4 erwähnt, beruht die magnetische Resonanz auf dem Zeeman-Resonanzeffekt, d. h. auf Übergängen zwischen Zuständen, die durch magnetische Aufspaltung eines Zustandes, gewöhnlich des Grundzustandes, entstehen. An dieser Stelle soll kurz darauf eingegangen werden, was in der optischen Spektroskopie als normaler bzw. anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet wird. Der sogenannte normale Zeeman-Effekt tritt bei Singulettzuständen auf, für die der Gesamtspin  $S = 0$  ist. Es gilt  $J = L$ , alle Zustände sind  $2L+1$ -fach aufgespalten, wobei der Abstand zwischen benachbarten Niveaus nur vom äußeren Magnetfeld abhängt. Für die Änderung der Richtungsquantenzahlen  $M$  bei einem Übergang gilt  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Daraus ergeben sich für optische Übergänge mit  $\Delta L = 1$  drei Linien, das sogenannte normale Zeeman-Triplett. Für die aus historischen Gründen als anomalen Zeeman-Effekt bezeichneten Aufspaltungen der Nicht-Singulett-Atome gilt die Russel-Saunders-Kopplung für die Addition von Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin:  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Die magnetischen Momente  $\boldsymbol{\mu}_L$  bzw.  $\boldsymbol{\mu}_S$  zeigen entsprechend G (5.02) bzw. (5.03) in Richtung von  $\mathbf{L}$  bzw.  $\mathbf{S}$ . Wegen der unterschiedlichen Werte von  $g_L$  und  $g_e$  zeigt  $\boldsymbol{\mu}_J$  nun jedoch nicht in die Richtung von  $\mathbf{J}$ , siehe Abb. 5.2.



**Abb. 5.2** Vektorzusammensetzung beim anomalen Zeeman-Effekt. Wegen der  $L$ - $S$ -Kopplung gilt  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Die magnetischen Momente  $\mu_L$  und  $\mu_S$  sind parallel zu ihren jeweiligen Drehmomenten und addieren sich zu  $\mathbf{M}_J$ , das nicht parallel zu  $\mathbf{J}$  ist. Die in den Gleichungen (5.10) bis (5.13) betrachtete Größe  $|\mu_J|$  ist jedoch nicht der Betrag von  $\mathbf{M}_J$  sondern dessen Projektion auf die  $\mathbf{J}$ -Achse.

Für die Beträge der magnetischen Momente folgt aus G (5.09)

$$|\mu_L| = g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)}, \quad |\mu_S| = g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad |\mu_J| = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (5.10)$$

Der resultierende Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ist zeitlich konstant.  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  präzedieren um  $\mathbf{J}$ , so dass von ihren magnetischen Momenten nur ihre zu  $\mathbf{J}$  parallelen Komponenten wirksam werden. Daraus folgt

$$|\mu_J| = g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)} \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)} \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}). \quad (5.11)$$

Mit Hilfe des Kosinussatzes ergibt sich für die Winkel zwischen  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  bzw.  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{J}$

$$\cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) = \frac{|\mathbf{L}|^2 + |\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{S}|^2}{2|\mathbf{L}||\mathbf{J}|} \quad \text{bzw.} \quad \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) = \frac{|\mathbf{S}|^2 + |\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{L}|^2}{2|\mathbf{S}||\mathbf{J}|}. \quad (5.12)$$

Mit  $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}$ , vgl. G (5.04) und den entsprechenden Gleichungen für  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{J}$  wird

$$|\mu_J| = \mu_B \frac{J(J+1)(g_e + g_L) + \{S(S+1) - L(L+1)\}(g_e - g_L)}{2\sqrt{J(J+1)}}. \quad (5.13)$$

Verbindet man G (5.11) mit der unteren Zeile in G (5.10) und setzt weiterhin  $2g_L = g_e = 2$ , erhält man den Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (5.14)$$

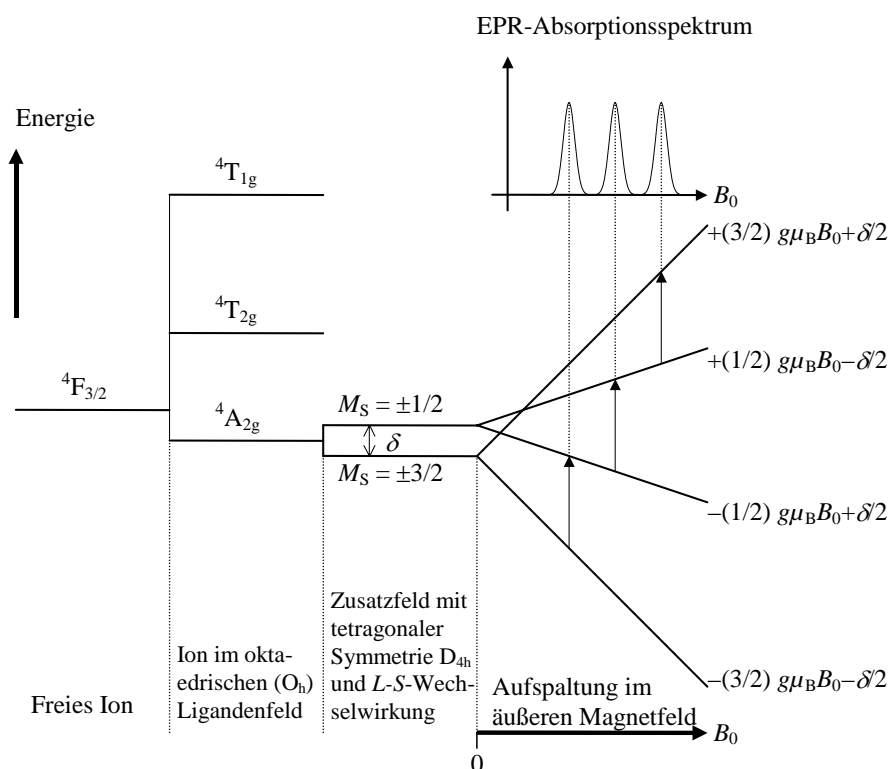
der nach Alfred Landé benannt worden ist. Er hatte den Faktor nach der Bohr-Sommerfeld-Quantenmechanik mit den Quantenzahlen  $J^2$  anstelle  $J(J+1)$  usw. abgeleitet.  $g_J$  ist der  $g$ -Faktor für den anomalen Zeeman-Effekt. Wenn starke Magnetfelder die  $L$ - $S$ -Kopplung stören, präzedieren  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  direkt um das äußere Magnetfeld. Infolge dieses nach Friedrich Paschen und Ernst Back benannten Effekts werden bei optischen Übergängen wieder die einfachen Aufspaltungen wie für den normalen Zeeman-Effekt beobachtet.

Damit kommen wir wieder zurück zur EPR. Für den reinen Spinmagnetismus sollte  $g_S = g_e = 2,0023$  sein, was bei freien Radikalen auch mit einer Abweichung von weniger als 10 % beobachtet wird. Bei Übergangsmetallionen hat  $g$ -Faktor jedoch in einigen Fällen sogar negative Werte und erreicht andererseits Werte bis  $g \approx 4$ . Im Kapitel 5.4 werden wir im Zusammenhang mit dem effektiven Hamilton-Operator darauf zurückkommen.

### 5.3 Die Energieaufspaltung des Grundzustandes

Wir betrachten nun ein spezielles Beispiel, das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion, bei dem die Schalen 1s, 2s, 2p, 3s und 3p voll belegt sind, in der Schale 3d aber nur 3 Elektronen sind (5 im neutralen Atom) und 4s die niedrigste leere Schale ist (1 Elektron im neutralen Atom). Abb. 5.3 gibt eine schematische Darstellung der Aufspaltung des Grundniveaus, bei der der Einfachheit halber zwei physikalische Sachverhalte nicht berücksichtigt werden: Die Aufspaltung im elektrischen Feld benachbarter Ionen (Liganden) ist um Größenordnungen stärker als die im  $B_0$ -Feld, und bei der Kreuzung der Niveaus mit zunehmendem  $B_0$ -Feld ist die Niveau-Abstoßung nicht berücksichtigt.

Für den Grundzustand des wechselwirkungsfreien Ions gilt nach der Hund-Regel  $L = 3$ ,  $S = 3/2$  und  $J = 3/2$ . Das Termsymbol ist  $^4F_{3/2}$ . Der Bahndrehimpuls ist 7-fach, der Spin vierfach entartet, das heißt: bei den 7 Einstellmöglichkeiten von  $L$  und den 4 Einstellmöglichkeiten von  $S$  ergibt sich die gleiche Energie. Treten die d-Elektronen mit einem elektrischen Feld der Ionen in der Nachbarschaft (bzw. mit dem Kristallfeld) in Wechselwirkung, wird der Grundzustand  $^4F_{3/2}$  aufgespalten. Die Orbitale der d-Elektronen werden den Symmetriotypen (irreduziblen Darstellungen, siehe Kapitel 3) von Punktgruppen zugeordnet, die die Symmetrie des Ligandenfelds beschreiben. Für eine oktaedrische Symmetrie ist das die kubische Punktgruppe  $O_h$ , wobei die d-Elektronen die Orbitale  $A_{2g}$ ,  $T_{2g}$  und  $T_{1g}$  besetzen können, die im Vergleich zum freien Ion eine Erniedrigung oder Erhöhung der Energie bewirken.

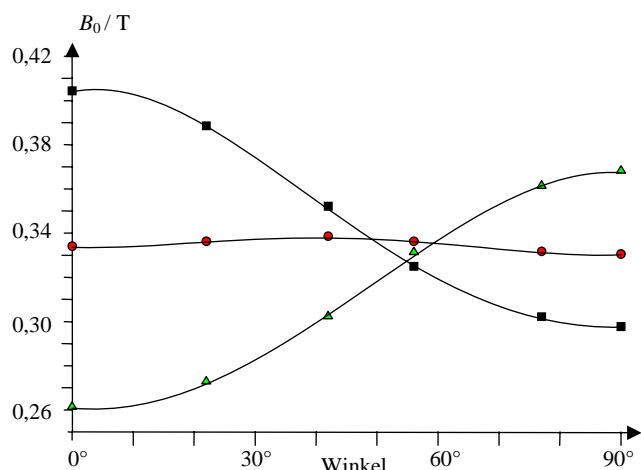


**Abb. 5.3**  
Aufspaltung des  $\text{Cr}^{3+}$ -Grundzustands des Ions auf einer Kationenfehlstelle, z. B. in  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Für das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion in einem Ligandenfeld mit oktaedrischer Symmetrie hat das niedrigste Niveau  $A_{2g}$  keine Bahnentartung mehr, es gilt  $M_L = 0$ . Deshalb ist  $J = S$  und  $g = 2,0023$  zu erwarten. (Für  $\text{Cr}^{3+}$  auf Aluminiumfehlstellen im  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Einkristall wurde  $g = 1,977$  experimentell bestimmt.) Liegt jedoch zusätzlich ein schwaches Feld mit niedriger, z.B. axialer Symmetrie an, führt dieser Einfluss zusammen mit einer bezüglich der Elektronenspins quadratischen Wechselwirkung zu einer weiteren Aufspaltung der  $^4A_{2g}$ -Niveaus

(<sup>4</sup> bezeichnet die Spinartung,  $A_{2g}$  die irreduzible Darstellung). Diese sogenannte Nullfeldaufspaltung erzeugt zwei zweifach entartete Zustände mit  $M_J = \pm 1/2$  und  $M_J = \pm 3/2$  und der Energiedifferenz  $\delta$ . Die Spinartung wird beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aufgehoben, und es ergibt sich eine Energieaufspaltung  $\Delta E = M_S g_S \mu_B B_z$ . Ohne Nullfeldaufspaltung wäre die Energiedifferenz für jeweils zwei Elektronenübergänge mit  $\Delta M_S = \pm 1$  gleich, d.h. es ergäbe sich unter Beachtung der Auswahlregel  $\Delta M_S = \pm 1$  nur eine Linie im Spektrum. Für  $\delta \neq 0$  ergibt sich jedoch die sogenannte Feinstruktur der EPR-Spektren (siehe Einfügung oben rechts in Abb. 3.5). Sie kann für  $S > 1/2$  beobachtet werden, falls die Ligandenfeldsymmetrie von einer rein kubischen Symmetrie (primitiv kubisch, tetraedrisch oder oktaedrisch) abweicht, und  $\delta < g_S \mu_B B_z$  gilt, d. h. die Energie der Nullfeldaufspaltung kleiner als die Zeeman-Energie ist.

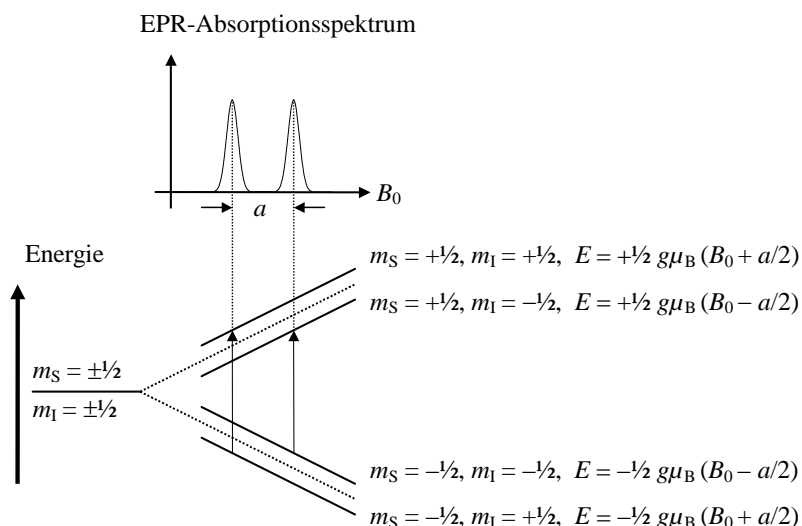
In diesem Fall ist die Nullfeldaufspaltung anisotrop: Die Resonanzposition hängt von der Orientierung des Ligandenfeld im äußeren Magnetfeld ab. Das verursacht in nichtkristallinen festen Substanzen, in denen bei hinreichend vielen Teilchen in einer Probe alle Orientierungen eines Hauptachsensystems mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, ein sogenanntes Pulvermuster (engl. *powder pattern*), das die Resonanzlinie verbreitert. In Einkristallen sind die Spektren orientierungsabhängig. In Abb. 5.4 ist eine solche Winkelabhängigkeit dargestellt (Die Daten sind aus G. Emch, R. Lacroix, *Helv. Phys. Acta* 33 (1960) 745 entnommen). Zur Aufnahme des Spektrums ist die Probe so angebracht, dass sie um eine Achse (möglichst um eine der Hauptachsen des Kristallsystems) drehbar ist.



**Abb. 5.4** Winkelabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung der EPR des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions auf einer Kationenfehlstelle im  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Einkristall nach Emch und Lacroix.

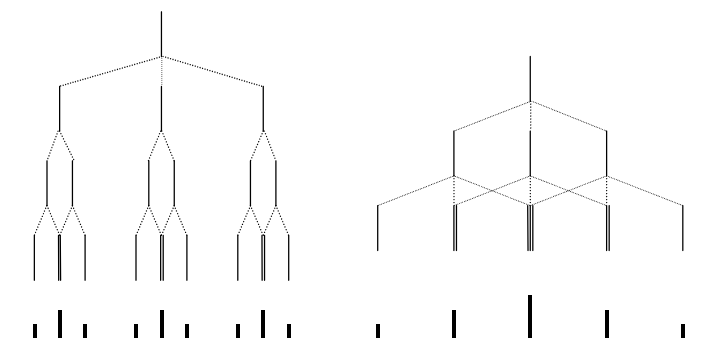
Die wichtigste Aufspaltung der EPR-Spektren ist jedoch ihre Hyperfeinstruktur (HFS, engl. *hyperfine structure*). Der wesentliche isotrope Anteil dieser Wechselwirkung wird durch die sogenannte Fermi-Kontakt-Wechselwirkung der Ladungsdichte von s-Orbitalen am Kernort mit dem Kernspin verursacht, die von Enrico Fermi in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet worden ist. (p- und d-Orbitale haben keine Ladungsdichte am Ort des Kerns, vgl. Kap. 3.1.1) Die Benennung als Hyperfeinwechselwirkung erfolgte in Analogie zu den Aufspaltungen infolge Elektron-Kern-Wechselwirkung bei Atomspektren. Eine nur in Festkörperspektren beobachtbare anisotrope Hyperfeinstruktur ergibt sich analog zur dipolaren Aufspaltung in der NMR, vgl. G (4.37), durch Wechselwirkung des Kernspins mit einem nicht-sphärischen Elektronen-Orbital z. B. eines p-Elektrons. Man kann die Hyperfein-aufspaltung durch ein lokales Feld erklären, das der Kernspin am Ort des Elektrons erzeugt. Die EPR-Linie wird für  $I = 1/2$  mit  $m_I = \pm 1/2$  zu einem Dublett aufgespalten:

$$B_{\text{Lokal}} = B_0 + a m_I. \quad (5.15)$$



**Abb. 5.5** Die Hyperfein-Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin  $S = 1/2$  und einem Kernspin  $I = 1/2$ . Die gestrichelte Linie bezeichnet die Aufspaltung des Elektronenspin-Energieniveaus im äußeren Magnetfeld ohne Hyperfein-Wechselwirkung.

Die Hyperfein-Kopplungskonstante  $a$  hat hier die Dimension Tesla. Sie wird aber auch in Frequenzen angegeben. Die Elektron-Kern-Wechselwirkung der s-Orbitale ergibt isotrope Kopplungskonstanten. Die p-Orbitale in Festkörpern ergeben anisotrope Kopplungskonstanten, die durch einen Tensor  $T$  beschrieben werden. Für an den genannten Kernen lokalisierte Elektronenorbitale sind Kopplungskonstanten in folgender Größenordnung zu erwarten:  $^1\text{H} \leftrightarrow 1s$ : 50 mT,  $^2\text{H} \leftrightarrow 1s$ : 8 mT,  $^{14}\text{N} \leftrightarrow 2s$ : 55 mT,  $^{14}\text{N} \leftrightarrow 2p$ : 5 mT,  $^{19}\text{F} \leftrightarrow 2s$ : 1720 mT,  $^{19}\text{F} \leftrightarrow 2p$ : 108 mT.



**Abb. 5.6** Hyperfein-Aufspaltung (oben) und Intensitätsverteilung (unten) von zwei Radikalen. Links: Radikal bestehend aus einem Kern mit  $I = 1$  (z. B.  $^{14}\text{N}$ ) und zwei äquivalenten Kernen mit  $I = 1/2$  (z. B.  $^1\text{H}$ ). Rechts: Radikal bestehend aus zwei äquivalenten Kernen mit  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$  oder  $^2\text{H}$ ).

Für Kernspin  $I > 1/2$  und mehrere wechselwirkende Kerne ergeben sich vielfältigere Aufspaltungen, siehe Abb. 5.6. Die Aufspaltung mit  $n$  äquivalenten wechselwirkenden Spin- $1/2$ -Kernen erzeugt  $2n + 1$  äquidistante Linien, deren Intensitätsverhältnisse dem Pascal-Dreieck aus Abb. 4.13 entsprechen. Für das Benzen-Radikal-Anion  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  hat das ungepaarte Elektron eine gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an allen 6 Kohlenstoffkernen ( $^{12}\text{C}$  hat keinen Kernspin), die sich in Nachbarschaft von jeweils einem Spin- $1/2$ -Wasserstoffkern befinden. Dementsprechend ist das EPR-Signal ein Sextett mit der Intensitätsverteilung 1:6:15:20:15:6:1, vergleiche Abb. 4.13. Die experimentell gemessene Kopplungskonstante ist 0,375 mT. Ein Hinweis darauf, dass die Kopplungskonstante der Dichte des ungepaarten Elektrons am Ort des Atoms mit dem wechselwirkenden Kernspin entspricht, ergibt sich aus folgendem Sachverhalt: Multiplizieren wir die gemessenen 0.375 mT mit der Zahl 6 der Kerne, auf die sich das ungepaarte Elektron im Benzen-Radikal-Anion verteilt, ergeben sich 2,25 mT. Das stimmt gut überein mit dem Wert von 2,3 mT, der sich für das einfachste  $\pi$ -Radikal  $\text{CH}_3$  ergibt, an dem die Spindichte des ungepaarten  $\pi$ -Elektrons sich vollständig am einzigen Kohlenstoffatom befindet.



Wir müssen hier noch eine Erklärung dafür anfügen, weshalb aromatische Radikale in Flüssigkeiten eine Hyperfein-Aufspaltung zeigen. Dipolare Wechselwirkungen mitteln sich in der Flüssigkeit aus, und  $\pi$ -Elektronen haben keine Ladungsdichte am Kernort. Die Hyperfein-Aufspaltung in aromatischen Radikalen lässt sich jedoch durch einen Polarisationsmechanismus ähnlich wie bei der  $J$ -Kopplung in der NMR erklären, siehe Kapitel 4.5: Die Rolle der durch Pauli-Regel antiparallel eingestellten Elektronen übernehmen zwei  $\sigma$ -Elektronen. Eins davon wechselwirkt mit dem  $^1\text{H}$ -Kernspin, das andere mit dem ungepaarten  $\pi$ -Elektron am Kohlenstoffatom.

Von einer Superhyperfeinaufspaltung der EPR-Spektren spricht man dann, wenn der Elektronenspin mit dem Kernspin eines Nachbaratoms wechselwirkt.

#### 5.4 Spin-Hamilton-Operator

Für den Spin-Hamilton-Operator müssen einige grundlegende physikalische Begriffe eingeführt werden. Die nach Erwin Schrödinger benannte von ihm 1926 vorgeschlagene zeitunabhängige Gleichung zur Bestimmung der Wellenfunktion  $\psi$  eines Systems ist

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (5.16)$$

Während auf der rechten Seite der Gleichung die Energie als numerischer Faktor aufgefasst werden kann, (der beobachtbare Eigenwerte des quantenmechanischen Systems darstellt,) steht auf der linken Seite ein Operator. Der Operator enthält eine Vorschrift, welche mathematischen Operationen auf die Wellenfunktion auszuführen sind. Zum Beispiel für ein wechselwirkungsfreies Teilchen der Masse  $m$ , das sich in  $x$ -Richtung in einem Potential  $V$  bewegt, beinhaltet die Vorschrift eine zweifache Differentiation der Wellenfunktion  $\psi$ :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V. \quad (5.17)$$

Der für die Quantenmechanik grundlegende Operator  $\mathcal{H}$  ist nach William Rowan Hamilton benannt worden, der die klassische Mechanik in der Form dargestellt hatte, die etwa hundert Jahre später als Grundlage der Quantenmechanik diente. Wir stellen den Hamilton-Operator (engl. *Hamiltonian operator* bzw. *hamiltonian*) wie auch andere Operatoren der Einfachheit halber ohne das empfohlene Dach dar. Der Operator hat Matrixform, soweit er sich auf Spin-Variable bezieht.

Es ist sehr unbequem, ein System mit vielen Freiheitsgraden durch einen vollständigen Hamilton-Operator zu beschreiben, dessen Eigenwerte die Lage aller möglichen Energieniveaus bestimmen. Schon für ein einfaches Atom mit dem Kern im Grundzustand gehen alle Beiträge von der kinetischen Energie der Elektronen über Orbitalenergie, Energie der Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung bis zur Kern-Zeeman-Energie und den NMR-Wechselwirkungen ein.

Die Größenordnung einiger Differenzen zwischen entsprechenden Eigenwerten ist für die	
Orbitalenergie	$> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,
Energieaufspaltung im Ligandenfeld	$10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,
Spin-Bahn-Kopplung für die Atome B:10, C:28, F:271, Cl:440 und Br: 1842	$\text{cm}^{-1}$ ,
Elektronen-Zeeman-Übergänge im X bzw. Q-Band-Spektrometer	$0,3 \text{ bzw. } 1 \text{ cm}^{-1}$ ,
Spin-Spin-Kopplung (Nullfeldaufspaltung) für Triplett-Grundzustand-Molek.	$\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ,
Elektronenspin-Kernspin-Kopplung (HFS)	$< 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,
Zeeman-Übergänge von $^1\text{H}$ -Kernspins im Feld $B_0 = 0,7 \text{ T}$	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Die Angabe von Energien in  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 1.3) ist in der EPR häufig anzutreffen, obwohl die Spektrenabzisse gewöhnlich in der Einheit Tesla oder mit der relativen Einheit des  $g$ -Faktors bezeichnet ist. Der Vergleich obiger Energien zeigt, dass die Aufstellung eines Gesamt-Hamilton-Operators die Lösung des für die EPR interessierenden Eigenwertproblems nur unnötig belasten würde. A. Abragam und M.H.L. Pryce, Proc. Royal Soc. A205 (1951) 135, haben einen Spin-Hamilton-Operator abgeleitet, der nur noch die Spin-Variablen berücksichtigt. Er ist so konstruiert worden, dass seine Eigenwerte mit dem tiefsten Niveau des vollständigen Operators übereinstimmen. Für ein kartesisches Hauptachsensystem  $x, y, z$  des paramagnetischen Zentrums und eine axiale Kristall-Symmetrie der Spezies (Symmetrieachse  $z$  ist Hauptachsenrichtung für  $g$ -,  $D$ - und  $T$ -Tensor) ergibt sich als Spin-Hamilton-Operator mit der Planck-Konstante  $h$

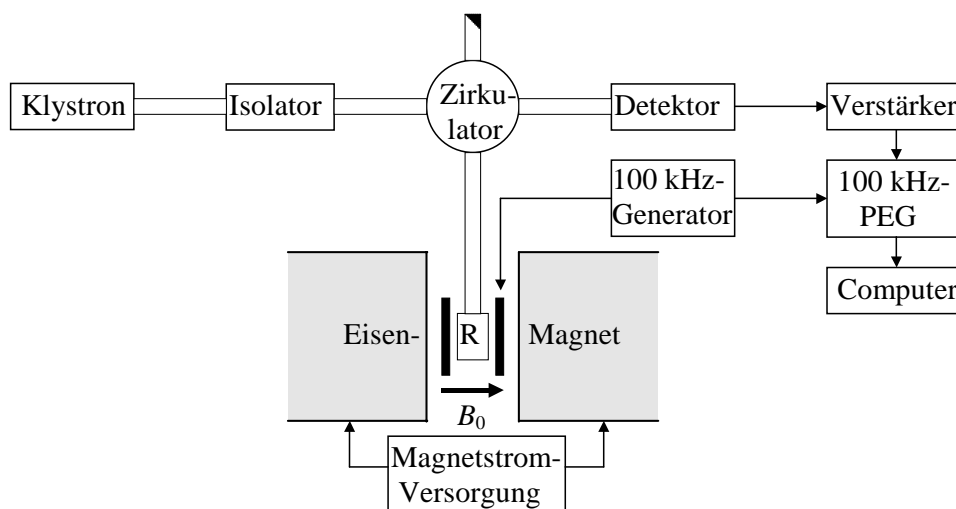
$$\mathcal{H} = g_{||} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D [S_z^2 - (1/3) S(S+1)] + h T_{||} I_z S_z + h T_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y). \quad (5.18)$$

Da wir in G (5.18) das kartesische Koordinatensystem mit der Kristallprobe verbunden haben, ist über die Richtung des äußeren Magnetfeldes  $\mathbf{B}$  und des dazu senkrecht eingestrahlten Hochfrequenzfeldes keine Vereinbarung getroffen. Die Richtung von  $\mathbf{B}$  ist durch Drehung der Probe beliebig einstellbar. In G (5.18) kann ein effektiver Elektronenspin-Operator  $S$  wirksam sein, der kleiner ist, als durch die Multiplizität des Grundzustandes ausgewiesen wird. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite von G (5.18) enthalten neben dem skalaren Wert  $g_e = 2,0023$  noch anisotrope Einflüsse höherer Zustände durch die Spin-Bahn-Kopplung, die sich parallel ( $g_{||}$ ) und senkrecht ( $g_{\perp}$ ) zur  $z$ -Achse unterschiedlich auswirken.  $D$  bezeichnet den Feinstrukturterm, der zur Nullfeldaufspaltung führt. Der Tensor der Hyperfeinkopplungskonstante  $T$  kann ebenfalls für die Elektron-Kern-Wechselwirkung parallel und senkrecht zur Symmetrieachse unterschiedliche Werte annehmen. Die zum Spin-Hamilton-Operator gehörigen Quadrupol- und Kern-Zeeman-Terme sind in G (5.18) der Einfachheit halber weggelassen worden.

Betrachtet man nur Radikale in flüssigen Proben, dann mitteln sich anisotrope Anteile aus. Man hat es nur mit skalaren Größen für  $g$  und  $T$  zu tun, der Feinstrukturterm verschwindet insgesamt, da  $D$  durch einen spurlosen Tensor beschrieben wird. Es gilt  $S = 1/2$ , und der isotrope  $g$ -Faktor weicht kaum mehr als 5% vom Wert  $g = 2$  ab.

## 5.5 Experimenteller Nachweis der EPR

Während das erste EPR-Experiment bei 133 MHz durchgeführt wurde, liegt der gegenwärtig genutzte Frequenzbereich zwischen 1 und 100 GHz. Die gebräuchlichste EPR-Frequenz liegt bei 9,5 GHz im X-Band. Darunter wird für spezielle Anwendungen im S-Band (1,5-4 GHz) und C-Band (4-6 GHz) experimentiert. An das X-Band (6-11 GHz) schließen sich K-Band (11-36 GHz) und Q-Band (36-46 GHz) an, in denen ebenfalls EPR-Spektrometer betrieben werden. Die sogenannte Hochfeld-EPR arbeitet im W-Band (55-100 GHz) bei ca. 95 GHz und einem Magnetfeld von ca. 3,4 T und bemüht sich, mit den zur Verfügung stehenden supraleitenden Magneten bei ca. 15 T in den Sub-Millimeter-Bereich vorzudringen. Der Übergang zu höheren Frequenzen verbessert wie bei der NMR die spektrale Auflösung.



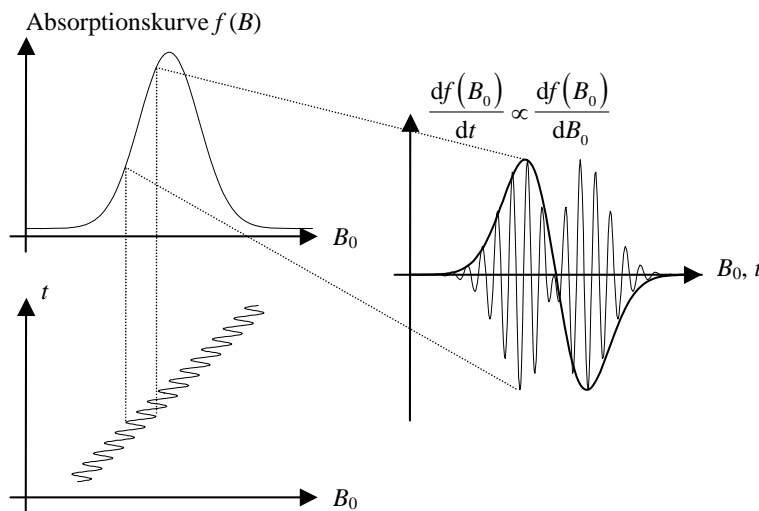
**Abb. 5.7** Prinzipieller Aufbau eines X-Band-EPR-Spektrometers mit 100 kHz Feldmodulation und phasensensibler Gleichrichtung (PEG). Zwischen Klystron, Resonator (R) und Detektor wird die Mikrowellenfrequenz von ca. 10 GHz über rechteckige Hohlleiter (Querschnitt 12,7×25,4 mm) übertragen. Zwischen dem Resonator und den beiden Polschuhen des Magnets befinden sich Modulationsspulen, die dem Feld des Elektromagneten am Ort der Probe ein mit 100 kHz oszillierendes Magnetfeld überlagern.

In den EPR-Labors befanden sich bis 2000 noch mehr cw (engl. *continuous wave*)-Spektrometer als Impuls-Spektrometer, der Anteil letzterer nimmt weiter zu. Erstere arbeiten mit einer konstanten kontinuierlich eingestrahlten Mikrowellen-Frequenz eines Klystrons und einem zeitlich veränderlichen äußeren Magnetfeld eines Elektromagneten, siehe Abb. 4.3. Für die Untersuchung freier Radikale ( $g \approx 2$ ) bei 9,5 GHz im X-Band ist eine magnetische Induktion von etwa 0,34 T erforderlich. Zur Beobachtung eines größeren Bereichs des  $g$ -Faktors sind die Magnete mit Eisenkern für einen entsprechend größeren Feldstärkebereich ausgelegt. Das Spektrometer besteht aus einem Frequenz- und Leistungs-stabilisierten Klystron-Sender, dem zur Entkopplung des Senders der sogenannte Isolator folgt. Das anschließende Dämpfungsglied ist in Abb. 5.7 nicht gezeigt. Der Zirkulator leitet die Sendeleistung zur Probe, die von dort reflektierte Leistung zum Detektor und die vom Detektor reflektierte Leistung in den vierten als Absorber dienenden Arm. Der Resonator befindet sich im homogenen Teil des Magnetfeldes, enthält die Probe und ist mit Vorrichtungen zur Temperierung der Probe und evtl zur Drehung einer Einkristallprobe versehen. Der Detektor ist eine Mikrowellendiode, die nur die Mikrowellenfrequenz gleichrichtet und das der Mikrowelle aufgeprägte Modulationssignal (100 kHz) übrig lässt.

Die cw-EPR verwendet (wie die gegenwärtig kaum noch angewendete Breitlinien-cw-NMR) das Verfahren der differentiellen Abtastung. Die Magnetstromversorgungen enthalten eine Vorrichtung zum Überstreichen (engl. *sweep*) eines gewissen Feldbereichs, so dass sich ein linear zeitveränderliches äußeres Magnetfeld  $B_0 = B_{\text{Anfang}} + \text{const.} \cdot t$  ergibt. Dem äußeren Magnetfeld wird durch ein zwischen Polschuhen und Resonator befindliches Spulenpaar ein zusätzliches Magnetfeld mit einer Frequenz von z. B. 100 kHz überlagert. Dessen Amplitude  $B_{\text{Modulation}}$  sollte für eine gute Nachweisempfindlichkeit möglichst groß, aber kleiner als die Linienbreite des EPR-Signals gewählt werden, um Signalverfälschungen zu vermeiden. Auch die Modulationsfrequenz sollte kleiner als die Linienbreite sein, da sie Seitenbänder im Abstand der Modulationsfrequenz verursacht.

Damit ergibt sich insgesamt als Zeitabhängigkeit des äußeren Magnetfeldes

$$B_0 = B_{\text{Anfang}} + \text{const.} \cdot t + B_{\text{Modulation}} \cdot \sin(2\pi \nu_{\text{Modulation}} \cdot t). \quad (5.19)$$



**Abb. 5.8** Differentielle Abtastung und phasenempfindliche Gleichrichtung.

Abbildung 5.8 zeigt, wie eine Gauß-Linie ( $f(B) = \exp\{-(B - \alpha)/\beta\}$ ) differentiell abgetastet wird. Links unten in Abb. 5.8 ist die Zeitabhängigkeit des Magnetfeldes nach G (5.19) dargestellt. Das Feld  $B_0$  tastet das Absorptionssignal wie eine Kennlinie ab. Die gestrichelten Linien weisen auf den Ablauf im Zeitbereich einer halben Modulationsperiode hin. Je stärker der Anstieg (erste Ableitung) des Absorptionssignals ist, um so größer wird der Energieunterschied zwischen zwei Spitzen des Modulationsfeldes. Im Maximum der Absorptionskurve ist dieser Unterschied jedoch null. Beim Durchgang durch das Maximum springt die Phase des im rechten Teil der Abbildung 5.8 dünn eingezeichneten mit der Frequenz  $\nu_{\text{Modulation}}$  oszillierenden Signals um  $180^\circ$ . Das oszillierende Signal liegt am Eingang des phasenempfindlichen Gleichrichters (PEG) an, während die im rechten Teil der Abbildung dick ausgezogene Linie das phasenempfindlich gleichgerichtete Signal am Ausgang des PEG darstellt.

Zur Erklärung der phasenempfindlichen Gleichrichtung verweisen wir noch einmal auf Abbildung 5.7. Das aus dem Detektor kommende 100 kHz-Signal wird schmalbandig verstärkt und in dem phasenempfindlichen Gleichrichter eingespeist. Dieser hat einen weiteren Eingang, in dem die 100 kHz-Referenzfrequenz aus dem Generator anliegt, der auch die Modulationsspulen betreibt. Es gibt auch noch einen nicht eingezeichneten Phasenschieber, der dafür sorgt, dass Signal und Referenzfrequenz die gleiche (bzw. entgegengerichtete) Phase haben. Der phasenempfindliche Gleichrichter ist ein Multiplikator mit einem nachgeschalteten Tiefpass. Der Multiplikator multipliziert die Signalfunktion mit der Referenzfunktion (reine Sinus-Welle) und bildet mit Hilfe des nachgeschalteten Tiefpasses das Integral über eine einstellbare Zeit in der Größenordnung von Sekunden.

Mathematisch ist die Operation des PEG analog zu einer Faltung von Funktionen. Von den trigonometrischen Additionstheoremen ist bekannt, dass das Produkt zweier Sinusfunktionen zwei Terme ergibt, die die Differenz und die Summe der Argumente der Funktionen enthalten. Die Summe wird vom Tiefpass unterdrückt und in die Differenz geht der Phasenunterschied wesentlich ein. Die phasenempfindliche Gleichrichtung macht dementsprechend in Abb. 5.8 rechts aus der dünn gezeichneten die dick gezeichnete Kurve. Diese Kurve entspricht genau der Ableitung der Absorptionskurve auf der linken Seite, wenn die Modulationsamplitude und die Zeitkonstante des Tiefpasses ausreichen klein waren, um eine Signalverfälschung zu vermeiden.

In allen cw-EPR-Spektren ist deshalb das differentiell abgetastete Signal anstelle der Absorptionskurve dargestellt. Das aufgezeichnete Signal entspricht also der ersten Ableitung des Absorptionssignals. (In den Abbildungen 5.3 und 5.5 sind jedoch der Einfachheit halber Absorptionskurven eingezeichnet worden.) Die Darstellung eines differentiell abgetasteten Signals lässt Strukturen des Signals besser erkennen. Sie hat leider den wesentlichen Nachteil, dass die Fläche unter dem Signal nicht proportional zur Konzentration der beobachteten Spezies ist. Der unverzichtbare Vorteil der differentiellen Abtastung des Signal liegt jedoch in einer Verbesserung der Signal-Rausch-Verhältnisses. Mit diesem Verfahren lässt sich die elektronische Bandbreite der Nachweisanordnung extrem reduzieren ( $< 1$  Hz), wodurch das Rauschen (proportional zur Wurzel aus der Bandbreite, vgl. Kap. 4.3) entsprechend verringert wird.

## 5.6 Impulsverfahren der Elektronenspinresonanz

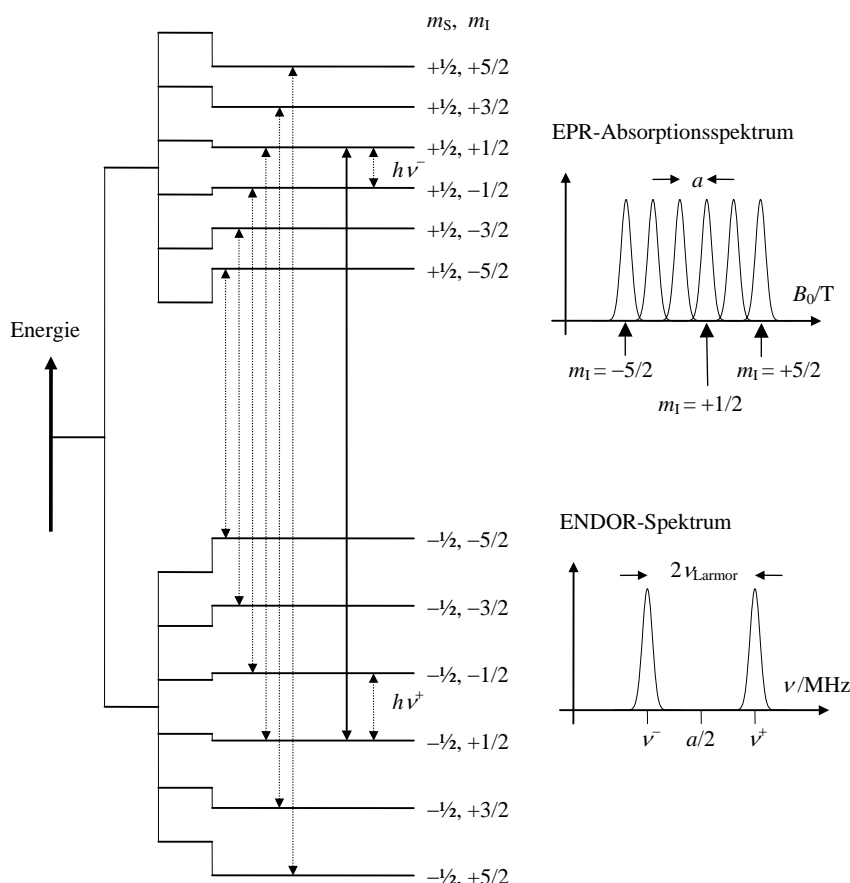
Die Impuls-Elektronenspinresonanz-Spektrometer arbeiten wie bei der NMR mit einem festen Magnetfeld. Man legt eine möglichst hohe Mikrowellenleistung in einem oder mehreren Impulsen an, um die makroskopische Magnetisierung um den Winkel  $\pi/2$  bzw.  $\pi$  zu drehen, und zeichnet die phasenempfindlich gleichgerichteten Signale als Funktion der Zeit auf. Für das Verständnis der hier nur kurz beschriebenen EPR-Impulsverfahren ist die vorherige Lektüre der Beschreibung der NMR-Impulsverfahren in Kapitel 4.6 hilfreich. Impuls-EPR-Spektrometer können aus technischen Gründen nur begrenzt zur Untersuchung sehr breiter Linien (die gewöhnlich bei Übergangsmetallionen auftreten) eingesetzt werden. Zwei Bedingungen der Hochfrequenzspektroskopie, die in der NMR für die meisten Anwendungen erfüllbar sind, bereiten in der EPR Schwierigkeiten.

Erstens muss die Mikrowellenfeldstärke so stark sein, dass der  $\pi/2$ -Impuls das gesamte zu beobachtende Spektrum anregt. Ein rechteckförmiger Impuls der Länge  $\tau$  hat eine Bandbreite von etwa  $1/\tau$ . Bei einer zu beobachtenden Spektrenbreite von 100 MHz sollte der Impuls also nicht länger als 10 ns sein. Realisierbare Breiten von  $\pi/2$ -Impulsen liegen im Bereich von 10-200 ns. Zweitens verursacht das Ausschwingen des Impulses im Resonator und die Übersteuerung der Empfängerelektronik durch den Senderimpuls eine Totzeit des Empfängers, in der kein Signal nachgewiesen werden kann. Diese Totzeit sollte kürzer als die transversale Relaxationszeit sein, die den Abfall der freien Induktion bestimmt. Eine grobe Abschätzung der transversalen Relaxationszeit aus der reziproken Linienbreite, vgl. G 4.36, zeigt, dass besonders diese Bedingung selbst für eine Spektrenbreite von nur wenigen 10 MHz bei einer Totzeit der EPR-Spektrometer von mindestens 50 ns kaum zu erfüllen ist. Die Bedingung ist aber weniger einschränkend, wenn man statt der freien Induktion (Messbeginn möglichst sofort nach dem Impuls) ein Hahn-Echo zur Zeit  $2\tau$  mittels einer Hahn-Impulsfolge  $\pi/2, \tau, \pi$  beobachtet, vgl. Kap. 4.6.

Trotz der technischen Grenzen hat sich die Impuls-Elektronenspinresonanz zahlreiche Anwendungsgebiete erschlossen. Das einfachste Verfahren, die Fourier-Transformations-Technik (FT EPR) arbeitet mit nur einem  $\pi/2$ -Impuls und Aufzeichnung der FID direkt nach dem Impuls. Diese Technik ist bei der Untersuchung von Radikalen dann von besonderem Vorteil, wenn eine mit dem Impulsexperiment synchronisierte optische Radikalerzeugung mit einem Laserimpuls erfolgt. Elektronenspin-Echos werden ähnlich wie der NMR, vgl. Kap. 4.6, in der Impuls-EPR-Spektroskopie in vielfältiger Weise eingesetzt. Der Kernmodulationseffekt im EPR-Spektrum kann untersucht werden, indem der Impulsabstand der Echo-Impulsgruppe variiert und die durch die Kern-Elektron-Wechselwirkung modulierte Intensität der Echos (Echo-Einhüllende = engl. *echo envelope*) als Funktion des Impulsabstands  $\tau$  aufgezeichnet wird. Das Verfahren wird mit ESEEM bezeichnet (*Electron Spin Echo Envelope Modulation*) und kann auch zur Untersuchung relativ breiter Linien eingesetzt werden. Die Gleichung, die die Modulation der Echoeinhüllenden beschreibt, enthält Kosinus-Terme mit Argumenten  $\omega_i \tau$ , wobei  $\omega_i$  den Kernresonanzfrequenzen sowie deren Summen und Differenzen entspricht. Der Effekt tritt nur bei Festkörpern auf, die eine anisotrope Elektron-Kern-Wechselwirkung haben. Einige mehrdimensionale Verfahren der NMR sind auf die EPR übertragen worden. Entsprechende Experimente basieren auf mindestens zwei unabhängigen variablen Zeiten, im einfachsten Fall der variablen Zeit  $\tau_1$  zwischen zwei Impulsen und der zur Abtastung des Signals variablen Zeit  $\tau_2$  nach dem zweiten Impuls. Spektren werden nacheinander mit zunehmendem Impulsabstand aufgenommen. Die erste Fourier-Transformation erfolgt bezüglich der Abtastzeit  $\tau_2$  und ergibt die  $\omega_2$ -Darstellung, die Zweite erfolgt bezüglich der Impulsabstände  $\tau_1$  und ergibt die  $\omega_1$ -Darstellung. Wie in der Kernresonanz ist die Messung von Relaxationszeiten mit cw-Verfahren kaum, mit Impulsverfahren aber sehr gut möglich.

## 5.7 ENDOR

Die *Electron Nuclear DOuble Resonance* weist Kernspin-Übergänge über das Elektronenspin-Signal nach. Das ENDOR-Spektrum ergibt im Vergleich zum üblichen EPR-Spektrum bei stark verringerter Nachweisempfindlichkeit eine wesentlich höhere Auflösung. Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der für die Kernspinübergänge gültigen Auswahlregeln die Zahl der Signale nur noch additiv mit der Zahl der Kerne zunimmt, während im üblichen EPR-Spektrum die Zahl der Signale gewöhnlich quadratisch mit dieser Zahl wächst, vgl. Abb. 5.6. Deshalb ist die ENDOR-Technik ein wichtiges Teilgebiet der EPR-Spektroskopie geworden.



**Abb. 5.9** Energieniveaus, EPR-Spektrum und ENDOR-Spektrum für Hyperfein-Wechselwirkung (oder Superhyperfeinwechselwirkung) zwischen einem Elektronenspin  $S = 1/2$  und einem Kernspin  $I = 5/2$ .

Abbildung 5.9 erläutert den ENDOR-Nachweis in der cw-EPR. Die Übergänge zwischen magnetischen Richtungsquantenzahlen des Elektronenspins gehorchen der Auswahlregel  $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ , die Übergänge zwischen den Kernspins der Regel  $\Delta m_I = \pm 1$ ,  $\Delta m_S = 0$ . Der Elektronengrundzustand spaltet sich im äußeren Magnetfeld  $B_0$  entsprechend  $m_S = \pm 1/2$  in zwei Linien auf, wobei  $g$  den Elektronen- $g$ -Faktor und  $\mu_B$  das Bohr-Magneton bezeichnen. Eine Aufspaltung jeder dieser beiden Linien in sechs Linien ergibt sich mit der Hyperfeinwechselwirkungskonstanten  $a$  proportional zu  $m_I$ . Eine zusätzliche Verschiebung der Energieniveaus resultiert aus der Kern-Zeeman-Energie  $m_I \gamma \hbar B_0$ , wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Kerns bezeichnet. In der Abbildung ist die Kern-Zeeman-Energie kleiner als die Hyperfeinwechselwirkung. Insgesamt gilt  $E = m_S g \mu_B (B_0 + a m_I) - m_I \gamma \hbar B_0$ . Die gestrichelten Übergänge  $\Delta m_S = \pm 1$  ergeben das EPR-Spektrum. Das Auftreten eines ENDOR-Spektrums setzt voraus, dass einer der EPR-Übergänge durch ein starkes Mikrowellen-Feld gesättigt werden kann. In der Abbildung 5.9 ist das der Übergang  $\Delta m_S = \pm 1$  und  $m_I = 1/2$ . Ein weiteres Hochfrequenz-Feld im Bereich der NMR-Frequenzen wird mit einer zeitlich anwachsenden Frequenz (Frequenzsweep ähnlich zum sonst bei EPR üblichen Feldsweep, vgl. Kap. 5.6) eingestrahlt. Das Sweep-Intervall dieser Hochfrequenz im Megahertz-Bereich überstreicht beim fest eingestellten Magnetfeld Summe und Differenz von Larmor-Frequenz der Kernspins und halber Frequenzkonstante der Hyperfeinwechselwirkung. Entspricht nun die Hochfrequenz den Werten  $\nu^+$  oder  $\nu^-$ , dann können Übergänge induziert werden, die den bei der Sättigung verursachten Ausgleich der Besetzungszahlen der Niveaus wieder aufheben. Die daraus resultierende Differenz der Besetzungszahlen verursacht eine Mikrowellenabsorption, die mit der EPR-Apparatur nachgewiesen werden kann.

Die Impuls-ENDOR-Spektroskopie kann auf die mit ungünstigen Nebeneffekten verbundene permanente Sättigung der EPR-Übergänge verzichten. Sie benutzt den Sachverhalt, dass  $\pi$ -Impulse Besetzungen invertieren. So geht einerseits  $m_S = +\frac{1}{2}$  durch einen resonanten Mikrowellen- $\pi$ -Impuls in  $m_S = -\frac{1}{2}$  und andererseits  $m_I = +\frac{1}{2}$  durch einen resonanten Hochfrequenz- $\pi$ -Impuls in  $m_I = -\frac{1}{2}$  über. Erzeugt man mit Mikrowellenimpulsen ein Elektronenspin-echo, kann das Echo durch gleichzeitige Einstrahlung eines resonanten Hochfrequenz- $\pi$ -Impuls ausgelöscht werden. Variiert man wieder bei konstantem Magnetfeld und konstanter Mikrowellenfrequenz die Hochfrequenz, erhält man ein Impuls-ENDOR-Spektrum.

## 5.8 Literatur

- Abragam A. and Bleaney B.: EPR of Transition Ions, Clarendon, Oxford, 1970  
Atherton N.M.: Principles of Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1993  
Atkins P.W.: Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1990  
Mabbs, F.E. and Collison D.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Compounds, Elsevier, 1992, ISBN 0-444-89852-2  
Pake G.E. and Estle T.E.: The Physical Principles of EPR, Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1970  
Pilbrow J.R.: Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Clarendon, Oxford, 1990  
Schweiger A.: Puls-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, Angw. Chem. 103 (1991) 223  
Slichter C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Springer, 1989  
Weil J.A., Wertz J.E. and Bolton J.R.: Electron Spin Resonance, Chapman and Hall, London, 1994, ISBN 0-471-57234-9