Kurze Einführung in die elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie

G. Jeschke
Universität Konstanz, Lehrstuhl PC: Struktur und Dynamik der Materie

Gunnar.Jeschke@uni-konstanz.de
L 1006, Tel. 2024

11. Februar 2008

Inhaltsverzeichnis

1 Vorbemerkungen **4**
1.1 Warum ein neues Vorlesungsskript? 4
1.2 Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie 4

2 Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments **6**
2.1 Der Elektronenspin 6
2.2 Die Magnetisierung der Probe 8
2.3 Die Bloch-Gleichungen 11
2.3.1 Beschreibung des Mikrowellenfelds 11
2.3.2 Das rotierende Koordinatensystem 12
2.4 Einige Anmerkungen zur Spinrelaxation 15

3 Technische Realisierung und Besonderheiten des CW-EPR-Experiments **16**
3.1 Das Spektrometer 17
3.2 Der Mikrowellenresonator 19
3.3 Das Messprinzip 23
3.4 Die Linienform 24
3.5 Sättigung 27

4 Der Spin-Hamilton-Operator **28**
4.1 Allgemeine Bemerkungen 28
4.2 Mathematische Darstellung von Spinoperatoren 30
4.3 Tensoren und Wechselwirkungsmatrizen 33
4.4 Orientierungsabhängigkeit von Wechselwirkungen 35
4.5 Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung 36
4.6 Die Nullfeldaufspaltung 38
4.7 Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung 40
4.8 Die Austausch-Wechselwirkung 42
4.9 Austausch- und Elektron-Zeeman-Wechselwirkung 44
4.10 Die Hyperfein-Wechselwirkung 48
4.10.1 Dipolarer Anteil 48
4.10.2 Fermi-Kontaktwechselwirkung 49
4.11 Reine Kernspin-Wechselwirkungen 50
4.11.1 Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung 50
4.11.2 Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung 51
4.12 Quantenchemische Berechnung von magnetischen Parametern 52

5 Spektrenformen für anisotrope Wechselwirkungen **53**
5.1 g-Anisotropie 54
5.2 Nullfeldaufspaltung 56
5.3 Hyperfeinanisotropie 56
5.4 Mehrere anisotrope Wechselwirkungen 57

6 Relaxation **58**
6.1 Grundzüge der Relaxationstheorie 59
6.1.1 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit 61
6.2 Relaxation durch andere paramagnetische Spezies 62
6.2.1 Relaxation durch Austausch in Lösungen 65
6.3 Das Tieftemperaturlimit der transversalen Relaxation 66
6.4 Anisotropieffekte auf Linienbreiten 67
6.5 Langsames Taumeln 68

7 Nitroxid-Spinsonden und Spinmarker **69**
7.1 Parameter in Nitroxidspektren 71
7.2 Nitroxiddynamik analysieren und verstehen 73
7.2.1 Brown'sche Rotationsdiffusion 74

7.2.2 MOMD-Modell 75
7.3 Einfluss der Umgebung auf die g- und Hyperfein-Matrix . . . 76
7.4 Sättigungsmessungen und Zugänglichkeitsparameter 76
7.5 Spinfallen 78

8 Puls-EPR-Spektroskopie 79
8.1 Das Puls-EPR-Spektrometer 80
8.2 Freier Induktionszerfall 84
8.3 Das primäre Echo (Hahn-Echo) 86
8.4 Phasenzyklen 89
8.5 Messung echodetektierter Spektren 90
8.6 Das stimulierte Echo 92
8.7 Messung von Relaxationszeiten 95
8.7.1 Transversale Relaxation und instantane Diffusion . . . 95
8.7.2 Longitudinale Relaxation 96

9 Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) 98
9.1 Davies-ENDOR 100
9.2 Mims-ENDOR 102

1 Vorbemerkungen

1.1 Warum ein neues Vorlesungsskript?

Seit der Konzeption meines Mainzer Vorlesungsskripts „Einführung in die EPR-Spektroskopie“ sind nahezu zehn Jahre vergangen. In dieser Zeit haben sich der Arbeitsstil und die Ausrichtung vieler EPR-Gruppen deutlich verändert. So sind zum Beispiel durch die Entwicklung der Rechenleistung die quantenchemische Vorhersage von magnetischen Parametern und die Simulation von Spektren komplexer Spinsysteme mit hoher Genauigkeit breit verfügbar geworden. Die Entwicklung von Techniken der *ortsspezifischen Spinmarkierung* hat diamagnetische Biomakromoleküle EPR-Untersuchungen zugänglich gemacht und damit ein riesiges neues Anwendungsfeld erschlossen. Damit verbunden hat der Anteil von Biophysikern, Biochemikern und Biologen unter den Anwendern der EPR-Spektroskopie deutlich zugenommen. Es besteht jetzt Bedarf nach einem Vorlesungsskript, das anwendungsrelevante Aspekte stärker in den Vordergrund stellt als methodische Aspekte. Zugleich müssen aber die physikalischen und technischen Grundlagen der EPR-Spektroskopie zumindest so weit vermittelt werden, wie es für zuverlässige Messungen an komplexen SYstemen mit zum Teil geringer Signalintensität nötig ist.

site-directed spin labeling

Das Konstanzer Vorlesungsskript orientiert sich an diesen Anforderungen und reduziert außerdem den Stoff auf einen Umfang, der in einer einsemestrigen Vorlesung tatsächlich behandelt werden kann. Für eine Vertiefung bestimmter Aspekte ist das Mainzer Skript geeignet. Über die Inhalte des Mainzer Skripts hinausgehend werden im Konstanzer Skript typische Spektren und ihre Interpretation behandelt.

1.2 Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektroskopie im engeren Sinn ist die Messung der Resonanzfrequenz ungepaarter Elektronen in einem äußeren Magnetfeld. Weil Paramagnetismus ebenfalls von den Spins ungepaarter Elektronen herrührt, heisst die Methode elektronenparamagnetischer Resonanzspektroskopie. Synonym wird häufig der Begriff Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie) verwendet. Im weiteren Sinn werden unter EPR-Spektroskopie auch Methoden verstanden, die auf der Basis einer Resonanzanregung von Elektronenspins Frequenzen von Kernspinübergängen oder Kopplungen zwischen

Elektronenspins messen. In allen Fällen wird Information über die *Struktur der Probe* erhalten. Das Orbital, in dem das Elektron gebunden ist, bestimmt die Abweichung des g-Wertes des Elektrons von demjenigen eines freien Elektrons. Der g-Wert wiederum bestimmt die Resonanzfrequenz. Durch die Verteilung eines Molekülorbitals über mehrere Atome kommt es zu Hyperfeinkopplungen des Elektronenspins mit den jeweiligen Kernspins. Diese Kopplungen führen zu einer Aufspaltung der Resonanzlinie. In bestimmten Fällen sind Kopplungen zwischen Spins in sehr guter Näherung reine Dipol-Dipol-Kopplungen durch den Raum. Dann können durch Messung dieser Kopplung Abstände innerhalb eines Moleküls oder zwischen Molekülen bestimmt werden. Das ist insbesondere deshalb von Interesse, weil Abstandsmessungen zwischen zwei Elektronenspins den Bereich zwischen etwa 1 und 10 nm abdecken können, der sowohl für Biomakromoleküle als auch für nanostrukturierte Materialien von besonderem Interesse ist.
Da die Wechselwirkungen von Spins mit ihrer Umgebung in einem äußeren Magnetfeld richtungsabhängig sind, werden die Spektren prinzipiell auch durch Molekülbewegungen beeinflusst. Wenn das Produkt aus der Rotationskorrelationszeit einer solchen Bewegung und der Änderung der Resonanzfrequenz während der Bewegung nahe bei Eins liegt, kann die Bewegung durch Linienformanalysen im Detail charakterisiert werden. Bewegungen auf anderen Zeitskalen können mitunter über ihren Einfluss die Relaxation des Elektronenspins vom angeregten Zustand in den Grundzustand detektiert werden. Die EPR-Spektroskopie ist also auch zur Charakterisierung der *Moleküldynamik* geeignet.
Trotz des höheren Informationsgehalts der Spektren im Vergleich zur Schwingungsspektroskopie und optischen Spektroskopie und der deutlich höheren Empfindlichkeit im Vergleich zur NMR-Spektroskopie ist die EPR-Spektroskopie weniger verbreitet. Der Grund dafür liegt in der Seltenheit ungepaarter Elektronen, die wiederum daher rührt, dass chemische Bindungen auf Elektronenpaarbildung beruhen. Für Untersuchungen an komplexen Systemen kann die Seltenheit von Elektronenspins allerdings auch ein Vorteil sein, wenn die EPR-Spektroskopie als Sondenmethode eingesetzt wird. Man kann dann nämlich sicher sein, dass die Signale nur von den Teilbereichen der Probe kommen, die man mit der Sonde addressiert hat. Das erleichtert die Interpretation der Daten. In diesem Zusammenhang ist besonders die ortsspezifische Spinmarkierung von Proteinen von Interesse. Methoden der gezielten Spinmarkierung sind aber auch für DNA und RNA sowie für syn-

thetische Makromoleküle und supramolekulare Strukturen entwickelt worden.
Viele chemische Reaktionen sind mit der Übertragung eines Elektrons verbunden oder laufen radikalisch ab. In diesen Fällen treten Zustände mit ungepaarten Elektronen auf, so dass die EPR-Spektroskopie Einblick in das Reaktionsgeschehen vermitteln kann. Redoxreaktionen, bei denen ein Elektron übertragen wird, werden sowohl in der Natur als auch in der Technik häufig durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert. Die Charakterisierung solcher Komplexe in Metalloproteinen und synthetischen Katalysatoren ist eine der wichtigen Anwendungen der EPR-Spektroskopie. Auch die Photosynthese beruht auf Transfers eines einzelnen Elektrons, so dass die Intermediate der EPR-Spektroskopie zugänglich sind. Die Untersuchung radikalischer Reaktionsmechanismen ist vor allem bei Polymerisationen von Interesse, aber auch in der Natur treten Radikalenzyme auf. Schließlich sind bestimmte degenerative Prozesse in Organismen mit einem vermehrten Auftreten kleiner hochreaktiver radikalischer Spezies, wie z.B. von Hydroxylradikalen verbunden. Obwohl die stationäre Konzentration solcher Radikale häufig zu klein für einen direkten Nachweis mittels EPR-Spektroskopie ist, können sie mit Spinfallen abgefangen und dann in der Form langzeitstabiler Radikale charakterisiert werden.

2 Physikalische Grundlagen des EPR-Experiments

In EPR-Experimenten wird eine makroskopische Magnetisierung der Probe manipuliert und gemessen. Woher diese makroskopische Magnetisierung rührt und wie sie sich in Gegenwart oder Abwesenheit äußerer Magnetfelder verhält, ist Gegenstand dieses Abschnitts.

2.1 Der Elektronenspin

Im Jahr 1922 haben Stern und Gerlach in Frankfurt eines der berühmetn Experimente der modernen Physik durchgeführt, indem sie die Ablenkung bzw. Aufweitung eines Strahls von Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld gemessen haben. Silberatome haben genau ein ungepaartes Elektron und weisen ein magnetisches Moment auf. Dieses magnetische Moment kann nicht vom Bahndrehimpuls herrühren, da sich das Elektron in einem s-Orbital mit der Drehimpulsquanzenzahl $l = 0$ befindet. Die Beobachtung

von Stern und Gerlach war nun, dass der Atomstrahl im inhomogenen Magnetfeld in zwei Strahlen aufgespalten wird. Das intrinsische magnetische Moment des ungepaarten Elektrons kann also im Magnetfeld nur eine von zwei Orientierungen aufweisen, es ist quantisiert. Da magnetische Momente von Drehimpulsen herrühren, können wir auf einen quantisierten Eigendrehimpuls des Elektrons schließen, den wir Spin nennen. Wenn es zwei Zustände gibt, ist die Spinquantenzahl $S = 1/2$. Den Zustand einer parallelen Orientierung des Spins in Bezug auf das Magnetfeld bezeichnen wir als $|\alpha\rangle$ bwz. $\uparrow$ und ordnen ihm die magnetische Spinquantenzahl $m_S = +1/2$ zu. Den Zustand einer antiparallelen Orientierung des Spins in Bezug auf das Magnetfeld bezeichnen wir als $|\beta\rangle$ bwz. $\downarrow$ und ordnen ihm die magnetische Spinquantenzahl $m_S = -1/2$ zu.

Wir definieren außerdem die z-Achse unseres *Labor-Koordinatensystems* durch laboratory frame die Richtung des statischen äußeren Magnetfeldes $\vec{B}_0$.[1] Die z-Komponente des Drehimpulses für die beiden Zustände ist dann durch $\hbar m_S$ gegeben. Um den Energieunterschied zwischen beiden Zuständen im statischen Magnetfeld zu berechnen, benötigen wir aber das magnetische Moment. Nach der klassischen Physik erwartet man für ein Teilchen mit der Ladung q, der Masse m und dem Drehimpuls $\vec{l}$ ein magnetisches Moment $\vec{\mu} = ql/(2m)$. Für den quantenmechanischen Bahndrehimpuls lässt sich diese Beziehung auch übertragen, d.h., es gilt das Korrespondenzprinzip. Wir definieren deshalb als bequeme Zusammenfassung der eingehenden Naturkonstanten das *Bohr'sche Magneton*

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2m_e} \ , \tag{1}$$

wobei e die Elementarladung, $\hbar = h/(2\pi)$ das Planck'sche Wirkungsquantum und m_e die Elektronenmasse ist. Wegen der viel kleineren Elektronenmasse im Vergleich zur Kernmasse ist das Bohr'sche Magneton sehr viel größer als das analog definierte Kernmagneton, das für die NMR-Spektroskopie von Interesse ist. Daher rührt die höhere Empfindlichkeit der EPR-Spektroskopie im Vergleich zur NMR-Spektroskopie.

Eine genauere Untersuchung ergibt allerdings, dass sich ein ungepaartes Elektron nicht genau wie ein klassisches geladenes Teilchen verhält, also das Korrespondenzprinzip nicht strikt zuzutreffen scheint. Dem Elektronenspin

[1] Streng genommen ist B nicht das Magnetfeld sondern die magnetische Induktion. Wir müssen mit der Induktion arbeiten, weil die makroskopische magnetische Suszeptibilität der Probe das Feld beeinflusst, das tatsächlich am Ort des Spins auftritt.

ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = -g\mu_{\mathrm{B}}\vec{S} \tag{2}$$

zugeordnet, wobei der *g-Wert* bei $g \approx 2$ liegt. Dieser Wert wird tatsächlich g value
von Diracs relativistischer Quantentheorie vorhergesagt und kann auch nichtrelativistisch
durch Linearisierung der Wellenfunktion erhalten werden. Für das freie Elektron ist der genaue Wert $g_e = 2.0023193043737(82)$. Dieser Wert kann nicht nur hochgenau gemessen werden, er wird auch von der Quantenelektrodynamik mit einer so hohen Genauigkeit vorhergesagt.
Die Energiedifferenz der beiden Spinzustände im statischen Magnetfeld ist durch

$$\Delta E = |\vec{\mu}|\, B_0 = g\mu_{\mathrm{B}} B_0 \tag{3}$$

gegeben. Damit gilt für die Winkelfrequenz ω_0 des Übergangs

$$\omega_0 = \frac{g_z \mu_{\mathrm{B}} B_0}{\hbar}\ . \tag{4}$$

Der Index z in g_z deutet an, dass bei einem orientierungsabhängigen (anisotropen) g-Wert die Komponenten in $z-$Richtung die *Larmorfrequenz* ω_0 bestimmt.
In der Theorie arbeitet man gern mit Winkelfrequenzen ω, weil dadurch die Gleichungen für die zeitliche Entwicklung von Spinsystemen kompakter werden. Im Labor arbeitet man allerdings mit Frequenzen $\nu = \omega/(2\pi)$. Für $g = 2$ findet man mit Gl. (4) bei Magnetfeldern zwischen 0.1 und 1.5 Tesla, wie sie ohne Weiteres mit Elektromagneten erzeugt werden können, Frequnzen zwischen 2.8 und 42 GHz. In der EPR-Spektroskopie können Spinübergänge also mit Mikrowellen induziert werden. Die besten derzeit verfügbaren supraleitenden Magneten erreichen Felder von etwas mehr als 21 T, was Frequenzen von bis zu 600 GHz entspricht. Das ist bereits die Grenze zum fernen Infrarot. In der Hochfeld-EPR-Spektroskopie werden daher auch quasioptische Messaufbauten eingesetzt.

2.2 Die Magnetisierung der Probe

EPR-Spektren werden in der Regel nicht an einzelnen Spins sondern an makroskopischen Proben gemessen. Obwohl der Messung natürlich mikroskopisch gesehen die Wechselwirkung einzelner Mikrowellenphotonen mit einzelnen Spins zugrunde liegt, kann sie einfacher in einem klassischen Bild verstan-

den werden. Dieses klassische Bild betrachtet die Wechselwirkung der durch die Spins erzeugten makroskopischen Probenmagnetisierung mit dem magnetischen Wechselfeld $B_1(t)$ der Mikrowellenstrahlung.
Um die durch das Magnetfeld B_0 in z-Richtung induzierte makroskopische Magnetisierung der Probe zu berechnen, müssen wird die Verteilung der Spins auf beide Energieniveaus kennen. Spins im Zustand $|\alpha\langle$ tragen nämlich ein magnetisches Moment bei, das antiparallel zum äußeren Feld ist,[2] Spins im Zustand $|\beta\langle$ aber ein Moment das parallel zum Magnetfeld ist. Diese Momente kompensieren sich gegenseitig, so dass nur die Differenz der Populationen der beiden Zustände zur Magnetisierung beiträgt. Die Populationen erhalten wir über die Boltzmann-Verteilung

$$\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{\exp\left[-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)\right]}{1+\exp\left[-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)\right]} \\ p_\beta &= \frac{1}{1+\exp\left[-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)\right]} \ . \end{aligned} \tag{5}$$

Zu beachten ist dabei, dass der Zustand $|\beta\langle$ für Elektronenspins der energieniedrigere ist. Die nach Gl. (3) berechnete Energiedifferenz ist unter den üblichen Messbedingungen sehr viel kleiner als die thermische Energie $k_\mathrm{B}T$. Dann können wir eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen nach dem linearen Glied abbrechen und erhalten

$$\begin{aligned} p_\alpha &\approx \frac{1-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)}{2-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)} \\ p_\beta &\approx \frac{1}{2-\Delta E/(k_\mathrm{B}T)} \ \langle \Delta E \ll k_\mathrm{B}T\rangle. \end{aligned} \tag{6}$$

Diese Ergebnis für die *Hochtemperaturnäherung* lässt sich weiter umformen und wir erhalten

high temperature approximation

$$\begin{aligned} p_\alpha &\approx \frac{1-\epsilon}{2} \\ p_\beta &\approx \frac{1+\epsilon}{2} \ \langle \Delta E \ll k_\mathrm{B}T\rangle, \end{aligned} \tag{7}$$

mit der Polarisation

$$\epsilon = \frac{g\mu_\mathrm{B}B_0}{k_\mathrm{B}T} \ , \tag{8}$$

wobei wir Gl. (3) benutzt haben. Die Polarisation des Übergangs und damit

[2] Wegen des negativen Vorzeichens der Ladung ist das magnetische Moment des Elektronenspins antiparallel zum Drehimpuls, siehe Gl.(2).

die Magnetisierung ist also proportional zum Magnetfeld und invers proportional zur Temperatur.
Bei Tieftemperaturexperimenten und höheren EPR-Frequenzen ist die Hochtemperaturnäherung mitunter nicht mehr anwendbar. Bei einer Frequenz von 95 GHz und Kühlung mit flüssigem Helium ($T = 4{,}2$ K) entspricht z.B. die Energiedifferenz etwa der thermischen Energie.
Die Magnetisierung M der Probe ist die auf das Volumen normierte Summe der magnetischen Momente der einzelnen Spins. Im thermischen Gleichgewicht gilt

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\vec{\mu}_i = \frac{\epsilon N g \mu_\mathrm{B}}{2} e_z \ , \tag{9}$$

wobei e_z ein Einheitsvektor in z-Richtung ist.
Um zu verstehen, wie sich die Magnetisierung in einem statischen oder oszillierenden Magnetfeld verhält, können wir zunächst wieder von der klassischen Gleichung für die Bewegung eines mit einem Drehimpuls assoziierten magnetischen Moments ausgehen. Für einen einzelnen Spin erhalten wir so

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{S}}{\mathrm{d}t} = \vec{\mu} \times \vec{B}\,(t) \ . \tag{10}$$

Drücken wir nun auf der rechten Seite den Dreimpuls mit Gl. (2) durch das magnetische Moment aus und dividieren durch V, so erhalten wir

$$\frac{\mathrm{d}\vec{M}}{\mathrm{d}t} = \vec{M} \times \frac{-g\mu_\mathrm{B}}{\hbar}\vec{B}\,(t) \ . \tag{11}$$

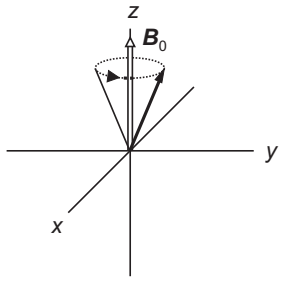

Abb. 1: Präzession des Magnetisierungsvektors um die Richtung des statischen Magnetfeldes B_0.

Ein wichtiger Spezialfall ist ein rein statisches Magnetfeld entlang z. Ist auch der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ entlang z ausgerichtet, wie es im ther-

mischen Gleichgewicht der Fall ist, so wird das Kreuzprodukt und damit die zeitliche Ableitung Null. Diese Magnetisierung ist also zeitlich invariant. Gelingt es uns dagegen, die Magnetisierung aus der z-Richtung auszulenken, so beschreibt Gl. (11) eine Kreisel- bzw. Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors um die z-Achse (Abb. 1). Ein präzedierender Magnetisierungsvektor erzeugt aber seinerseits ein magnetisches Wechselfeld, das detektiert werden kann. Die Präzessionsfrequenz ist gerade die durch Gl. (4) gegebene Übergangsfrequenz. Sie wird auch als Larmorfrequenz bezeichnet.

2.3 Die Bloch-Gleichungen

2.3.1 Beschreibung des Mikrowellenfelds

Die Frage ist nun, wie wir den Magnetisierungsvektor aus der z-Richtung auslenken können. Nach Gl. (11) führt jedes äußere Magnetfeld, das nicht parallel zum Magnetisierungsvektor ist, zu einer Auslenkung. Allerdings wird sich der Effekt eines statischen, also zeitunabhängigen Felds auf Dauer ausmitteln, weil sich durch die einsetzende Präzessionsbewegung des Magntisierungsvektors der Winkel zwischen Magnetisierungsvektor und dem Feld ständig ändert. Wir können aber erwarten, dass ein mit der Übergangsfrequenz der Spins oszillierendes magnetisches Wechselfeld den Magnetisierungsvektor beeinflussen kann.
Technisch lässt sich am Einfachsten ein linear polarisiertes Wechselfeld erzeugen. Der Effekt eines solchen Feldes auf $\vec{M}$ im thermischen Gleichgewicht wird am größten sein, wenn das Wechselfeld senkrecht zum statischen Feld ausgerichtet ist, da das Kreuzprodukt auf der rechten Seite von Gl. (11) den Sinus des Winkels zwischen dem Magnetisierungsvektor und dem auslenkenden Feld enthält. Da wir bisher nur die z-Achse des Laborkoordinatensystems festgelegt haben, können wir die Richtung des linear polarisierten Feldes als x-Richtung definieren. Die Komponenten des Wechselfeldes sind dann durch

$$\begin{aligned} B_{1x}(t) &= 2B_1 \cos(\omega_{\mathrm{mw}} t) \ , \\ B_{1y}(t) &= 0 \text{ und} \\ B_{1z}(t) &= 0 \ , \end{aligned} \tag{12}$$

gegeben, wobei ω_{mw} die Mikrowellenfrequenz und $2B_1$ die Amplitude des Mikrowellenfeldes ist.

2.3.2 Das rotierende Koordinatensystem

Mit einem zeitabhängigen Feld lässt sich Gl. (11) nicht analytisch lösen. Wir können uns ein linear polarisiertes Feld aber als Überlagerung zweier zirkular polarisierter Felder vorstellen, einem rechtshändig polarisierten Feld

$$\begin{aligned} B_{1x}^{(\mathrm{r})}(t) &= B_1 \cos(\omega_{\mathrm{mw}} t) \ , \\ B_{1y}^{(\mathrm{r})}(t) &= B_1 \sin(\omega_{\mathrm{mw}} t) \ , \\ B_{1z}^{(\mathrm{r})}(t) &= 0 \ , \end{aligned} \tag{13}$$

und einem linkshändig polarisierten Feld

$$\begin{aligned} B_{1x}^{(\mathrm{l})}(t) &= B_1 \cos(\omega_{\mathrm{mw}} t) \ , \\ B_{1y}^{(\mathrm{l})}(t) &= -B_1 \sin(\omega_{\mathrm{mw}} t) \ , \\ B_{1z}^{(\mathrm{l})}(t) &= 0 \ . \end{aligned} \tag{14}$$

Von diesen beiden Komponenten folgt nur das rechtshändig polarisierte Feld der Präzession des Magnetisierungsvektors. Das linkshändig polarisierte Feld rotiert in Gegenrichtung und führt daher nicht zu einer merklichen Auslenkung des Magnetisierungsvektors.[3] Wenn wir nur die rechtshändig polarisierte Komponente berücksichtigen, so verschwindet die Zeitabhängigkeit des Wechselfelds in einem Koordinatensystem, das in Gegenuhrzeigerrichtung mit der Mikrowellenfrequenz rotiert.

In diesem *rotierenden Koordinatensystem* können wir Gl. (11) als lineares Gleichungssystem für die drei kartesischen Komponenten des Magnetisierungsvektors schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} &= -(\omega_0 - \omega_{\mathrm{mw}}) M_y \ , \\ \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} &= (\omega_0 - \omega_{\mathrm{mw}}) M_x - \omega_1 M_z \ , \\ \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= \omega_1 M_y \ , \end{aligned} \tag{15}$$

[3] Bei sehr tiefen Feldern ist die gegenrotierende Komponente unter Umständen nicht vernachlässigbar. Außerdem führt sie zu einer kleinen Resonanzverschiebung, der sogenannten *Bloch-Siegert*-Verschiebung. In den meisten Fällen müssen wir uns aber um diese Komponente nicht kümmern.

wobei wir Gl. (4) und ihr Äquivalent für das Wechselfeld,

$$\omega_1 = \frac{g_x \mu_\mathrm{B} B_1}{\hbar} \ . \tag{16}$$

benutzt haben.

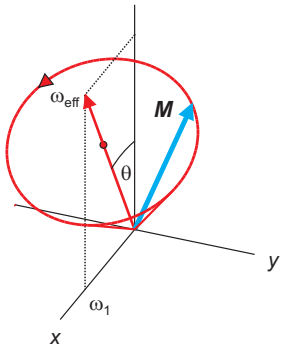

Abb. 2: Nutation des Magnetisierungsvektors um die Richtung des effektiven Magnetfeldes.

Im rotierenden Koordinatensystem präzediert der Magnetisierungsvektor nur mit der Differenzfrequenz

$$\Omega_S = \omega_0 - \omega_\mathrm{mw} \tag{17}$$

zwischen der Larmorfrequenz und der Mikrowellenfrequenz um die z-Achse. Diese Frequenzdifferenz bezeichnen wir als Resonanzoffset Ω_S des Elektronenspins S. In Gegenwart des Wechselfeldes präzediert der Magnetisierungsvektor zusätzlich mit der Frequenz ω_1 um die x-Achse. Die Überlagerung der beiden Präzessionsbewegungen wird als *Nutation* bezeichnen.
Die Nutation ist wiederum eine Präzessionsbewegung, allerdings um eine Achse die in x-Richtung um den Winkel

$$\theta = \arctan\left(\frac{\omega_1}{\Omega_S}\right) \tag{18}$$

gegen die z-Achse geneigt ist. Die Nutationsfrequenz ist durch

$$\omega_\mathrm{nut} = \sqrt{\Omega_S^2 + \omega_1^2} \tag{19}$$

gegeben. Wenn die Mikrowelleneinstrahlung resonant ist ($\Omega_S = 0$), so ist

$\theta = 90°$ und die Nutationsfrequenz ist $\omega_{\text{nut}} = \omega_1$. Ist das Resonanzoffset sehr groß, $\Omega_S \gg \omega_1$, so ist $\theta \approx 0$, d.h. der Magnetisierungsvektor wird nicht merklich gegenüber seiner thermischen Gleichgewichtslage ausgelenkt.
Gl. (15) kann noch keine vollständige Beschreibung des Verhaltens des Magnetisierungsvektors sein. Sie sagt nämlich voraus, dass ein einmal ausgelenkter Magnetisierungsvektor unbegrenzt lange präzedieren und nie ins thermische Gleichgewicht zurückkehren wird. Das widerspricht der Erfahrung.
Für ein Zweiniveausystem, das schwach an seine Umgebung ankoppelt, kann man eine konstante Geschwindigkeit spontaner Übergänge zwischen den Energieniveaus erwarten. Die Zeitkonstante dieses Prozesses bezeichnen wir als longitudinale Realaxationszeit T_1. Die Auslenkung des Magnetisierungsvektors aus der z-Richtung wird mit einer Kinetik 1. Ordnung, d.h. exponentiell mit dieser Zeitkonstante relaxieren. Nach hinreichend langer Zeit wird der Gleichgewichstwert $M_z = M_0$ erreicht.
Die x- und y-Komponente des Magnetisierungsvektors relaxieren dagegen mit der transversalen Relaxationszeit T_2. Zur transversalen Relaxation tragen ebenfalls spontane Übergänge einzelner Spins bei, zusätzlich aber auch Flip-Flop-Übergänge von Spinpaaren, bei denen ein Zustand $|\alpha_1\beta_2\rangle$ in einen Zustand $|\beta_1\alpha_2\rangle$ übergeht. Diese Übergänge haben im Allgemeinen eine andere Geschwindigkeit, weil sie im Gegensatz zu Übergängen eines einzelnen Spins nahezu energieerhaltend sind.
Berücksichtigt man Präzession und Relaxation, so erhält man allgemeingültige Bewegungsgleichungen für den Magnetisierungsvektor, der einem Zweiniveausystem zugeordnet ist. Diese *Bloch-Gleichungen* lauten

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} &= -\Omega_S M_y - \frac{M_x}{T_2} \ , \\
\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} &= \Omega_S M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \ , \\
\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= \omega_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \ . \qquad (20)
\end{aligned}$$

BlochSolver

Das auf der Internetseite `http://dg3.chemie.uni-konstanz.de/ãgje/B1.htm` verfügbare Programm `BlochSolver` visualisiert die Evolution des Magnetisierungsvektors durch Integration der Bloch-Gleichungen. Mit diesem Programm können Sie testen, wie sich die Änderung des Resonanzoffsets, der Mikrowellenamplitude und der Relaxationszeiten T_1 und T_2 auf die Magnetisierung auswirkt.

2.4 Einige Anmerkungen zur Spinrelaxation

Spins mit einer Quantenzahl 1/2 wie der Elektronenspin koppeln nur über ihr magnetisches Dipolmoment an die Umgebung. Auch die Relaxation muss daher durch zeitlich veränderliche Magnetfelder verursacht sein. Solche am Ort des Spins fluktuierenden Magnetfelder werden durch Molekularbewegungen oder, in Kristallen, durch Gitterschwingungen (Phononen) verursacht. In Betracht kommen dafür die Modulation richtungsabhängiger (anisotroper) magnetischer Wechselwirkungen des Spins. Auch die Relaxation anderer Spins, zum Beispiel von Kernspins in der Umgebung eines Elektronenspins erzeugt fluktuierende Magnetfelder und kann deshalb zur Relaxation des Elektronenspins beitragen. Genauer betrachten können wir diese Vorgänge erst nach der Einführung der Wechselwirkungen zwischen Spins.

Wir können uns aber hier schon die Frage stellen, welche Komponente des Magnetfelds wir jeweils betrachten müssen und auf welcher Zeitskala die Fluktuationen statfinden müssen, um relaxationswirksam zu sein. Longitudinale Relaxation erfordert einen Energieübertrag $\Delta E = \hbar\omega_0$ zwischen dem Spin und der Umgebung. Da in den Anfänge der Relaxationstheorie die Umgebung als Kristallgitter betrachtet wurde, spricht man auch von *Spin-Gitter-Relaxation*. Wir hatten bereits gesehen, dass Übergänge nur durch oszillierende Magnetfelder senkrecht zum statischen Feld angeregt werden. Die relaxationswirksamen Komponenten des fluktuierenden Felds sind daher $B_x(t)$ und $B_y(t)$. Um den Energieaustausch unter Energierhaltung zu ermöglichen, muss die Frequenz der Fluktuation gleich der Larmorfrequenz sein. Allgemein sind natürlich Molekularbewegungen und auch Gitterschwingungen stochastische Bewegungen, die ein breites Frequenzspektrum aufweisen. Relaxationswirksam ist von diesem Spektrum die *spektrale Dichte* bei der Larmorfrequenz.

spin lattice relaxation

spectral density

Zur transversalen Relaxation tragen neben der longitudinale Relaxation auch die Flip-Flop-Prozesse bei, die als *Spin-Spin-Relaxation* bezeichnet werden. Allgemein gilt

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \ , \tag{21}$$

wobei T_2' die Relaxationszeit für die reine Spin-Spin-Relaxation ist. Diese ist doppelt so effektiv wie die longitudinale Relaxation, weil hier ja zwei Spins gleichzeitig ihren Zustand ändern. Da die Spin-Spin-Relaxation x- und y-Magnetisierung auslenkt, sind hier fluktuierende Felder entlang z, also parallel zum statischen Feld relaxationswirksam. Weil der Flip-Flop-Prozess

energieerhaltend ist, trägt hier die spektrale Dichte bei der Nullfrequenz bei. Wenn wir annehmen können, dass die spektralen Dichten bei der Nullfrequenz und der Larmorfrequenz gleich sind und dass die Magnetfeldfluktuationen in allen Raumrichtungen die gleiche mittlere Amplitude haben, so finden wir $1/T_2' = 1/2T_1$[4], so gilt $T_2 = T_1$. Das ist in Flüssigkeiten häufig der Fall, weil diese isotrop sind und die Molekularbewegung sehr viel schneller ist als die Larmorfrequenz. In Festkörpern ist die Bewegung langsamer und dann ist die spektrale Dichte bei der Larmorfrequenz kleiner als bei der Nullfrequenz. In diesem Fall gilt $T_2 < T_1$.

3 Technische Realisierung und Besonderheiten des CW-EPR-Experiments

Das technisch einfachste EPR-Experiment beruht auf *kontinuierlicher Einstrahlung* von Mikrowellen konstanter Frequenz ν_{mw}. Das Spektrum wird durch Messung der Mikrowellenabsorption als Funktion des Magnetfelds B_0 erhalten. Einige Besonderheiten der Hochfrequenztechnik führen dazu, dass der Messprozess selbst etwas schwieriger zu verstehen ist als für andere spektroskopische Methoden. Wir gehen deshalb näher auf diesen Messprozess ein.

continuous wave (CW)

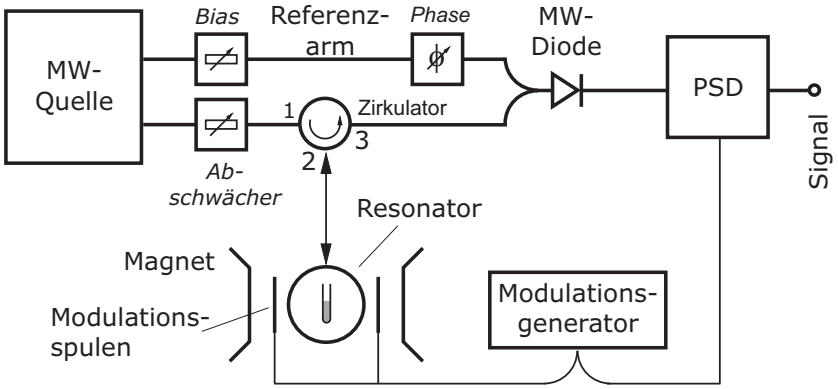

Abb. 3: Prinzipskizze eines CW-EPR-Spektrometers.

[4]Zur longitudinalen Relaxation tragen zwei kartesische Komponenten des fluktuierenden Felds bei, zur Spin-Spin-Relaxation nur eine.

3.1 Das Spektrometer

Die wichtigsten Komponenten eines CW-EPR-Spektrometers sind in Abb. 3 dargestellt. Die Mikrowellenquelle ist in modernen Spektrometern eine Gunn-Diode, die aus einen n-dotierten Halbleitermaterial besteht. Die Frequenz kann in gewissen Grenzen variiert werden, zum Beispiel bei einem X-Band-Spektrometer zwischen 9.2 und 10 GHz. Das ist nötig, um die Mikrowellenquelle an den Resonator anzupassen. Wir betrachten nun zunächst den Signalarm. Die Mikrowellenleistung kann durch einen *Abschwächer* für die jeweilige Probe und Messtemperatur optimiert werden. Sie tritt dann durch den Port 1 in den Zirkulator ein. Der Zirkulator ist ein Hochfrequenzbauteil, in dem die Mikrowellen nur in eine Richtung laufen können, also von Port 1 zu Port 2, von Port 2 zu Port 3 und von Port 3 zu Port 1. Die ankommenden Mikrowellen verlassen also den Zirkulator wieder über Port 2 und werden in den Resonator geleitet, wo sie mit der Probe wechselwirken. Für ein ideal abgestimmtes Spektrometer mit einer nichtresonanten Probe wird die gesamte eingestrahlte Mikrowellenleistung im Resonator in Wärme umgewandelt. Durch Änderung des äußeren Magnetfelds kann nun die Probe in Resonanz gebracht werden. Sie absorbiert dann Mikrowellen, was die Impedanz des Mikrowellenresonators vergrößert. Dadurch wird am Resonatoreingang Mikrowellenleistung reflektiert. Diesen Vorgang werden wir weiter unten genauer betrachten.

attenuator

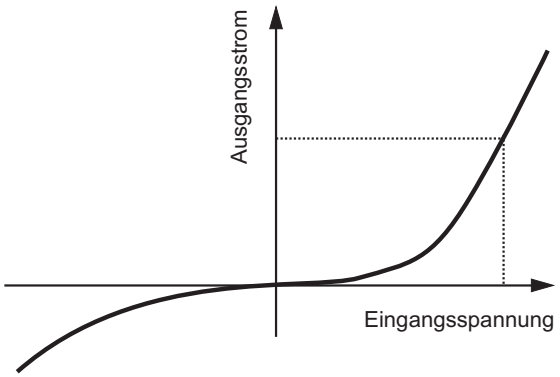

Abb. 4: Typische Kennlinie einer MW-Diode. Die gepunkteten Linien bezeichnen den Arbeitspunkt.

Die reflektierte Leistung tritt durch Port 2 in den Zirkulator ein und durch Port 3 aus dem Zirkulator aus. Sie trifft dann auf die Detektionsdiode (MW-

Diode, auch *Kristall*). Die anliegende Leistung entspricht einer dem Quadrat der Wurzel der Leistung proportionalen Eingangsspannung der Diode. Aus der Eingangsspannung ergibt sich anhand der Kennlinie (siehe Abb. 4) ein Ausgangsstrom. Wenn die Resonanzabsorption der Probe allerdings schwach ist, würde die Spannung nahe bei Null liegen. Gemäß der Kennlinie wäre dann der Ausgangsstrom extrem klein. Die Messung wird viel empfindlicher, wenn man im steilen Zweig der Kennlinie arbeitet. Zudem ist der Ausgangsstrom dann der Eingangsspannung proportional, was wichtig ist, um unverfälschte Linienformen zu messen. Deshalb legt man von vornherein über den Referenzarm so viel Leistung an die Diode an, dass man sich am Arbeitspunkt (gepunktete Linie in Abb. 4) befindet. Diese Leistung stellt man über den Bias-Regler ein. Damit sich die am Resonator reflektierte Leistung und die Referenzleistung addieren, müssen die Mikrowellen konstruktiv interferieren, also die gleiche Phase aufweisen. Das kann über den Phasenregler im Referenzarm eingestellt werden.

crystal rectifier

Ein weiteres Problem der Detektion mit einer MW-Diode ist deren Empfindlichkeit für einen sehr breiten Frequenzbereich. Dadurch wird auch Rauschleistung aus diesem breiten Frequenzbereich in einen fluktuierenden Ausgangsstrom umgewandelt. Das thermische Rauschen des Referenzarms und das thermische Rauschen des Signalarms bei allen Frequenzen außerhalb eines schmalen Frequenzbereichs um die Resonanzfrequenz der Probe kann man unterdrücken, indem man das Signal moduliert und dann mit einem *phasenempfindlichen Gleichrichter* nur den modulierten Anteil der Ausgangsspannung der MW-Diode herausfiltert. Zur Modulation ausschließlich des EPR-Signals der Probe bietet es sich an, dessen Magnetfeldabhängigkeit auszunutzen.

phase sensitive detector (PSD)

Dafür sind am Probenkopf in unmittelbarer Resonatornähe Modulationsspulen angebracht, die wie ein zusätzlicher kleiner Elektromagnet wirken. Im Gegensatz zu dem mit Gleichstrom betriebenen großen Elektromagneten werden diese Spulen mit Wechselstrom betrieben, wobei die typische Frequenz 100 kHz beträgt. Wenn die Amplitude der Feldmodulation deutlich kleiner als die Breite der Absorptionslinie ist, dann ist die Amplitude ΔV der Signalmodulation proportional zum Anstieg der Absorptionslinie (Abb. 5). Wird nun ΔV als Funktion des Mittenfelds B_0 der Modulation gemessen, so erhält man die 1. Ableitung der Absorptionslinie. Die Spektren sehen dadurch etwas ungewohnt aus. Durch Ableitung von Linienformen verbessert sich allerdings die Auflösung.

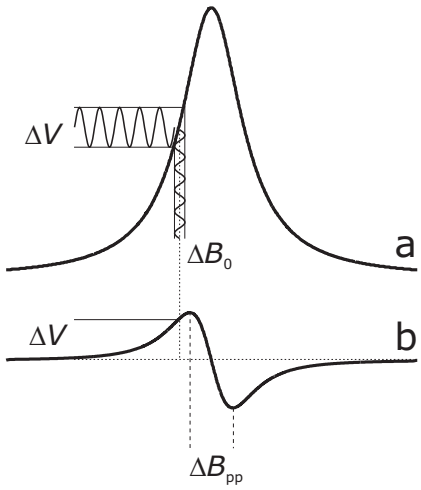

Abb. 5: Detektion der 1. Ableitung der Absorptionslinie durch Feldmodulation. a) Die Modulation des äußeren Magnetfelds B_0 führt zu einer Modulation der absorbierten Leistung und damit zu einer Modulation der Eingangsspannung V der MW-Diode. Der phasenempfindliche Gleichrichter misst letztlich die Amplitude dieser Spannungsmodulation. b) Detektiert wird die 1. Ableitung der Absorptionslinie, deren Breite ΔB_{pp} zwischen dem positiven und negativen Peak gemessen wird. Das entspricht dem Abstand zwischen den Wendepunkten der Absorptionslinie.

Typischerweise erreichen CW-EPR-Spektrometer Modulationsamplituden ΔB_0 bis zu 1 mT (10 G). Allerdings sollte ΔB_0 grundsätzlich kleiner als ein Drittel der Linienbreite ΔB_{pp} gewählt werden, wenn Linienbreiten und Linienformen ausgewertet werden sollen. Für hochgenaue Messungen von Linienbreiten muss sogar $\Delta B_0 < \Delta B_{\mathrm{pp}}/5$ erfüllt sein. Will man ein sehr schwaches Signal mit maximaler Empfindlichkeit detektieren, so sollte die Modulationsamplitude doppelt so groß sein wie die natürliche Linienbreite. Die *gemessene* Linienbreite wird dann allerdings durch die Modulationsamplitude bestimmt.

3.2 Der Mikrowellenresonator

Die Probe selbst befindet sich im Mikrowellenresonator, der zwei Funktionen hat. Erstens konzentriert er die magnetische Komponente des elektromagnetischen Wechselfeldes in der Probe und zweitens schwächt er die elektrische Komponente des Wechselfeldes in der Probe so weit wie möglich ab. Diese räumliche Trennung der beiden Komponenten wird dadurch möglich (Abb. 6), dass die Resonatorabmessungen auf die Wellenlänge abgestimmt sind

und sich daher eine Stehwelle ausbilden kann. Die Überhöhung des magnetischen Anteils ist nötig, um die Ankopplung des Feldes $B_1(t)$ an die Spins zu maximieren. Die Unterdrückung des elektrischen Anteils ist erforderlich, um unerwünschte nichtresonante Mikrowellenverluste in der Probe zu vermeiden. Diese Verluste treten insbesondere in polaren Lösungsmitteln dadurch auf, dass die elektrische Komponente mit dem elektrischen Dipolmoment von Molekülen wechselwirkt und damit die thermische Bewegung der Moleküle verstärkt (Prinzip der Haushaltsmikrowellengeräte). Sie führen zu einer unerwünschten Erhitzung der Probe,[5] und außerdem zu einer Verringerung der Messempfindlichkeit, wie wir weiter unten sehen werden.

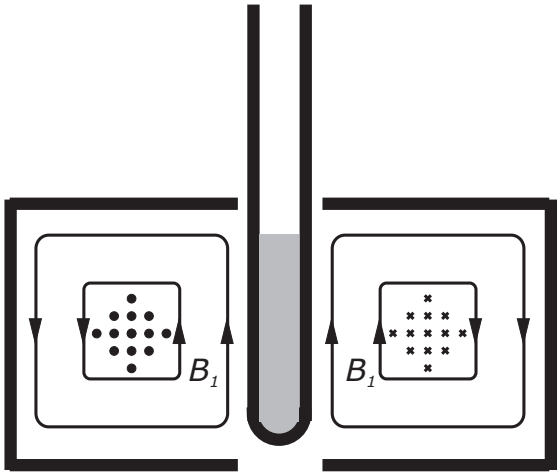

Abb. 6: Rechteckige TE_{102}-Kavität mit Probenröhrchen. Punkte und Kreuze kennzeichen die aus der Bildbene senkrecht austretende bzw. in die Bildebene senkrecht eintretende elektrische Komponente des Wechselfeldes.

Je nach Anwendung und Frequenzbereich sind verschiedene Resonatortypen gebräuchlich. Wir gehen hier nur kurz auf *Kavitäten* ein, die Metallboxen mit geeigneten Abmessungen sind. In allen Kavitäten treten transversale Komponenten sowohl des elektrischen Feldes (E_x, E_y) als auch des magnetischen Feldes (B_x, B_y) auf, aber longitudinale Komponenten nur entweder für das elektrische Feld (E_z, TM-Kavitäten) oder für das magnetische Feld (B_z, TE-Kavitäten). Die weitere Kennzeichnung erfolgt durch drei Indizes m, n, p, die bei rechteckigen Kavitäten angeben, wieviele Halblängenvariationen im Stehwellenmuster in x, y und z-Richtung auftreten. Die in Abb. 6 dargestellte rechteckige TE_{102}-Kavität muss also wohldefinierte Abmessungen in

cavity

[5]Proteinproben können dadurch zerstört werden

x- und z-Richtung aufweisen. Bei zylindrischen Kavitäten entsprechen m, n und p der Zahl von Halblängenvariationen in der Winkeldimension ϕ, der radialen Dimension r und der longitudinalen Dimension z.

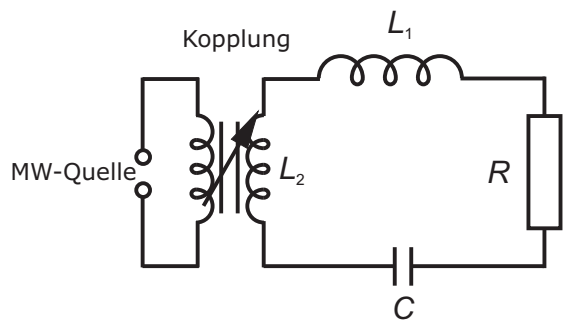

Abb. 7: Ersatzschaltbildung zur Veranschaulichung der Ankopplung des Resonators an die MW-Quelle.

Wir betrachten den Resonator nun als hochfrequenzelektronisches Bauteil. Der Wirkung nach verhält er sich wie ein RLC-Schwingkreis, so dass wir ihn durch das in Abb. 7 gezeigte Ersatzschaltbild darstellen können. Dabei ist $L = L_1 + L_2$ die Induktivität, C die Kapazität und R die Impedanz des Schwingkreises. Die Frequenz des Schwingkreises ist durch

$$\nu_{\mathrm{LC}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{22}$$

gegeben. Bei Einstrahlung dieser Frequenz kommt es im Schwingkreis zu einer Resonanzüberhöhung. Wäre die Impedanz $R = 0$, so käme es zur Resonanzkatastrophe, also einer unendlichen Überhöhung. Wie hoch die Überhöhung tatsächlich ausfällt, hängt von der Impedanz, d.h. von den Mikrowellenverlusten im Resonator und der Probe ab. Die Impedanz R variiert also mit der Probe. Diese Überhöhung kann durch die *Resonatorgüte* quantifiziert werden. Wenn wir zunächst die Ankopplung an die Zuleitung vernachlässigen, so ist die *unbelastete Güte* durch

quality factor

$$Q_0 = \frac{2\pi\nu_{\mathrm{LC}}L}{R} = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}} \tag{23}$$

gegeben.

Berücksichtigen wir nun die Ankopplung, so gehen auch Verluste in der Zuleitung in die Resonatorgüte ein. Die *belastete Güte* ist

loaded quality factor

$$Q_{\mathrm{L}} = \frac{2\pi\nu_{\mathrm{LC}}L}{R_0 n^2 + R} \ , \tag{24}$$

wobei R_0 die Impedanz der Zuleitung und n ein Parameter ist, der die Kopplung zwischen Zuleitung und Resonator charakterisiert. Die bei gegebener Mikrowellenleistung P_{mw} erreichte Amplitude B_1 des magnetischen Wechselfeldes ist durch

$$B_1 = \sqrt{\frac{2Q_{\mathrm{L}}P_{\mathrm{mw}}}{\mu_0 V_{\mathrm{c}}\nu_{\mathrm{LC}}}} \tag{25}$$

gegeben, sofern die Mikrowellenfrequenz ν_{mw} mit der Resonatorfrequenz ν_{LC} übereinstimmt. Hier ist μ_0 die elektrische Permeabilität des Vakuums und V_{c} das effektive Resonatorvolumen. Bei gegebener Güte und Leistung kann man also in einem kleineren Resonator ein höheres Wechselfeld erzeugen.
Um die resonante Absorption der Elektronenspins in der Probe mit möglichst hoher Empfindlichkeit beobachten zu können, sollte im Fall nichtresonanter Einstrahlung[6] keinerlei Leistung reflektiert werden und zum Detektor gelangen. Das ist für *kritische Kopplung* critical coupling

$$R_0 n^2 = R \ , \tag{26}$$

bzw.

$$n = \sqrt{\frac{R}{R_0}} \tag{27}$$

der Fall. Bei verschiedenen Resonatortypen kann der Kopplungsparameter n auf verschiedene Weise verändert werden. Für Kavitäten wird in den meisten Fällen eine Iris benutzt, d.h. ein Loch in der Wand der Kavität, dessen Öffnung verändert werden kann.
Die Abstimmung des Spektrometers erfolgt also außerhalb der Resonanz der Probe und erfordert es

- die Mikrowellenfrequenz mit der Resonatorfrequenz in Übereinstimmung zu bringen und
- durch Variation der Irisöffnung kritische Kopplung zu erreichen.

Bei optimaler Abstimmung tritt die gesamte Leistung aus der Zuleitung in den Resonator ein und wird dort in der Impedanz R in Wärme umgewandelt. Es wird keine Leistung reflektiert. Für abweichende Mikrowellenfrequnzen

[6] Die Einstrahlung ist nichtresonant in Bezug auf die Elektronenspins, aber die Mikrowellenfrequenz entspricht genau der Resonanzfrequenz ν_{LC} des Resonators.

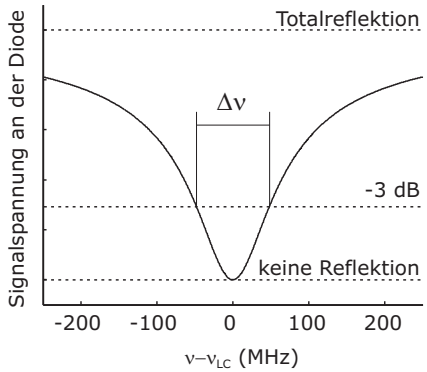

Abb. 8: Idealisierte Resonatormode für $Q_{\mathrm{L}} = 100$ bei einer Frequenz von 9.6 GHz.

tritt weniger Leistung in den Resonator ein und es tritt Reflektion auf. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ zwischen den beiden 3-db-Punkten, an denen gerade die Hälfte der Leistung reflektiert wird (Abb. 8), ist die *Bandbreite* des Resonators. Sie ist durch bandwidth

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{\mathrm{LC}}}{Q_{\mathrm{L}}} \tag{28}$$

gegeben.

3.3 Das Messprinzip

Nach der Abstimmung werden durch Variation des Magnetfeldes B_0 die Elektronenspins nach Gl. (4) in Resonanz gebracht, d.h., es wird die Bedingung $\omega_{\mathrm{mw}} = \omega_0$ bei konstanter Mikrowellenfrequenz durch Variation der Larmorfrequenz ω_0 erfüllt. Dadurch tritt nun die der Probe zusätzliche Mikrowellenabsorption auf. Die absorbierte Leistung wird über den Weg der longitudinalen Relaxation an die Umgebung abgegeben, also letztlich in Wärme umgewandelt. Im Ersatzschaltbild (Abb. 7) entspricht das einer Vergrößerung der Impedanz R. Dadurch ist Gl. (26) nicht mehr erfüllt und es kommt zur Reflektion von Leistung. Die Spannung am Eingang der Diode ändert sich, so dass sich auch der Strom am Ausgang der Diode ändert. Die Spannungsänderung am Diodeneingang ist durch

$$\Delta V_{\mathrm{refl}} = C\chi''(\omega)\,\eta Q_{\mathrm{L}} \tag{29}$$

gegeben,[7] wobei der Imaginärteil χ'' der magnetischen Suszeptibilität der Amplitude in einem EPR-Absorptionsspektrum entspricht. Der *Füllfaktor* η ist das Verhältnis der Integrale von B_1 über das Probenvolumen und das Resonatorvolumen

filling factor

$$\eta = \frac{\int_{\text{Probe}} B_1 \mathrm{d}V}{\int_{\text{Resonator}} B_1 \mathrm{d}V} \ , \tag{30}$$

und C ist eine apparative Konstante. Die Empfindlichkeit der Messung nimmt also proportional mit der belasteten Güte und dem Füllfaktor zu. Daher versucht man, für die CW-EPR-Spektroskopie Resonatoren mit möglichst geringen Mikrowellenverlusten zu konstruieren.

3.4 Die Linienform

Der Imaginärteil χ'' der magnetischen Suszeptibilität enstpricht der Amplitude der Projektion des Magnetisierungsvektors auf die xy-Ebene. Nur diese Amplitude wird durch die Diode detektiert, die Phaseninformation geht verloren. Die Amplitude der Projektion ist im Laborkoordinatensystem und im rotierenden Koordinatensystem gleich, so dass wir die Bloch-Gleichungen verwenden können, um die Abhängigkeit des Signals vom Resonanzoffset Ω und der Mikrowellenleistung zu untersuchen.

Bei kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung wird sich nach hinreichend langer Zeit ein stationärer Zustand ausbilden. Eine hinreichend lange Zeit ist dabei eine Zeit, die sehr viel länger ist als die Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Elektronenspins. Im stationären Zustand ist der Magnetisierungsvektor zeitlich konstant, es verschwinden also die Ableitungen der Komponenten von $\vec{M}$ nach der Zeit und wir erhalten aus Gl. (20) ein gewöhliches Gleichungssystem anstelle eines Differentialgleichungssystems,

$$\begin{aligned} 0 &= -\Omega_S M_y - \frac{M_x}{T_2} \ , \\ 0 &= \Omega_S M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \ , \\ 0 &= \omega_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \ . \ \langle \text{stat.Zustand} \rangle \end{aligned} \tag{31}$$

[7] Feher G. 1957. Sensitivity considerations in microwave paramagnetic resonance absorption techniques. Bell Syst Techol J 36:449–484.

Die Lösung dieses Gleichungssystems lautet

$$\begin{aligned} M_x &= M_0\omega_1 \frac{\Omega T_2^2}{1+\Omega^2 T_2^2+\omega_1^2 T_1 T_2} \ , \\ M_y &= -M_0\omega_1 \frac{T_2}{1+\Omega^2 T_2^2+\omega_1^2 T_1 T_2} \ , \\ M_z &= M_0 \frac{1+\Omega^2 T_2^2}{1+\Omega^2 T_2^2+\omega_1^2 T_1 T_2} \ . \ \langle \text{stat.Zustand} \rangle \end{aligned} \tag{32}$$

Für resonante Einstrahlung, $\omega_{\text{mw}} = \omega_0, \Omega = 0$ verschwindet die x-Komponente der Magnetisierung. Das Absorptionsspektrum ist also proportional zur y-Komponente. Für hinreichend kleine Mikrowellenleistungen und daher kleine ω_1 gilt

$$\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1 \ . \tag{33}$$

In diesem Fall können wir den Term $\omega_1^2 T_1 T_2$ im Nenner aller drei Magnetisierungskomponenten vernachlässigen. Die z-Magnetisierung ist dann näherungsweise die thermische Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 und die x- und y-Magnetisierung sind proportional zu ω_1. Man spricht deshalb vom linearen Regime. Mit Gl. (25) finden wir, dass das Signal im linearen Regime proportional zur Wurzel der Mikrowellenleistung P_{mw} ist.

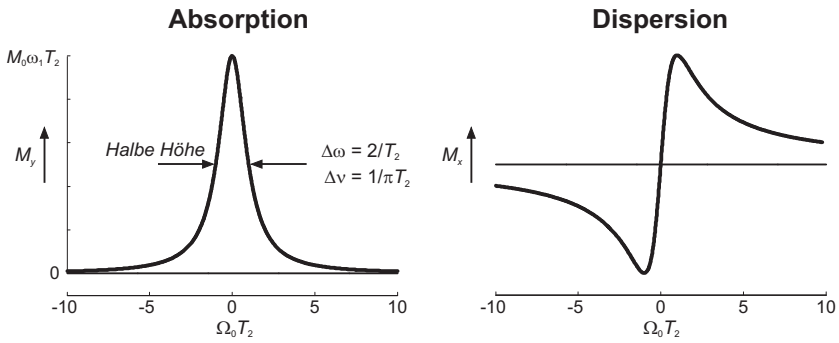

Abb. 9: Linienformen der Absorptionslinie (Gl. (34)) und Dispersionslinie (Gl. (35)) auf einer Winkelfrequenzachse.

Im linearen Regime vereinfacht sich der Ausdruck für die Form der Absorptionslinie zu

$$M_y(\Omega) = M_0\omega_1 T_2 \frac{1}{1+\Omega^2 T_2^2} \ . \ \langle \text{lin.Regime} \rangle \tag{34}$$

Das entspricht einer Lorentz-Linie mit der Breite $1/T_2$ auf einer Winkel-

frequenzachse. Auf einer Frequenzachse ist die Linie um einen Faktor 2π schmaler (Abb. 9)). Die Amplitude der Linie ist proportional zu T_2, also umgekehrt proportional zur Linienbreite. Das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} M_y(\Omega)$ hängt nicht von T_2 ab. Will man die Anzahldichte der Spins bzw. die Konzentration einer paramagnetischen Spezies mittels EPR-Spektroskopie bestimmen, muss man also das Integral der Absorptionslinie ermitteln. Da aber durch die Feldmodulation die 1. Ableitung $\mathrm{d}M_y/\mathrm{d}\Omega$ gemessen wird, ist das Doppelintegral des gemessenen Spektrums der Spinkonzentration proportional. Die Komponente M_x hat die Form einer Lorentz-Dispersionslinie,

$$M_x(\Omega) = M_0 \omega_1 T_2^2 \frac{\Omega}{1 + \Omega^2 T_2^2} \ . \ \langle \text{lin.Regime} \rangle \tag{35}$$

Da die Dispersionslinie breiter und damit das Verhältnis zwischen Signalamplitude und Rauschamplitude kleiner ist, misst man fast immer Absorptionsspektren. Die Absorptionsspektren sind bei Gegenwart mehrerer Linien auch besser aufgelöst.

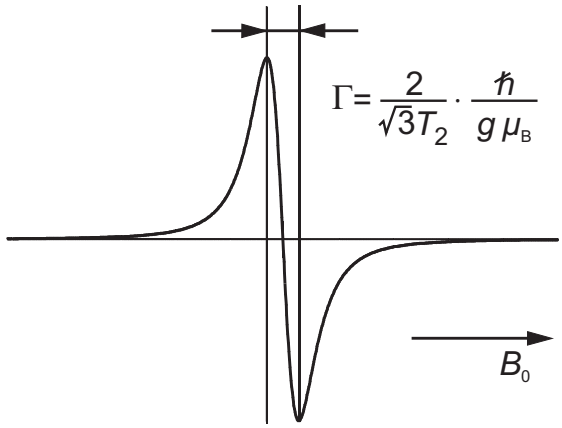

Abb. 10: Linienform der 1. Ableitung der Absorptionslinie auf einer Magnetfeldachse.

Durch die Feldmodulation wird die 1. Ableitung der Absorptionslinie gemessen. Die Linienbreite Γ wird dann als Peak-zu-Peak-Linienbreite angegeben (Abb. 10) und ist auf einer Winkelfrequenzskala durch $\Gamma = 2/\sqrt{3}T_2$ gegeben. Außerdem wird das Experiment nicht im Frequenzbereich sondern im Feldbereich durchgeführt. Über die Beziehung $\hbar\Omega = g\mu_\mathrm{B}\Delta B_0$ können Linienbreiten in Frequenzbereichsspektren in solche in Feldbereichsspektren umgerechnet werden. Für die Beziehung zwischen der Linienbreite in CW-

EPR-Spektren und der Relaxationszeit T_2 erhalten wir also

$$\Gamma = \frac{2}{\sqrt{3}T_2} \cdot \frac{\hbar}{g\mu_\mathrm{B}} \ . \tag{36}$$

Diese Beziehung kann allerdings nur dann zur Berechnung von T_2 verwendet werden, wenn andere Verbreiterungsmechanismen vernachlässigbar sind. In vielen Fällen führen nicht aufgelöste Hyperfeinkopplungen zu Kernspins zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung (heterogene Linienverbreiterung), die daran erkennbar ist, dass die Linienform keine 1. Ableitung einer Lorentzlinie sondern eine 1. Ableitung einer Voigt-Linie[8] oder einer Gauss-Linie ist.

3.5 Sättigung

Wenn die Beziehung (33) nicht mehr erfüllt ist, weichen die Abhängigkeit der Linienamplitude von der Mikrowellenleistung und die Linienform von den Ergebnissen für das lineare Regime ab. Durch den zusätzlichen Term im Nenner steigt die Amplitude weniger stark als mit der Wurzel der Leistung. Für sehr große Leistungen, $1 \ll \omega_1^2 T_1 T_2$ kann der Term 1 im Nenner vernachlässigt werden und wir erhalten für den resonanten Fall

$$M_y(\Omega = 0) = M_0/\omega_1 T_1 \ . \ \langle 1 \ll \omega_1^2 T_1 T_2 \rangle \tag{37}$$

In diesem Regime wird die Amplitude mit steigender Mikrowellenleistung kleiner. Die z-Magnetisierung nimmt dann sogar quadratisch mit ω_1 ab, ist also der Mikrowellenleistung umgekehrt proportional. Man spricht von einer *Sättigung* des Übergangs. saturation

Durch Messung der Signalamplitude als Funktion der Mikrowellenleistung erhält man Sättigungskurven. Wenn für den verwendeten Resonator die Beziehung zwischen P_mw und B_1 durch eine Kalibration bekannt ist,[9], kann das Produkt der beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 aus einer Anpassung der Sättigungskurve bestimmt werden.[10] Die Peak-zu-Peak-Linienbreite ΔB_pp in Abhängigkeit von B_1 kann mit dem Sättigungsfaktor

$$s = \frac{1}{1 + (g\mu_\mathrm{B}/\hbar)^2 \, B_1^2 T_1 T_2} \tag{38}$$

[8] Eine Voigt-Linie ist eine Konvolution einer Lorentzlinie mit einer Gausslinie

[9] Diese Beziehung variiert allerdings etwas mit der Probe, weil Q_L von der Probe abhängt

[10] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance- A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Dover Publications Inc., Minneola, 1983

als

$$\Delta B_{\mathrm{pp}} = \frac{1}{\sqrt{s}} \frac{2}{\sqrt{3} T_2} \cdot \frac{\hbar}{g \mu_{\mathrm{B}}} \tag{39}$$

ausgedrückt werden.

4 Der Spin-Hamilton-Operator

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Bisher haben wir isolierte Elektronenspins $S = 1/2$ in einem äußeren Magnetfeld betrachtet. In diesem Fall gibt es genau zwei Energieniveaus und einen spektroskopischen Übergang. Die gesamte Information liegt im g-Wert und dessen Orientierungsabhängigkeit sowie in den beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2. Allgemein können Elektronenspins jedoch miteinander und mit Kernspins wechselwirken. Durch solche Kopplungen zwischen Spins spalten die Energieniveaus weiter auf und es sind mehrere spektroskopische Übergänge zu beobachten. Die Abhängigkeit der Lage der Energieniveaus von den Wechselwirkungsparametern wird am einfachsten durch einen Spin-Hamilton-Operator beschrieben. Dieser Spin-Hamilton-Operator kann prinzipiell aus dem Hamilton-Operator des gesamten Systems abgeleitet werden, er berücksichtigt aber nur die Freiheitsgrade der Spins. Weil jeder Spin J_i nur eine endliche Zahl von möglichen Zuständen $2J_i + 1$ hat, ist auch der Spin-Hamilton-Operator endlichdimensional. Allgemein ist die Dimension des Hilbert-Raums, also die Anzahl der Energieniveaus

$$n_{\mathrm{H}} = \prod_i (2J_i + 1) \ . \tag{40}$$

Im Folgenden bezeichnen wir Elektronenspins mit dem Buchstaben S und Kernspins mit dem Buchstaben I. Für ein ungepaartes Elektron mit dem Spin $S = 1/2$ und ein Proton mit dem Spin $I = 1/2$ müssen wir also die Energien von $n_{\mathrm{H}} = 4$ Energieniveaus aus den Wechselwirkungsparametern berechnen. Für die fünf ungepaarten Elektronen in der $3d^5$-Konfiguration von Mn^{2+}-Ionen mit einem Gruppenspin $S = 5/2$, die an den ^{55}Mn-Kern mit dem Kernspin $I = 5/2$ koppeln, erhalten wir 36 Energienieveaus.
Der Spin-Hamilton-Operator enthält allgemein Beiträge der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments von Spins mit dem äußeren Magnetfeld (Zeeman-Terme), Beiträge der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments von Spins $J_i > 1/2$ mit elektrischen Feldgradienten und Beiträge

der Kopplung von magnetischen Dipolmomenten der Spins miteinander. Zeeman-Terme sind linear in Spinoperatoren und linear vom Magnetfeld abhängig. Ein Beispiel ist die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

$$\widehat{H}_{\mathrm{EZ}} = \frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar} \vec{B}_0^{\mathrm{T}} \vec{\vec{g}} \vec{\widehat{S}} \ . \tag{41}$$

Dabei haben wir den Hamilton-Operator statt in Energieeinheiten, wie in der Quantenmechanik sonst üblich, in Winkelfrequenzeinheiten ausgedrückt. Das ist für die Beschreibung von Magnetresonanzexperimenten bequemer und entspricht einer Division des Hamilton-Operators in Energieeinheiten durch $\hbar$. In der Notation von Gl. (41) ist

$$\vec{B}_0^{\mathrm{T}} = (B_x, B_y, B_z) \tag{42}$$

das statische Magnetfeld in Vektorschreibweise,[11]

$$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \tag{43}$$

die g-Matrix und

$$\vec{\widehat{S}} = \begin{pmatrix} \widehat{S}_x \\ \widehat{S}_y \\ \widehat{S}_z \end{pmatrix} \tag{44}$$

ein Vektoroperator für den Spin S, der aus den *kartesischen Spinoperatoren* $\widehat{S}_x$, $\widehat{S}_y$ und $\widehat{S}_z$ aufgebaut ist. Mit dieser Notation kann die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung beschrieben werden. Ausmultiplizieren (Abb. 11) ergibt

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{\mathrm{EZ}} &= \frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}(B_x g_{xx} \widehat{S}_x + B_y g_{yx} \widehat{S}_x + B_z g_{zx} \widehat{S}_x \\ &= B_x g_{xx} \widehat{S}_y + B_y g_{yy} \widehat{S}_y + B_z g_{zy} \widehat{S}_y \\ &= B_x g_{xz} \widehat{S}_z + B_y g_{yz} \widehat{S}_z + B_z g_{zz} \widehat{S}_z) \ . \end{aligned} \tag{45}$$

Im Laborkoordinatensystem, in dem ja $B_x = B_y = 0$ und $B_z = B_0$ gilt,

[11] Das hochgestellte T bedeutet, dass der Vektor transponiert ist, also als Zeilen-, nicht Spaltenvektor zu betrachten ist.

erhalten wir also

$$\widehat{H}_{\mathrm{EZ}} = \frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar} B_0 \left(g_{zx}\widehat{S}_x + g_{zy}\widehat{S}_y + g_{zz}\widehat{S}_z \right) \ . \tag{46}$$

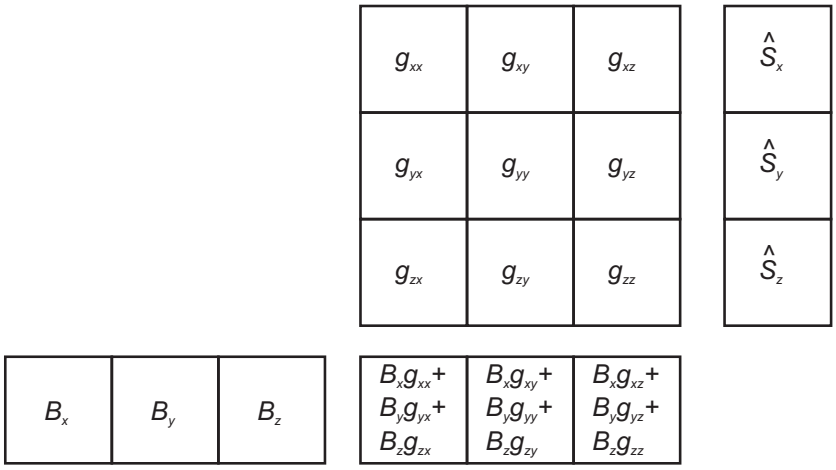

Abb. 11: Schema für die Ausmultiplikation von Termen des Hamilton-Operators.

Alle Terme außer den Zeeman-Termen sind bilinear in den Spinoperatoren und unabhängig vom äußeren Magnetfeld. In speziellen Fällen können Terme signifikant sein, die stärker vom Magnetfeld abhängen oder höher als bilinear in den Spinoperatoren sind. Auf solche Fälle gehen wir aber in dieser Vorlesung nicht ein.

4.2 Mathematische Darstellung von Spinoperatoren

Spinoperatoren für einen Spin $S = 1/2$ können durch Pauli-Matrizen dargestellt werden:

$$\widehat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \ , \tag{47}$$

$$\widehat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \ , \tag{48}$$

$$\widehat{S}_z = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \ . \tag{49}$$

Wie sich leicht nachprüfen lässt, erfüllen diese Definitionen die geforderten Kommutationseigenschaften

$$\begin{aligned}
\left[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y\right] &= \widehat{S}_x\widehat{S}_y - \widehat{S}_y\widehat{S}_x = i\widehat{S}_z \\
\left[\widehat{S}_y, \widehat{S}_z\right] &= i\widehat{S}_x \\
\left[\widehat{S}_z, \widehat{S}_x\right] &= i\widehat{S}_y \ . \qquad (50)
\end{aligned}$$

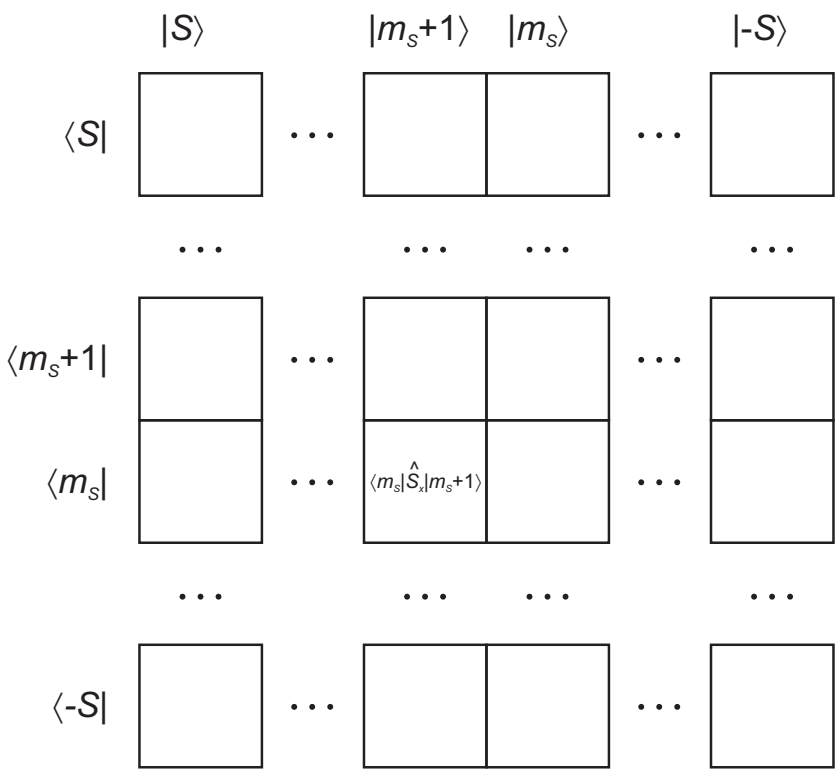

Abb. 12: Matrixdarstellung von Spinoperatoren.

Für Spins $S > 1/2$ kann man die Matrixelemente, die ungleich Null sind, durch folgende Gleichungen angeben

$$\begin{aligned}
\langle m_S|\widehat{S}_x|m_S+1\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{S\left(S+1\right) - m_S\left(m_S+1\right)} \\
\langle m_S|\widehat{S}_x|m_S-1\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{S\left(S+1\right) - m_S\left(m_S-1\right)} \\
\langle m_S|\widehat{S}_y|m_S+1\rangle &= \frac{i}{2}\sqrt{S\left(S+1\right) - m_S\left(m_S+1\right)}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\langle m_S|\widehat{S}_y|m_S-1\rangle &= -\frac{i}{2}\sqrt{S\,(S+1)-m_S\,(m_S-1)} \\
\langle m_S|\widehat{S}_z|m_S\rangle &= m_S \\
\langle m_S|\widehat{1}|m_S\rangle &= 1\ . \qquad (51)
\end{aligned}
$$

Hier haben wir außerdem den Einsoperator $\widehat{1}$ definiert, der keine Wirkung auf die Spins hat, aber zur Komplettierung der Basis erforderlich ist. Das durch Gl. (51) ausgedrückte Konzept ist in Abb. 12 illustriert. Der Ausdruck $\langle m_S|\widehat{S}_x|m_S+1\rangle$ bezeichnet das Matrixelement der Darstellung von $\widehat{S}_x$, das den Zustand $\langle m_S|$ mit dem Zustand $|m_S+1\rangle$ verbindet, wobei die Wellenfunktion des ersten Zustandes als bra und die des zweiten Zustandes als ket in der Dirac'schen Notation geschrieben ist.

Für Systeme mit mehr als einem Spin ist die Dimension des Zustandsraums (Hilbert-Raums) nach Gl. (40) gleich dem Produkt der Dimensionen der Zustandsräume der einzelnen Spins. Auch die Matrixdarstellungen der Spinoperatoren müssen diese Dimension haben. Das erreicht man, indem man das Tensorprodukt der Matrizen der einzelnen Operatoren bildet. Man spricht auch von Produktoperatoren. Als Beispiel betrachten wir Produktoperatoren für ein Spinsystem $S = 1/2$, $I = 1/2$:

$$
\begin{aligned}
\widehat{S}_j\widehat{I}_k &= \begin{pmatrix} S_{j,11} & S_{j,12} \\ S_{j,21} & S_{j,22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} I_{k,11} & I_{k,12} \\ I_{k,21} & I_{k,22} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} S_{j,11}I_{k,11} & S_{j,11}I_{k,12} & S_{j,12}I_{k,11} & S_{j,12}I_{k,12} \\ S_{j,11}I_{k,21} & S_{j,11}I_{k,22} & S_{j,12}I_{k,21} & S_{j,12}I_{k,22} \\ S_{j,21}I_{k,11} & S_{j,21}I_{k,12} & S_{j,22}I_{k,11} & S_{j,22}I_{k,12} \\ S_{j,21}I_{k,21} & S_{j,21}I_{k,22} & S_{j,22}I_{k,21} & S_{j,22}I_{k,22} \end{pmatrix}\ . \qquad (52)
\end{aligned}
$$

Jedes Element der ersten Matrix wird also durch sein Produkt mit der gesamten zweiten Matrix ersetzt. Um das Beispiel noch näher zu konkretisieren, betrachten wir den Produktoperator $\widehat{S}_z\widehat{I}_x$, dem wir bei der Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung begegnen werden. Nach den Gl. (47), (49) und (52) hat er die Matrixdarstellung

$$
\widehat{S}_z\widehat{I}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/4 \\ 0 & 0 & -1/4 & 0 \end{pmatrix}\ . \qquad (53)
$$

Der Operator $\widehat{S}_x$ für dieses Spinsystem ist als Produkt der Pauli-Matrix für $\widehat{S}_x$ eines isolierten Elektronenspins mit dem Einsoperator $\widehat{1}$ des Kernspins zu betrachten. Er hat demnach die Matrixdarstellung

$$\widehat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad \langle S = 1/2, I = 1/2 \rangle \tag{54}$$

Für die Programmierumgebung MATLAB existiert eine Bibliothek EasySpin,[12] die bereits eine Funktion `sop` zur Konstruktion von Spinoperatoren enthält.

4.3 Tensoren und Wechselwirkungsmatrizen

Die Information über die Orientierungsabhängigkeit der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung ist in Gl. (41) in der g-Matrix $\vec{\vec{g}}$ enthalten. Die g-Matrix verhält sich ähnlich wie ein Tensor zweiten Ranges, wie er allgemein zur Beschreibung der Orientierungsabhängigkeit vieler physikalischer Größen verwendet wird. Wenn man den Spinvektoroperator $\vec{\widehat{S}}$ im gleichen Koordinatensystem ausdrückt, wie den Magnetfeldvektor $\vec{B}_0$, so verhält sich $\vec{\vec{g}}$ exakt wie ein Tensor.[13]

Ein Tensor ist stets durch seine Matrixdarstellung *und* das Koordinatensystem definiert, für das diese Matrixdarstellung gilt. Eine Translation des Koordinatensystems lässt die Matrixdarstellung unverändert, eine Rotation führt aber zu einer Änderung. Es gibt ein ausgezeichnetes Koordinatensystem, in dem die Matrixdarstellung nur Diagonalelemente aufweist. Dieses Koordinatensystem bezeichnet man als *Hauptachsensystem*. Speziell das Hauptachsensystem der g-Matrix wird oft als *Molekülkoordinatensystem* bezeichnet. Die Orientierung des Moleküls im *Laborkoordinatensystem* wird dann durch die drei Euler-Winkel α, β und γ beschrieben, die das Molekülkoordinatensystem $(x_\mathrm{M}, y_\mathrm{M}, z_\mathrm{M})$ in das Laborkoordinatensystem $(x_\mathrm{L}, y_\mathrm{L}, z_\mathrm{L})$ überführen. In Abb. 13 ist das Molekülkoordinatensystem blau gezeichnet.

principal axes system
molecular frame
laboratory frame

Die erste Rotation erfolgt mit dem Winkel α um die z-Achse. Dadurch wird das rot gezeichnete Koordinatensystem (x', y', z') erzeugt. Die blaue z-Achse und die rote z'-Achse stimmen überein. Danach wird um die soeben neu ge-

[12] http://www.easyspin.ethz.ch/

[13] Es ist in der EPR-Spektroskopie nicht immer bequem, dieser Konvention zu folgen. Darauf kommen wir später zu sprechen.

nerierte y'-Achse mit dem Winkel β rotiert und damit das grün dargestellte Koordinatensystem (x'', y'', z'') erzeugt. Dabei stimmen die Achsen y' und y'' überein. Die letzte Rotation um die soeben generierte z''-Achse mit dem Winkel γ erzeugt das orange dargestellte Laborkoordinatensystem.

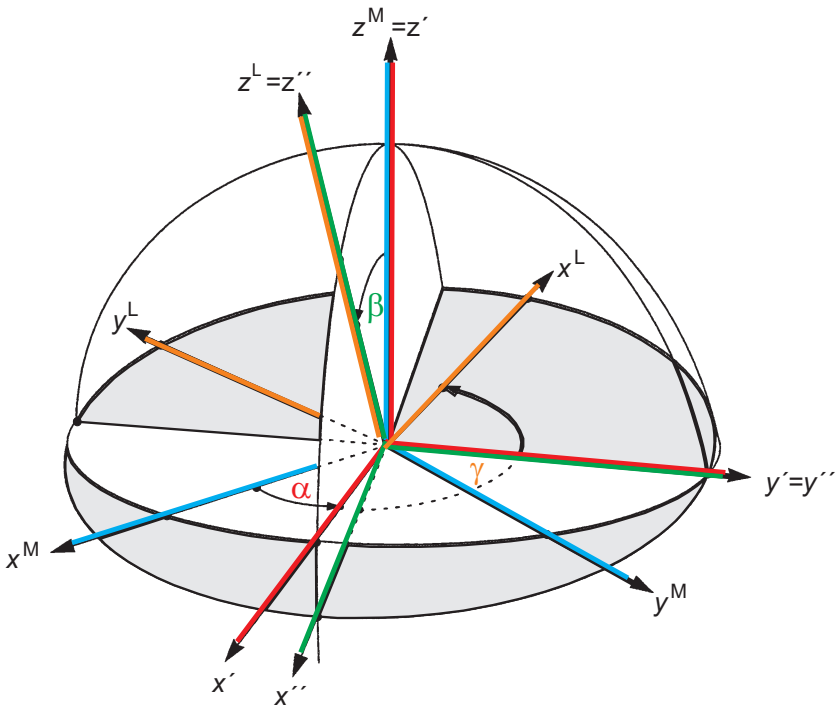

Abb. 13: Überführung des Molekülkoordinatensystems $(x_\mathrm{M}, y_\mathrm{M}, z_\mathrm{M})$ in das Laborkoordinatensystem $(x_\mathrm{L}, y_\mathrm{L}, z_\mathrm{L})$ durch Eulerrotationen.

Mathematisch lassen sich die Rotationen durch Rotationsmatrizen ausdrücken. Es gelten

$$\mathbf{R}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} , \tag{55}$$

$$\mathbf{R}_{y'}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} , \tag{56}$$

und

$$\mathbf{R}_{z''}(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \tag{57}$$

Die Transformation der g-Matrix aus dem Molekülkoordinatensystem in das Laborkoordinatensystem wird dann durch

$$\vec{\vec{g}}^{\mathrm{L}} = \mathbf{R}^{\mathrm{T}} \vec{\vec{g}}^{\mathrm{M}} \mathbf{R} \tag{58}$$

beschrieben, wobei die Rotationsmatrix

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \tag{59}$$

das Produkt der drei Rotationsmatrizen $\mathbf{R}_z(\alpha)$, $\mathbf{R}_{y'}(\beta)$ und $\mathbf{R}_{z''}(\gamma)$ ist. Die EasySpin-Bibliothek enthält auch eine Funktion `erot` zur Berechnung von Rotationsmatrizen aus Eulerwinkeln und eine Funktion `eulang` zur Berechnung von Eulerwinkeln aus der Rotationsmatrix. Eulerrotationen sind immer dann bequem, wenn wir die relative Orientierung zweier Wechselwirkungsmatrizen bzw. Tensoren beschreiben müssen.

4.4 Orientierungsabhängigkeit von Wechselwirkungen

In Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds ist der Raum isotrop und alle Wechselwirkungsenergien sind unabhängig von der absoluten Orientierung eines Moleküls im Raum. Die Übergangsfrequenzen entsprechen energetischen Aufspaltungen im statischen Magnetfeld, das durch den Vektor $\vec{B}_0$ beschrieben wird und nur eine Achse des Laborkkordinatensystems festlegt, nämlich die z-Achse. Die Orientierung des statischen Magnetfelds im Molekülkoordinatensystem kann durch nur zwei Polarwinkel θ und ϕ charakterisiert werden. Ein dritter Winkel muss nur berücksichtigt werden, um Übergangsmomente bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, also um zu ermitteln, wie stark ein Übergang an die elektromagnetische Strahlung ankoppelt. Dazu muss nämlich die Richtung des oszillierenden Feldes $\vec{B}_1$ und damit die x-Achse des Laborkoordinatensystems bekannt sein.
Zur Berechnung der Orientierungsabhängigkeit der Übergangsfrequenz ist es am bequemsten, den Magnetfeldvektor in das Molekülkoordinatensystem zu transformieren, in dem die g-Matrix die Form

$$\vec{\vec{g}}^{\mathrm{M}} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \tag{60}$$

hat. Die Transformation des Vektors $\vec{B}_0$ wird durch

$$\vec{B}_0^{\mathrm{M}} = \vec{B}_0^{\mathrm{M}}\mathbf{R} = B_0\left(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta\right) \tag{61}$$

mit $\alpha = 0$, $\beta = \theta$ und $\gamma = -\phi$ beschrieben, wobei $\mathbf{R}$ durch Gl. (59) gegeben ist. Damit erhalten wir aus Gl. (41) für den Hamiltonoperator der Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung

$$\widehat{H}_{\mathrm{EZ}} = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}\left(g_x \sin\theta\cos\phi\widehat{S}_x + g_y \sin\theta\sin\phi\widehat{S}_y + g_z\cos\theta\widehat{S}_z\right) . \tag{62}$$

Dieser Hamiltonoperator kann diagonalisiert und in seinem Hauptachsensystem als

$$\widehat{H}_{\mathrm{EZ}} = \frac{g\mu_B B_0}{\hbar}\widehat{S}_z \tag{63}$$

ausgedrückt werden, wobei der effektive g-Wert durch

$$g\left(\theta,\phi\right) = \sqrt{g_x^2\sin^2\theta\cos^2\phi + g_y^2\sin^2\theta\sin^2\phi + g_z^2\cos^2\theta} \tag{64}$$

gegeben ist.
In Lösung mittelt sich die Anisotropie des g-Werts aus und es wird nur der isotrope g-Wert

$$g_{\mathrm{iso}} = \frac{g_x + g_y + g_z}{3} \tag{65}$$

beobachtet. Generell kann man den isotropen Anteil einer Tensorgröße durch Spurbildung über die Matrix berechnen

$$g_{\mathrm{iso}} = \frac{1}{3}\mathrm{Spur}\left(\vec{\vec{g}}\right) . \tag{66}$$

Diese Gleichung gilt unabhängig von dem Koordinatensystem, in dem der Tensor als Matrix dargestellt ist. Die Spur einer Matrix ist die Summe der Diagonalelemente geteilt durch die Anzahl der Diagonalelemente.

4.5 Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

Der bei weitem dominierende Beitrag zur Abweichung des g-Werts vom g-Wert des freien Elektrons ist die *Spin-Bahn-Kopplung*. In der Regel verschwindet der Bahndrehimpuls im Grundzustand. Zur Spin-Bahn-Kopplung tragen daher nur Beimischungen von angeregten Zuständen bei. Da die Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Molekülorbital (MO) in das einfach besetzte Molekülorbital (*singly occupied molecular orbital, SOMO*)

spin orbit coupling

in dem ehemal besetzten MO ein ungepaartes Elektron hinterlässt, müssen bezüglich der Beimischung sowohl die im Grundzustand besetzten als auch die unbesetzten MO berücksichtigt werden. Eine störungstheoretische Rechnung zeigt, dass die Beimischung umgekehrt proportional zur Energiedifferenz $E_0 - E_m$ zwischen dem SOMO und dem besetzten oder unbesetzten MO (Laufindex m) ist, aus dem oder in das die Anregung erfolgt. Drückt man die MO als Linearkombination von Atomorbitalen aus (Laufindex k), so findet man für die Elemente der g-Matrix

$$g_{ij} = g_e \partial_{ij} + 2 \sum_k \sum_{m \neq 0} \frac{\lambda_k \langle m | \widehat{l}_{ki} | 0 \rangle \langle 0 | \widehat{l}_{kj} | m \rangle}{E_0 - E_m} \ , \tag{67}$$

wobei λ_k die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Atoms k ist, die Indizes i und j über die Koordinatenachsen x, y und z laufen und $\widehat{l}_{ki}$ die i-te kartesische Komponente des Bahndrehimpulsoperators $\vec{\widehat{l}}$ für das Atom k ist. Das Kronecker-Symbol ∂_{ij} ist durch $\partial_{ii} = 1$ und $\partial_{ij} = 0$ für $i \neq j$ gegeben, d.h. der konstante Term g_e trägt nur zu den Diagonalelementen der g-Matrix bei. Die Symbole $\langle m|$ und $|m\rangle$ für die Atomorbitale sind so zu interpretieren, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit des Orbitals durch das ungepaarte Elektron schon enthalten ist.

Spindichte in s-Orbitalen trägt also nicht zur Abweichung des g-Werts von g_e bei, weil der Bahndrehimpuls für s-Orbitale verschwindet. Für p-, d- und f-Orbitale führt die Spin-Bahn-Kopplung mit einem unbesetzten MO ($E_0 - E_m < 0$) zu einer negativen Verschiebung des g-Werts gegenüber g_e, also zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanzlinien, während die Spin-Bahn-Kopplung zu einem besetzten Orbital zu einer positiven Verschiebung (Tieffeldverschiebung) führt. Ein Sonderfall ist das d_{z^2}-Orbital, das durch den Operator $\widehat{l}_z$ an keines der anderen Orbitale ankoppelt. Wenn die Spindichte in einem Nebengruppenmetallkomplex also hauptsächlich in einem d_{z^2}-Orbital lokalisiert ist, so liegt g_z sehr nahe bei g_e.

Die Spin-Bahn-Kopplung ist ein relativistischer Effekt, was bedeutet, dass die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ_k generell mit der Masse zunehmen. Die genaue Abhängigkeit ist allerdings nicht monoton und nicht einfach vorhersagbar. Elemente der zweiten Periode, aus denen die meisten organischen Radikale aufgebaut sind, haben jedenfalls sehr kleine λ_k, so dass g_{iso} in der Regel nur wenig von g_e abweicht und $g-$Ansiotropie ebenfalls sehr klein ist. Ausnahmen treten auf, wenn das SOMO und das LUMO nahezu entartet

sind, wie es z.B. bei den aus Alkohoeln abgeleiteten Alkoxy-Radikalen der Fall ist. Dann wird $E_0 - E_m$ für das LUMO sehr klein und es treten trotz der relativ kleinen Spin-Bahn-Kopplungskonstante erhebliche g-Verschiebungen auf.

4.6 Die Nullfeldaufspaltung

Die magnetischen Momente mehrerer ungepaarter Elektronen in einem Molekül, Übergangsmetallion oder Lanthanoidion koppeln so stark miteinander, dass das Gesamtsystem am Bequemsten durch einen Gruppenspins $S > 1/2$ beschrieben werden kann. Im *Hochspin-Zustand* sind alle n Einzelspins parallel und die Spinquantenzahl ist $S = n/2$. Dieser Zustand entspricht der Hund'schen Regel und ist in schwachen Ligandenfeldern realisiert, zum Beispiel in vielen Komplexen von Fe(III) mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$. Ist hingegen das Ligandenfeld so stark, dass die Aufspaltung der symmetrieverschiedenen Orbitale größer ist als die Elektronenpaarungsenergie, so werden zunächst die Orbitale niedrigster Energie so weit wie möglich besetzt, wodurch es zu teilweiser Spinkompensation kommt. Bei Fe(III) in einem starken oktaedrischen Ligandenfeld ergibt sich dann ein *Niedrigspin-Zustand* mit $S = 1/2$. In Ligandenfeldern niedrigerer Symmetrie können auch Zwischenzustände auftreten, bei Fe(III) z. B. die Spinquantenzahl $S = 3/2$. Dieser Fall ist aber seltener, weil die Energiedifferenz der in der Mitte gelegenen Orbitale sowohl zu den niedriger gelegenen als auch zu den höher gelegenen Orbitalen größer sein muss als die Elektronenpaarungsenergie. Der häufigste Zustand mit $S > 1/2$ für organische Moleküle ist der Triplettzustand ($S = 1$), der durch optische Anregung und *intersystem crossing* bevölkert werden kann. Speziell als magnetische Materialien versucht man in letzter Zeit auch organische Moleküle mit einem Hochspin-Grundzustand zu erzeugen. Auch kleine Moleküle können einen Hochspin-Grundzustand aufweisen. Das bekannteste Beispiel ist Sauerstoff mit $S = 1$.

high-spin state

low-spin state

Die Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Spins trägt sowohl zur Aufspaltung der Energieniveaus mit unterschiedlicher Spinquantenzahl S als auch zur Aufspaltung der Unterniveaus mit unterschiedlichen Magnetquantenzahlen m_S bei. Wenn die erste dieser Aufspaltungen sehr viel größer ist als die thermische Energie, dann ist es bequemer die Aufspaltung der Unterniveaus neu zu parametrisieren. Da sie auch im Nullfeld nicht verschwindet, wird sie als *Nullfeldaufspaltung*, mitunter auch als

zero field splitting

Feinaufspaltung bezeichnet.
Die Aufspaltung der Unterniveaus hat keinen isotropen Anteil. Die drei Hauptwerte des entsprechenden Tensors sind also nicht unbhängig, ihre Summe muss Null ergeben. In seinem Hauptachsensystem kann der Nullfeldaufspaltungstensor daher durch zwei Parameter D und E charakterisiert werden

$$\begin{aligned} D &= \frac{3}{2} D_z \\ E &= \frac{1}{2} \left(D_x - D_y \right) \ . \end{aligned} \tag{68}$$

Der Hamiltonoperator dieser Wechselwirkung hat in seinem Hauptachsensystem die Form

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{ZFS} &= \vec{\widehat{S}}^{\mathrm{T}} \vec{\vec{D}} \vec{\widehat{S}} \\ &= D_x \widehat{S}_x^2 + D_y \widehat{S}_y^2 + D_z \widehat{S}_z^2 \\ &= D \left[\widehat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \left(\widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_x^2 \right) \right] + E \left(\widehat{S}_x^2 - \widehat{S}_y^2 \right) \\ &= D \left[\widehat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S \left(S + 1 \right) \right] + \frac{1}{2} E \left(\widehat{S}_+^2 + \widehat{S}_-^2 \right) \ . \end{aligned} \tag{69}$$

Um zur letzten Zeile von Gl. (69) zu gelangen, haben wir berücksichtigt, dass $\widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 = \vec{\widehat{S}}^2$ ist und der Eigenwert von $\vec{\widehat{S}}^2$ durch $S(S+1)$ gegeben ist. Zusätzlich haben wir die Operatoren

$$\widehat{S}_+ = \widehat{S}_x + i \widehat{S}_y \ \langle \text{raising operator} \rangle \tag{70}$$

und

$$\widehat{S}_- = \widehat{S}_x - i \widehat{S}_y \ \langle \text{lowering operator} \rangle \tag{71}$$

eingeführt, welche die Magnetquantenzahl um Eins erhöhen bzw. erniedrigen. Der Term $\frac{1}{3} S(S+1)$ enthält implizit den Einsoperator $\widehat{1}$ als zusätzlichen Faktor, damit die Dimension stimmt.
Die Nullfeldaufspaltung kann auch als Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des Gruppenspins mit der Ladungsverteilung aufgefasst werden, also als eine elektronische Quadrupolwechselwirkung. Der Hauptbeitrag rührt wie bei den Abweichungen des g-Werts von g_e von der Spin-Bahn-Kopplung her. Für Nebengruppenmetallkomplexe gilt in guter Näherung

$$\vec{\vec{g}} = g_e \vec{\vec{1}} + 2 \lambda \vec{\vec{\Lambda}} \tag{72}$$

und

$$\vec{\vec{D}} = \lambda^2 \vec{\vec{\Lambda}} \; . \tag{73}$$

Die Nullfeldaufspaltung enthält nur Terme, die quadratisch in den Spinoperatoren sind. Daher ist auch ihr Energiebeitrag proportional zu m_S^2. In erster Ordnung trägt diese Wechselwirkung also nicht zur Energiedifferenze zwischen Niveaus $|+m_S\rangle$ und $|-m_S\rangle$ bei, insbesondere also auch nicht zur Energiedifferenz des erlaubten Übergangs $|-1/2\rangle \leftrightarrow |+1/2\rangle$. Für halbzahlige Gruppenspins S gibt es also immer einen erlaubten Übergang, der in erster Ordnung von der Nullfeldaufspaltung unbeeinflusst bleibt. Für ganzzahlige Gruppenspins werden hingegen alle Übergänge durch die Nullfeldaufspaltung anisotrop verbreitert. Außer in speziellen Symmetrien ist diese anisotrope Verbreiterung oft so groß, dass die Übergänge bei üblichen EPR-Frequenzen im Feld eines Elektromagneten gar nicht beobachtet werden können. Solche Systeme nennt man *EPR silent*. Ein Beispiel sind viele low-spin Ni(II)-Komplexe ($3d^8, S = 1$). Bei hohen Feldern und höheren Mikrowellenfrequenzen können solche Systeme allerdings sehr wohl mittels EPR-Spektroskopie beobachtet werden.
Die Nullfeldaufspaltung kann auch für halbzahlige Spins viel größer sein als die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung bei erreichbaren Magnetfeldern, was z.B. für high-spin Fe(III)-Komplexe der Fall ist. Dann beobachtet man prinzipiell nur Übergänge des Typs $|-m_S\rangle \leftrightarrow |+m_S\rangle$, die dann allerdings auch für $\Delta m_S \neq 1$ erlaubt sein können. Wenn die Nullfeldaufspaltung viel größer ist als die thermische Energie, dann ist nur eines dieser Zustandspaare bevölkert und man beobachtet nur einen Übergang. Auch das ist bei high-spin Fe(III)-Komplexen in der Regel der Fall. Dieses beobachtete Zweiniveausystem kann man dann wieder durch einen effektiven Spin $S' = 1/2$ beschreiben, dessen effektiver g-Tensor allerdings nicht mehr wie wirkliche g-Tensoren feldunabhängig ist.

4.7 Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die klassische Wechselwirkungsenergie zweier magnetischer Dipole $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ ist durch

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left[\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} \left(\vec{\mu}_1 \vec{r}\right) \left(\vec{\mu}_2 \vec{r}\right) \right] \tag{74}$$

gegeben. Die Orientierungsabhängigkeit kann als Funktion der Winkel θ_1, θ_2 zwischen den beiden Dipolen und ihrer Verbindungsachse und des Dieder-

winkels ϕ zwischen den Dipolen beschrieben werden (Abb. 14a), analog zur Wechselwirkung zweier elektrischer Dipole, die in der Vorlesung „Aufbau und Dynamik der Materie“ behandelt wurde. Wir finden

$$E = -\frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left(2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi\right) \ . \tag{75}$$

Die Abstandsabhängigkeit kann zur Abstandsmessung genutzt werden, falls die beiden magnetischen Momente bekannt sind. Das ist bei Spins in der Regel der Fall.

Wenn die Wechselwirkung der beiden Dipole mit einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$ isotrop ist und alle anderen Wechselwirkungen dominiert, so sind die beiden Dipole in guter Näherung parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet. Dann gilt $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ und $\phi = 0$ (Abb. 14b), so dass sich mit $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$ Gl. (75) zu

$$E = \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left(1 - 3\cos^2\theta\right) \tag{76}$$

vereinfacht. Für Spins gilt diese Näherung, wenn die Anisotropie des g-Tensors vernachlässigt werden kann und die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung viel größer ist als die Hyperfeinwechselwirkung (Hochfeldnäherung).

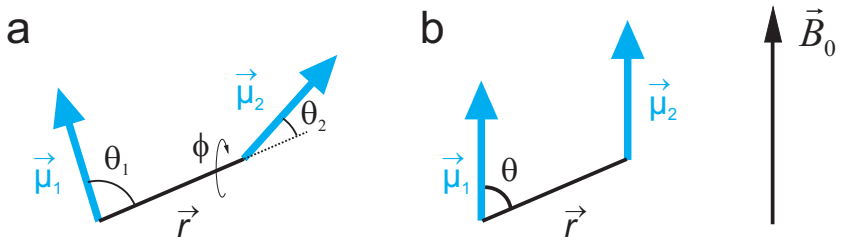

Abb. 14: Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen. a) Beliebige Orientierung der Dipole. b) Die Dipole sind entlang eines äußeren statischen Magnetfelds $\vec{B}_0$ ausgerichtet.

Den entsprechenden Spin-Hamilton-Operatoren in Winkelfrequenzeinheiten erhalten wir nach dem Korrespondenzprinzip für den allgemeinen Fall als

$$\widehat{H}_{\mathrm{dd}} = \vec{\widehat{S}}_1^{\mathrm{T}} \vec{D} \vec{\widehat{S}}_2 = \frac{1}{r^3} \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_1 g_2 \mu_{\mathrm{B}}^2 \left[\vec{\widehat{S}}_1 \vec{\widehat{S}}_2 - \frac{3}{r^2} \left(\vec{\widehat{S}}_1 \vec{r}\right) \left(\vec{\widehat{S}}_2 \vec{r}\right)\right] \ . \tag{77}$$

Für den Fall von entlang dem äußeren Magnetfeld ausgerichteten Spins

bleibt die allgemeine Form $\vec{\hat{S}}_1^{\mathrm{T}} \vec{\vec{D}} \vec{\hat{S}}_2$ bestehen und der Tensor $\vec{\vec{D}}$ vereinfacht sich in seinem Hauptachsensystem zu

$$\vec{\vec{D}} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \frac{g_1 g_2 \mu_{\mathrm{B}}^2}{r^3} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\omega_{\mathrm{dd}} & & \\ & -\omega_{\mathrm{dd}} & \\ & & 2\omega_{\mathrm{dd}} \end{pmatrix} . \tag{78}$$

Für $g_1 = g_2 = g_e$ kann die Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Kopplungsfrequenz als

$$\nu_{\mathrm{dd}} = \frac{\omega_{\mathrm{dd}}}{2\pi} = \frac{C_{\mathrm{dd}}}{r^3} \tag{79}$$

mit $C_{\mathrm{dd}} = 52,04$ MHz nm^3 ausgedrückt werden. Wenn wir annehmen, dass mit typischen Relaxationszeiten T_2 von einigen Mikrosekunden Kopplungsfrequenzen bis zu einer unteren Grenze von etwa 100 kHz gemessen werden können, so erhalten wir eine obere Grenze von etwa 8 nm für Abstandsmessungen, die auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronenspins beruhen.

Wir haben bisher angenommen, dass die Geometrie durch einen festen Abstand und feste Winkel zwischen den magnetischen Momenten definiert werden kann. Strenggenommen ist das für Elektronenspins nicht der Fall, weil Elektronen prinzipiell eine räumliche Verteilung aufweisen. Wenn der Abstand zwischen zwei Elektronenspins jedoch sehr viel größer ist als die Verteilungsbreite, dann ist die bisher diskutierte *Punkt-Dipol-Näherung* eine gute Näherung. Das ist zum Beipiel für Nitroxid-Spin-Sonden der Fall, in denen man sich den Elektronenspin in guter Näherung in der Mitte der N-O-Bindung lokalisiert denken kann.

point dipole approximation

4.8 Die Austausch-Wechselwirkung

Wir betrachten nun zwei ungepaarte Elektronen, die sich in schwach überlappenden Orbitalen aufhalten. Der Begriff eines schwachen Überlapps bedeutet dabei, dass eine Beschreibung des Systems mit zwei individuellen, miteinander gekoppelten Spins bequemer ist, als eine Beschreibung mit einem Gruppenspin. Die Wechselwirkung der beiden Elektronen wird einen dipolaren Anteil haben. Es tritt aber noch eine weitere Wechselwirkungsenergie auf, die damit zusammenhängt, dass die mittlere elektrostatische Wechselwirkung zweier Elektronen davon abhängt, ob sie den gleichen Spinzustand oder verschiedene Spinzustände aufweisen.

Elektronen sind Fermionen, so dass ihre Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich eines Austauschs der beiden Elektronen sein muss. Die Wellenfunktion wechselt beim Austausch also lediglich das Vorzeichen. Für den Singulettzustand (antiparallele Spins) ist der Spinanteil antisymmetrisch, so dass der Orbitalanteil symmetrisch sein muss. Für den Triplettzustand (parallele Spins) ist hingegen der Spinanteil symmetrisch, so dass der Orbitalanteil antisymmetrisch sein muss. Aus den beiden Orbitalen ψ_1 und ψ_2 der isolierten Spins müssen wir daher für den Singulettzustand eine symmetrische Linearkombination

$$\psi_{\mathrm{s}}\left(r_1, r_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1\left(r_1\right)\psi_2\left(r_2\right) + \psi_2\left(r_1\right)\psi_1\left(r_2\right)\right] \tag{80}$$

und für den Triplettzustand eine antisymmetrische Linearkombination

$$\psi_{\mathrm{a}}\left(r_1, r_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1\left(r_1\right)\psi_2\left(r_2\right) - \psi_2\left(r_1\right)\psi_1\left(r_2\right)\right] \tag{81}$$

bilden. Die Coulomb-Energie durch Abstoßung der beiden Elektronen ist symmetrisch, so dass sich die Energien der beiden Linearkombinationen unterscheiden. Der Unterschied kann durch das Austauschintegral

$$J = -2e^2 \int \frac{\psi_1^*\left(r_1\right)\psi_2^*\left(r_2\right)\psi_1\left(r_2\right)\psi_2\left(r_1\right)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 \tag{82}$$

quantifiziert werden. Verschiedene Lehrbücher unterscheiden sich leider in der Definition von J, sowohl das Vorzeichen als auch der Faktor 2 können fehlen. Die hier gewählte Konvention hat den Vorteil, dass J ohne weitere Faktoren als Parameter im Austauschterm des Spin-Hamilton-Operators auftritt

$$\widehat{H}_{\mathrm{exch}} = J\vec{\widehat{S}}_1\vec{\widehat{S}}_2 = J\left(\widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2x} + \widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2y} + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}\right) \ . \tag{83}$$

In dieser Form der Herleitung ist die Austausch-Wechselwirkung rein isotrop und für viele Fälle, insbesondere für organische Radikale, ist die Annahme einer rein isotropen Austasuch-Wechselwirkung auch zulässig.

Für gut lokalisierte Elektronen resultiert die Austausch-Wechselwirkung aus dem Überlapp der äußeren Orbitalbereiche, in denen die Wellenfunktion exponentiell abfällt. Man erwartet dann auch einen exponentiellen Abfall der Austausch-Wechselwirkung mit dem Abstand r. Da dieser exponentielle Abfall stärker ist als der Abfall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit $1/r^3$, wird bei hinreichend langen Abständen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung die

Kopplung zwischen zwei Elektronenspins dominieren. In der Regel ist das ab einem Abstand von etwa 1,5 nm der Fall. Wenn zwischen den beiden paramagnetischen Zentren ein durchgehender Konjugationspfad existiert oder die Matrix leitfähig ist, so kann die Austauschwechselwirkung aber auch bei noch längeren Abständen von Bedeutung sein.

4.9 Austausch- und Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

Wir betrachten nun ein System von zwei Elektronenspins in isotroper Umgebung, das im Laborkoordinatensystem durch den Hamiltonoperator

$$\widehat{H} = \frac{g_1 \mu_\mathrm{B} B_0}{\hbar} \widehat{S}_{1,z} + \frac{g_2 \mu_\mathrm{B} B_0}{\hbar} \widehat{S}_{2,z} + J \left(\widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2x} + \widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2y} + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z} \right) \tag{84}$$

beschrieben werden kann. Im rotierenden Koordinatensystem erhalten wir mit den *Resonanzabweichungen* $\Omega_1 = g_1 \mu_\mathrm{B} B_0/\hbar - \omega_\mathrm{mw}$ und $\Omega_2 = g_2 \mu_\mathrm{B} B_0/\hbar - \omega_\mathrm{mw}$ den statischen Hamiltonoperator resonance offset

$$\widehat{H} = \Omega_1 \widehat{S}_{1,z} + \Omega_2 \widehat{S}_{2,z} + J \left(\widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2x} + \widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2y} + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z} \right) \ , \tag{85}$$

dessen Matrixdarstellung

$$\widehat{H}_0 = \begin{pmatrix} \frac{\Omega_1+\Omega_2}{2} + \frac{J}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Omega_1-\Omega_2}{2} - \frac{J}{4} & \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J}{2} & \frac{\Omega_2-\Omega_1}{2} - \frac{J}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\Omega_1+\Omega_2}{2} + \frac{J}{4} \end{pmatrix} \tag{86}$$

ist. Um die Eigenwerte und Eigenzustände (Eigenvektoren) zu erhalten, müssen wir diese Matrix diagonalisieren. Die Matrix is bereits blockdiagonal, wir müssen uns also nur um den nichtdiagonalen 2×2-Block in der Mitte kümmern, der einer Überlagerung (Mischung) der Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ entspricht. Zur Vereinfachung substituieren wir $\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_2$. Die zu diagonalisierende Submatrix hat dann die Form

$$\begin{pmatrix} \frac{2\Delta\Omega - J}{4} & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & \frac{-2\Delta\Omega - J}{4} \ . \end{pmatrix} \tag{87}$$

Allgemein kann man die Konstruktion der Eigenzustände als Rotation im Zustandsraum betrachten. In einem geeigneten Koordinatensystem haben einen Beitrag $\Delta\Omega$ in z-Richtung und einen Beitrag J in x-Richtung, wie

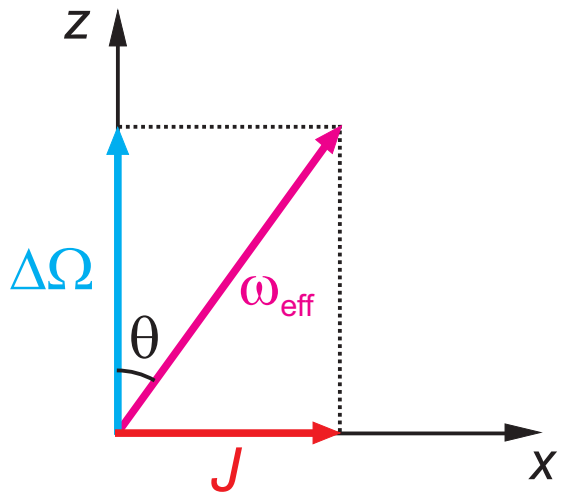

Abb. 15: Zustandsmischung durch orthogonale Beiträge zum lokalen Feld. Betrachtet wird hier ein fiktiver Spin $S' = 1/2$, der den Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ eines Zweispinsystems entspricht. Diese Zustände sind durch die Differenz der Resonanzfrequenze beider Spins $\Delta\Omega$ aufgespalten und werden durch die Austauschkopplung J gemischt. Die effektive Winkelfrequenz des Übergangs ergibt sich durch Vektoraddition.

man durch Vergleich mit den Pauli-Matrizen für einen fiktiven Spin $S' = 1/2$ findet.[14] Diese Beiträge kann man als Felder in z- bzw. x-Richtung am Ort des Spins ansehen (Abb. 15). Das effektive Feld entspricht dann

$$\omega_{\text{eff}} = \sqrt{\Delta\Omega^2 + J^2} \ . \tag{88}$$

Es schließt einen Winkel θ_J mit der z-Achse ein, wobei

$$\begin{aligned} \cos\theta_J &= \frac{\Delta\Omega}{\omega_{\text{eff}}} \\ \sin\theta_J &= \frac{J}{\omega_{\text{eff}}} \\ \tan\theta_J &= \frac{J}{\Delta\Omega} \end{aligned} \tag{89}$$

sind. Eine Drehung um die y-Achse mit dem Winkel $-\theta_J$ orientiert das effektive Feld entlang der neuen z-Richtung. Das entspricht einer Diagonalisierung des Hamiltonoperators, denn die Matrixdarstellungen aller z-Operatoren sind diagonal. Sie kann durch einen Operator $-\theta_J \widehat{S}'_y$ beschrieben

[14] Der fiktive Spin entspricht dem Zweiniveausystem, das nur die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ enthält

werden. Alternativ kann man im ursprünglichen Spinsystem den Operator $-\theta_J(\widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2x} - \widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2y})$ verwenden.
Die Anwendung diese Operators auf die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ erzeugt Linearkombinationen

$$|\psi_2\rangle = \cos\frac{\theta_J}{2}|\alpha\beta\rangle + \sin\frac{\theta_J}{2}|\beta\alpha\rangle \tag{90}$$

mit der Energie (Winkelfrequenz)

$$\omega_2 = \omega_{\text{eff}}/2 - J/4 \tag{91}$$

und

$$|\psi_3\rangle = \sin\frac{\theta_J}{2}|\alpha\beta\rangle + \cos\frac{\theta_J}{2}|\beta\alpha\rangle \tag{92}$$

mit der Winkelfrequenz

$$\omega_3 = -\omega_{\text{eff}}/2 - J/4\ . \tag{93}$$

Die Zustände

$$|\psi_1\rangle = |\alpha\alpha\rangle \tag{94}$$

mit der Winkelfrequenz

$$\omega_1 = (\Omega_1 + \Omega_2)/2 + J/4 \tag{95}$$

und

$$|\psi_4\rangle = |\beta\beta\rangle \tag{96}$$

mit der Winkelfrequenz

$$\omega_4 = -(\Omega_1 + \Omega_2)/2 + J/4 \tag{97}$$

bleiben unbeeinflusst von der Zustandsmischung durch die Austauschkopplung.
Der Operator $\widehat{H}_1 = \omega_1(\widehat{S}_{1,x} + \widehat{S}_{2,x})$ im Laborkoordinatensystem, der die Wechselwirkung des ersten Spins mit dem Mikrowellenfeld beschreibt, muss ins Eigensystem von $\widehat{H}_0$ transformiert werden. Dadurch ändern sich die Übergangsamplituden der einzelnen Übergänge. Die Änderung des Spektrums mit dem Verhältnis zwischen J und $\Delta\Omega$ ist in Abb. 16 dargestellt.
Für eine verschwindende Austauschkopplung, $J = 0$, werden die Resonanzen

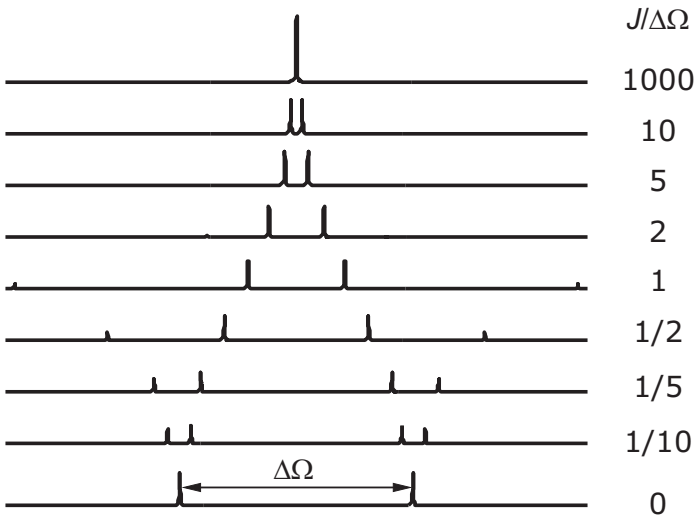

Abb. 16: Absorptionsspektren für ein Zweispinsystem mit einer Differenz $\Delta\Omega$ Resonanzfrequenzen der beiden Spins und einer variablen Austauschkopplung.

der beiden individuellen Spins beobachtet. Für eine kleine Austauschkopplung, z.B. $J = \Delta\Omega/10$, spalten die Linien in ein Dublett auf. Die Aufspaltung beträgt J und die beiden Linien eines Dubletts haben etwa die gleiche Intensität. Wenn sich J immer mehr $J = \Delta\Omega$ annähert, so wird die Aufspaltung größer als J und die äußeren Linien der Dupletts sind schwächer als die inneren. Wenn J deutlich größer ist als $\Delta\Omega$, beobachtet man schließlich nur noch die inneren Linien, deren Frequenzunterschied mit wachsender Austauschkopplung J immer kleiner wird. Für $J \gg \Delta\Omega$ fallen schließlich die beiden Linien zusammen. Bei zunehmender Austauschkopplung sieht man also zunächst eine Verbreiterung des Gesamtspektrums, dann aber eine Verschmälerung. Für sehr große Austauschkopplungen sieht man nur noch eine Linie bei der mittleren Resonanzfrequenz bzw. dem mittleren Resonanzfeld. Eine solche *Austauschverschmälerung* beobachtet man auch in Festkörpern, z.B. für reine freie Radikale wie Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH). Die Austauschkopplung findet in diesem Fall zwischen den im Festkörper benachbarten Radikalen statt. Soll das von Austauscheffekten unbeeinflusste EPR-Spektrum beobachtet werden, so muss die paramagnetische Substanz in einer diamagnetischen Matrix verdünnt werden. Durch den größeren Abstand zwischen den Zentren wird J dann vernachlässigbar klein. Organische Radikale löst man dazu in organischen Lösungsmitteln auf. Für Untersuchun-

exchange narrowing

gen im festen Zustand wählt man gute Glasbildner wie Ethanol oder geeignete Lösungsmittelgemische.[15]. Nebengruppenmetallkomplexe verdünnt man in einem isomorphen diamagnetischen Gastkristall. Z. B. können Kupfer(II)komplexe häufig durch Dotierung entsprechender Zinkkomplexe mit 1 bis 2 % Cu(II) untersucht werden.

4.10 Die Hyperfein-Wechselwirkung

4.10.1 Dipolarer Anteil

Der Kernspin weist genau wie der Elektronenspin ein magnetisches Moment auf, so dass es eine zu Gl. (75) analoge Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspins geben muss. Diese Wechselwirkung ist der anisotrope Beitrag zur *Hyperfeinwechselwirkung*. Generell müssen wir allerdings beachten, dass diese Wechselwirkung wegen des kleineren magnetischen Moments eines Kernspins kurzreichweitiger ist, als die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronenspins. Die räumliche Verteilung der Elektronen spielt deshalb für die Hyperfeinwechselwirkung eine größere Rolle. Allgemein können wir den Hamiltonian als

hyperfine interaction

$$\widehat{H}_{\text{hfi,aniso}} = \vec{\widehat{S}}^{\text{T}} \vec{\vec{T}} \vec{\widehat{I}} \tag{98}$$

schreiben, wobei $\vec{\vec{T}}$ der dipolare Kopplungstensor ist. Wir vernachlässigen zunächst die Spin-Bahn-Kopplung und betrachten allein die Wechselwirkung des Spinanteils zum magnetischen Moment des ungepaarten Elektrons. Der dipolare Kopplungstensor hat dann keinen isotropen Anteil (er ist *spurlos*) und seine Matrixelemente können allein aus der Grundzustandswellenfunktion ψ_0, also der Wellenfunktion des SOMO berechnet werden:

traceless

$$T_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_{\text{B}} g_{\text{n}} \mu_{\text{n}} \left\langle \psi_0 \left| \frac{3 r_i r_j - \partial_{ij} r^2}{r^5} \right| \psi_0 \right\rangle \ . \tag{99}$$

Hier sind g_{n} der g-Faktor des Kernspins, μ_{n} das Kernmagneton und die r_i, r_j Komponenten des Elektron-Kern-Verbindungsvektors im Molekülkoordinatensystem $(i, j = x, y, z)$.

Wir können nun ψ_0 als lineare Kombination von Atomorbitalen entwickeln. Der Hauptbeitrag kommt dann von der Spindichte in Orbitalen desjenigen Atoms, für das wir die Hyperfeinwechselwirkung berechnen, weil für diese Orbitale der mittlere Abstand der magnetischen Momente viel kleiner ist

[15] für geeignete Lösungsmittel siehe: R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, New York, 1977, S. 318

als für Orbitale an Nachbaratomen. Allerdings kommen für diesen Beitrag s-Orbitale wegen ihrer Kugelsymmetrie nicht in Betracht. Für Protonen kann sich das ungepaarte Elektron aber nur im s-Orbital befinden, so dass in diesem Spezialfall Wechselwirkungen mit benachbarten Zentren der Spindichte dominieren. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Lokalisierung von Protonen über die Messung ihrer Hyperfeinwechselwirkung. Ist der Abstand eines Protons N zu solchen Zentren der Spindichte größer als 0,25 nm, so kann man die Spindichten ρ_k an Nachbaratomen durch einen Punktdipol am Ort dieses Atoms repräsentieren. In dieser *Punkt-Dipol-Näherung* gilt

point-dipole approximation

$$\vec{\vec{T}} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_\mathrm{B} g_\mathrm{n} \mu_\mathrm{n} \sum_{k \neq N} \rho_k \frac{3\vec{n}_k \vec{n}_k^\mathrm{T} - \vec{\vec{1}}}{R_k^3} \ , \tag{100}$$

wobei die R_k Abstände zwischen dem Proton und dem Kern k sind und die $\vec{n}_k$ Einheitsvektoren im Molekülkoordinatensystem entlang der Kern-Kern-Verbindungsachsen. Es gilt also $\vec{R}_k = R_k \vec{n}_k$. In Nebengruppenmetallkomplexen ist es oft, aber nicht immer, möglich, nur das Zentralion in der Summation zu berücksichtigen.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung wird die dipolare Hyperfeinwechselwirkung modifiziert. Wenn die Spindichte weitgehend an einem Atom, z.B. am Zentralion eines Nebengruppenmetallkomplexes lokalisiert ist, so ergibt sich aus der Wechselwirkung eines Protons mit dem Bahndrehimpuls einfach ein zusätzlicher Beitrag

$$\vec{\vec{A}}^L = \frac{2\lambda\Lambda\vec{\vec{T}}}{g_e} \ . \tag{101}$$

Der gesamte dipolare Anteil ist dann durch

$$\vec{\vec{A}}_\mathrm{dd} = \frac{\vec{\vec{g}}\vec{\vec{T}}}{g_e} \tag{102}$$

gegeben.

4.10.2 Fermi-Kontaktwechselwirkung

Für Spindichte in s-Orbitalen würde man wegen der Kugelsymmetrie eine Mittelung der Dipol-Dipol-Wechsewirkung zu Null erwarten. Allerdings hat ein Elektron in einem s-Orbital eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_0(0)|^2 > 0$ am Kernort, wo wegen $r = 0$ die Formel für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht mehr anwendbar ist. Eine genauere Betrachtung lie-

fert einen isotropen Anteil

$$a_{\text{iso}} = \frac{2}{3}\frac{\mu_0}{\hbar} g_e \mu_{\text{B}} g_{\text{n}} \mu_{\text{n}} \left|\psi_0(0)\right|^2 \quad . \tag{103}$$

Die Größe dieser isotropen *Fermi-Kontaktwechsewlirkung* ist für eine Spindichte $\rho_{k,s} = 1$ für die verschiedenen Isotope tabelliert. Zum Beispiel entsprechen 100 % Spindichte im s-Orbital am Wasserstoff einer isotropen Hyperfeinkopplung von etwa 1420 MHz, die auch tatsächlich am Wasserstoffatom gemessen wird. Für ^{19}F beträgt dieser Wert 52823 MHz, für ^{13}C 3774 MHz. Aus dem isotropen Anteil der Hyperfeinwechselwirkung kann man die s-Spindichte $\rho_{k,s} = 1$ bestimmen, indem man durch diese Werte dividiert.

Fermi contact interaction

Die gesamte Hyperfeinwechselwirkung wird im Spin-Hamiltonian also durch

$$\widehat{H}_{\text{hfi}} = \vec{\widehat{S}}^{\text{A}} \vec{\vec{A}} \vec{\widehat{I}} \tag{104}$$

beschrieben, wobei speziell für Protonen in Systemen mit stark lokalisierter Spindichte gilt

$$\vec{\vec{A}} = a_{\text{iso}} \vec{\vec{1}} + \frac{\vec{\vec{g}} \vec{\vec{T}}}{g_e} \quad . \tag{105}$$

4.11 Reine Kernspin-Wechselwirkungen

Weil die Auswahlregel in der EPR-Spektroskopie $|\Delta m_S| = 1, |\Delta m_I| = 0$ ist, tragen reine Kernspin-Wechselwirkungen nicht zu den Übergangsfrequenzen bei, sofern auch für die Kernspins die Hochfeldnäherung gilt, also die Kern-Zeeman-Wechselwirkung sehr viel größer ist als die Hyperfeinwechselwirkung. Diese Bedingung ist aber häufig nicht erfüllt. Außerdem ist es oft praktisch, die Frequenzen von Kernspinübergängen zu beobachten, weil solche Spektren weniger Linien und schmalere Linien (längere T_2 für Kernspins) haben, also viel besser aufgelöst sind. Kleine Hyperfeinwechselwirkungen entnimmt man daher besser aus Kernfrequenzspektren, die man mittels *Elektronen-Kern-Doppelresonanz-* oder *Elektronen-Spin-Echo-Enveloppen- Modulations-* Techniken messen kann. Aus diesen Gründen müssen wir auch die Wechselwirkungen von Kernspins näher betrachten.

Electron-Nuclear DOuble Resonance (ENDOR)
electron spin echo envelope modulation (ESEEM)

4.11.1 Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung

Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung ist der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung analog. Allerdings ist das Vorzeichen bei jeweils positiven g-Werten gera-

de entgegengesetzt, weil Elektronen eine negative und Kerne eine positive Ladung aufweisen. Der Abweichung des $g-$Werts von g_e entspricht die Abschirmung σ, bzw. die chemische Verschiebung. Auch die chemische Verschiebung ist anisotrop, allerdings sind die Anisotropien viel kleiner. Sowohl in EPR- als auch in ENDOR-Spektren können chemische Verschiebungen vernachlässigt werden, weil sie viel kleiner sind als die Linienbreite. Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung kann deshalb durch

$$\widehat{H}_{\mathrm{NZ}} = -\frac{g_{\mathrm{n}}\mu_{\mathrm{n}}}{\hbar}\vec{B}_0^{\mathrm{T}}\vec{\widehat{I}} \tag{106}$$

beschrieben werden.

4.11.2 Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung tritt für Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ auf. Solche Kerne sind nicht kugelsymmetrisch und weisen daher ein elektrisches Quadrupolmoment Q auf, das mit dem elektrischen Felgradienten eq am Kernort wechselwirkt. Generell ist das für Kerne der Fall, die sowohl eine ungerade Zahl von Protonen als auch eine ungerade Zahl von Neutronen aufweisen (uu-Kerne). Solche Kerne haben einen ganzzahligen Kernspin $I \geq 1$. Dagegen haben ug- und gu-Kerne halbzahlige Kernspins und können aber müssen nicht ein Quadrupolmoment aufweisen. Die gg-Kerne haben gar keinen Kernspin ($I = 0$) und sind in der Magnetresonanz unsichtbar.
Für einatomige Ionen resultiert der Felgradient am Kernort aus der Ladungsverteilung in der Umgebung. Für gebundene Atome ist der Bindungszustand entscheidend, so dass die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung ähnlich der chemischen Verschiebung Information über die chemische Umgebung liefern kann. In der EPR-Spektroskopie wird das vor allem für ^{14}N-Kerne in Metalloproteinen ausgenutzt.
Formal ist die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung der Nullfeldaufspaltung von Elektronenspins analog:

$$\widehat{H}_{\mathrm{nqi}} = \vec{\widehat{I}}^{\mathrm{T}}\,\vec{P}\vec{\widehat{I}}\ . \tag{107}$$

Es hat sich aber eingebürgert, die Größe der Wechselwirkung anders zu parametrisieren. Im Hauptachsensystem gilt

$$\widehat{H}_{\mathrm{nqi}} = P_x\widehat{I}_x^2 + P_y\widehat{I}_x^2 + P_z\widehat{I}_x^2\ . \tag{108}$$

Mit

$$P_z = \frac{e^2 qQ}{2I(I-1)\hbar} \ , \tag{109}$$

der Konvention $|P_z| \geq |P_y| \geq |P_x|$ und dem Asymmetrieparameter η, der durch

$$\eta = \frac{P_x - P_y}{P_z} \tag{110}$$

definiert ist, gilt dann im Hauptachsensystem

$$\widehat{H}_{\mathrm{nqi}} = \frac{e^2 qQ}{4I(I-1)\hbar} \left[\left(3\widehat{I}_z^2 - \vec{\widehat{I}}^2 \right) + \eta \left(\widehat{I}_x^2 - \widehat{I}_y^2 \right) \right] \ . \tag{111}$$

4.12 Quantenchemische Berechnung von magnetischen Parametern

Wie wir gesehen haben, erfordert die Berechnung von Parametern des Spin-Hamiltonians die Kenntnis der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons (SOMO). Zur Berechnung der g-Matrix werden zudem die Orbitale voll besetzter und angeregter Zustände benötigt. Die Basis einer Vorhersage solcher Parameter ist daher eine quantenchemische Rechnung. Allerdings genügt eine einfache Hartree-Fock-Rechnung nicht, weil die Elektronenkorrelation zu allen Parametern signifikant beiträgt. Die vom Rechenzeitaufwand am wenigsten anspruchsvolle Methodik sind Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Zu beachten ist weiterhin, dass der Basissatz für eine genaue Berechnung von Hyperfeinkopplungen nicht auf die Valenzsschale (und ein Pseudopotential für die restlichen Elektronen) beschränkt werden darf, weil auch die inneren Elektronen signifikant beitragen. Für die Berechnung von g-Matrizen müssen außerdem relativistische Effekte in einer Weise berücksichtigt werden, die eine Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung erlaubt.

Historisch gesehen war das Programmpaket Amsterdam Density Function (ADF) das erste kommerziell verfügbare Paket, mit dem Hyperfeinkopplungen und g-Matrizen berechnet werden konnten. Auch Kern-Quadrupol-Kopplungen sind damit zugänglich. Ältere Versionen von Gaussian können isotrope Hyperfeinkopplungen und Kern-Quadrupol-Kopplungen sowie mit einer wenig bekannten Option auch anisotrope Hyperfeinkopplungen berechnen. Seit Gaussian 2003 können mit dieser am Weitesten verbreiteten Software auch g-Tensoren berechnet werden. Meiner Erfahrung nach ist ADF aber für große Moleküle nach wie vor schneller und stabiler und sehr kleine

Hyperfeinkopplungen für weit vom Zentrum der Spindichte entfernte Kerne werden durch die Benutzung von Slater-Funktionen im Basissatz deutlich genauer vorhergesagt. Für Gaussian gibt es spezielle Basissätze (EPR-I, EPR-II), die das Problem einer Entwicklung in Gaussfunktionen teilweise kompensieren.
Eine sehr gute kostenlose Alternative bietet das Programmpaket ORCA (http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/) von Frank Neese. Für nicht zu große Systeme kann dieses Programm EPR-Parameter auch mit Ab-initio-Methoden berechnen, die Elektronenkorrelationen berücksichtigen. In diesem Programmpaket ist auch die Berechnung der Nullfeldaufspaltung in einer nutzerfreundlichen Weise implementiert.

5 Spektrenformen für anisotrope Wechselwirkungen

Durch die Anisotropie der Wechselwirkungen des Spins ist die Resonanzfrequenz bei gegebenem Feld von der Orientierung der paramagnetischen Spezies im Magnetfeld abhängig. Da in der EPR-Spektroskopie bei einer festen Frequenz gemessen wird, werden für unterschiedliche Orientierungen verschiedene Magnetfelder benötigt, um die Spins in Resonanz zu bringen. Das EPR-Spektrum wird also durch die Anisotropie verbreitert.
Diese Anisotropieverbreiterung führt zu charakteristischen Linienformen, weil zu einem gewissen Resonanzfeld unterschiedlich viele Orientierungen beitragen. Wir betrachten zunächst den Fall einer Wechselwirkung mit axialer Symmetrie, wobei die ausgezeichnete Achse entlang der z-Achse des Molekülkoordinatensystems $\vec{z}_{\mathrm{M}}$ orientiert ist. Die Orientierung des Moleküls im Magnetfeld kann dann durch zwei Polarwinkel θ und ϕ charakterisiert werden, wobei θ der Winkel zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{z}_{\mathrm{M}}$ ist und ϕ der Winkel zwischen der Projektion von $\vec{B}_0$ auf die xy-Ebene des Molekülkoordinatensystems und dessen x-Achse. Da $\vec{z}_{\mathrm{M}}$ eine C_∞-Symmetrieachse in Bezug auf die Wechselwirkung ist, hängt das Resonanzfeld nicht von ϕ ab, wohl aber von θ. Die Anzahl von Orientierungen für einen gegebenen Winkel θ variiert mit $\sin\theta$, weil sie einem Kreis auf der Einheitskugel mit dem Umfang $2\pi\sin\theta$ entspricht.
Wenn die Wechselwirkung nicht mehr axialsymmetrisch ist, oder mehrere Wechselwirkungen zur Energie der Zustände beitragen, tragen immer noch verschiedene Orientierungen zum gleichen Resonanzfeld bei. Diese Orien-

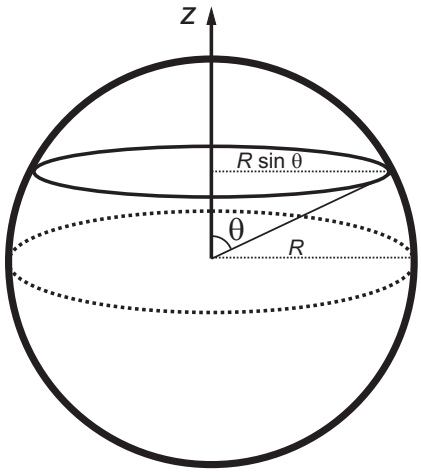

Abb. 17: Wahrscheinlichkeit von Orientierungen auf der Einheitskugel. Die Wahrscheinlichkeit der Realisierung des Winkels θ skaliert mit dem Umfang eines Kreises, der den Radius $R \sin theta$ hat.

tierungen sind dann aber in komplizierterer Weise über die Einheitskugel verteilt.

5.1 g-Anisotropie

Um die Linienform im Detail zu verstehen, betrachten wir die Abhängigkeit des Resonanzfeldes von der Orientierung für einen anisotropen g-Wert. Die Orientierungsabhängigkeit des effektiven g-Werts ist durch Gl. (64) gegeben und das Resonanzfeld ist

$$B_0 = \frac{h\nu_{\mathrm{mw}}}{g_{\mathrm{eff}}\mu_{\mathrm{B}}} \ . \tag{112}$$

Betrachten wir zuerst den Fall einer axialen g-Matrix mit $g_\perp = g_z$ und $g_{||} = g_x = g_y$. In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (64) und wir erhalten

$$B_0\left(\theta\right) = \frac{h\nu_{\mathrm{mw}}}{\sqrt{\sin^2\theta g_\perp^2 + \cos^2\theta g_{||}^2}\mu_{\mathrm{B}}} \ . \tag{113}$$

Das Resonanzfeld ist also eine streng monotone Funktion des einzigen Orientierungsparameters θ, d.h. jeder Position im Spektrum kann ein Winkel θ eindeutig zugeordnet werden. Durch die Skalierung der Intensität mit $\sin\theta$ liegt das Maximum der spektralen Intensität bei dem Resonanzfeld, das $g_\perp$ entspricht (Abb. 18a). Das in Abb. 18a dargestellte Absorptionsspektrum kann mit Puls-Methoden detektiert werden. In der CW-EPR-Spektroskopie

wird die in Abb. 18b dargestellte Ableitung des Spektrums gemessen. Den Hauptwert $g_{||}$ erhält man aus dem Resonanzfeld, bei dem ein Maximum der 1. Ableitung beobachtet wird, während $g_{\perp}$ einem Nulldurchgang auf der anderen Seite des Spektrums entspricht.

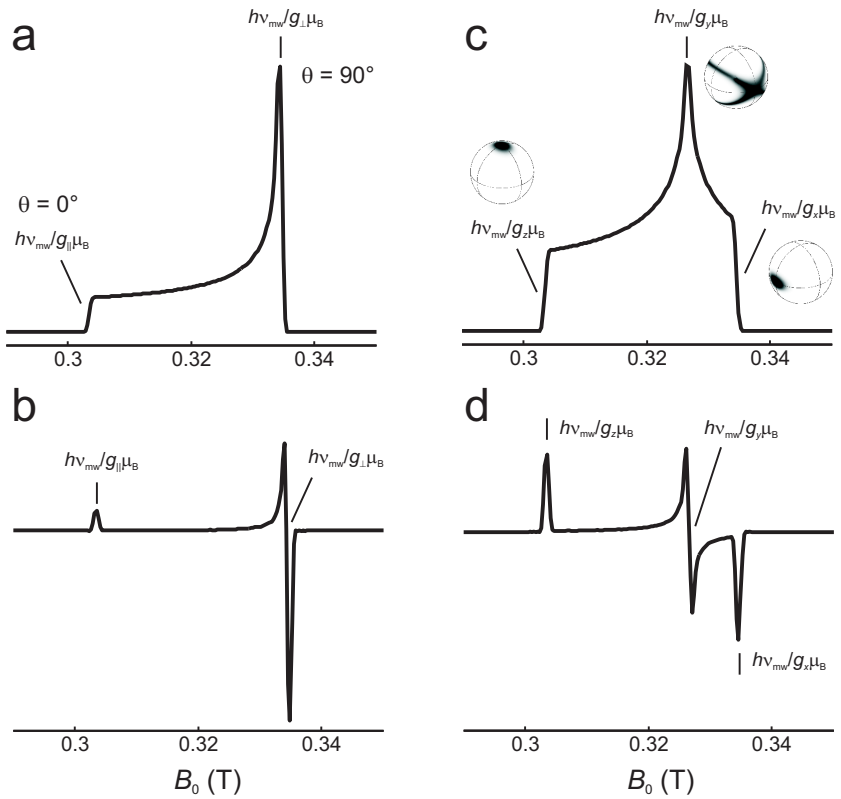

Abb. 18: Simulierte EPR-Linienformen für den Fall einer anisotropen g-Matrix. Es wurde eine Mikrowellenfrequenz von 9,6 GHz angenommen. a) Absorptionsspektrum für axiale Symmetrie mit $g_{\perp} = 2,05$, $g_{||} = 2,26$. b) 1. Ableitung des Absorptionsspektrums für axiale Symmetrie mit $g_{\perp} = 2,05$, $g_{||} = 2,26$. c) Absorptionsspektrum für $g_x = 2,05$, $g_y = 2,10$, $g_z = 2,26$. Die schwarzen Flächen auf den Einheitskugeln kennzeichnen den Bereich von Orientierungen, der durch einen typischen Mikrowellenpuls bei der jeweiligen Feldposition angeregt wird. d) 1. Ableitung des Absorptionsspektrum für $g_x = 2,05$, $g_y = 2,10$, $g_z = 2,26$.

Fällt die axiale Symmetrie weg, so werden g_x und g_y unterscheidbar. Im Absorptions- und CW-EPR-Spektrum werden dann die in Abb. 18c,d gezeigten Linienformen beobachtet. Feldpositionen an den äußeren Rändern des Spektrums entsprechen immer noch schmalen Orientierungsverteilungen. An der Position, die g_y entspricht, tragen jedoch viele verschiedene Orientierungen zum Spektrum bei (Einheitskugelbilder in Abb. 18c). Daher

wird an der letzteren Feldposition auch die maximale Intensität beobachtet.

5.2 Nullfeldaufspaltung

Alle weiteren Spektren lassen sich anhand der in Abb. 18 dargestellten Grundmuster verstehen. Zum Beispiel beobachtet man für $S = 1$, eine axiale Nullfeldaufspaltung und eine isotrope g-Matrix Spektren, das aus zwei zueinander nahezu spiegelsymmetrischen Linien der in Abb. 18a,b gezeigten Art bestehen. Diese Spektren sind in Abb. 19 dargestellt. Das Spektrum im Frequenzbereich wäre streng symmetrisch. Da aber im Feldbereich gemessen wird, ergibt sich eine leichte Asymmetrie.

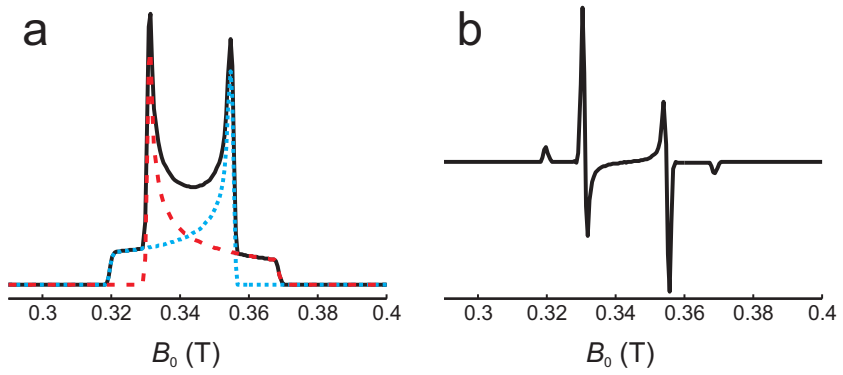

Abb. 19: Simulierte EPR-Linienformen für eine isotrope g-Matrix (g= 2,0023) und eine axialsymmetrische Nullfeldaufspaltung (D/2π = 2 GHz). Es wurde eine Mikrowellenfrequenz von 9,6 GHz angenommen. a) Absorptionsspektrum. Die rote gestrichelte und die blaue gepunktete Linie entsprechen den einzelnen Übergängen. b) 1. Ableitung des Absorptionsspektrums.

5.3 Hyperfeinanisotropie

In Protonen-ENDOR-Spektren ist die Anisotropie durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum bedingt. In erster Näherung ist sie axialsymmetrisch. Zusätzlich tritt eine isotrope Kern-Zeeman-Wechselwirkung und eventuell eine isotrope Fermi-Kontaktwechselwirkung auf. Die Linienformen hängen dann von der Größe und vom Vorzeichen der isotropen Hyperfeinkopplung ab. In Abb. 20 wurde eine isotrope Wechselwirkung mit einem Betrag von 5,2 MHz angenommen, die größer ist als der ansiotrope Beitrag von 1,844 MHz, der einem Abstand von 3,5 Åentspricht. Durch die isotrope

Hyperfeinwechselwirkung werden die anisotropen Festkörperlinien der beiden Kernspinübergänge auseindergeschoben und überlappen sich nicht mehr in der Art, wie die Linien der beiden Übergänge in Abb. 19. Welche der Linien dabei in welche Richtung verschoben wird, hängt vom Vorzeichen der isotropen Hyperfeinkopplung ab.

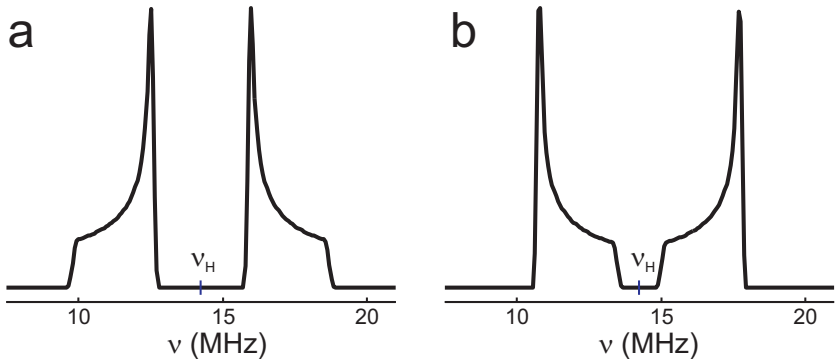

Abb. 20: Simuliertes Protonen-ENDOR-Spektrum für ein Proton im Abstand von 3,5 Åvon einem Elektronenspin mit einer isotropen Hyperfeinkopplung von $|a_{\text{iso}}| = 5,2$ MHz bei einem Feld von 0,35 T. a) Positive isotrope Hyperfeinkopplung $a_{\text{iso}} = 5,2$ MHz. a) Negative isotrope Hyperfeinkopplung $a_{\text{iso}} = -5,2$ MHz.

5.4 Mehrere anisotrope Wechselwirkungen

Wenn mehrere ansiotrope Wechselwirkungen zum Resonanzfeld beitragen, können die Linienformen sehr kompliziert werden. In den meisten Fällen können dann die Parameter des Spin-Hamiltonians nicht mehr direkt aus den Spektren abgelesen werden. Stattdessen muss die gesamte Linienform durch eine Computersimulation angepasst werden. Die Auswertung kann aber auch relativ einfach sein, nämlich dann, wenn die Hauptachsensysteme der verschiedenen Wechselwirkungsmatrizen übereinstimmen. Insbesondere weisen alle Wechselwirkungsmatrizen eines Zentralions axiale Symmetrie mit übereinstimmenden ausgezeichneten Achsen auf, wenn das Molekül eine C_n-Drehachse mit $n \geq 3$ aufweist. Das ist zum Beispiel für quadratisch planare Kupferkomplexe mit vier gleichen äquatorialen Liganden der Fall.
Kupfer hat zwei häufige Isotope, ^{63}Cu und ^{65}Cu, die sehr ähnliche gyromagnetische Verhältnisse aufweisen und beide die Kernspinquantenzahl $I = 3/2$ haben. Wir nehmen hier an, dass die beiden Isotope nicht aufgelöst sind. Das EPR-Spektrum setzt sich dann aus vier Teilspektren zusammen, die

den möglichen Magnetquantenzahlen der Kupferkerne, m_I = -3/2, -1/2, +1/2 und +3/2 entsprechen (Abb. 21a). Für $m_S = -3/2$ und -1/2 ist die Gesamtanisotropie gegenüber der g-Anisotropie um $-3/2\Delta A$ bzw. $-1/2\Delta A$ verringert, wobei ΔA die Anisotropie der Hyperfeinaufspaltung ist. Für positive Magnetquantenzahlen des Kupferkerns ist die Anisotropie entsprechend erhöht. Bei den Singularitäten der Linienform erwartet man eine Quadruplettaufspaltung ($2I+1 = 4$), die allerdings am Hochfeldrand des Spektrums in der Regel nicht aufgelöst ist (Abb. 21b,c).

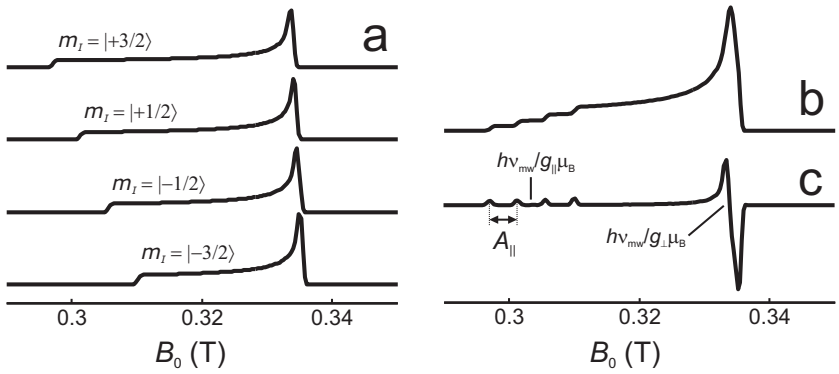

Abb. 21: Simuliertes Festkörper-EPR-Spektrum eines Kupfer(II)komplexes mit einer C_4-Symmetrieachse. Es wurde eine Mikrowellenfrequenz von 9,6 GHz angenommen. $g_\perp = 2,05$, $g_{||} = 2,26$, $A_\perp = 450$ MHz, $A_{||} = 40$ MHz. a) Teilspektren für die verschiedenen Magnetquantenzahlen m_I des Kupferkerns ($I = 3/2$). b) Absorptionsspektrum. c) CW-EPR-Spektrum.

6 Relaxation

Relaxation wird von den gleichen Wechselwirkungen vermittelt, die auch die Resonanzfrequenz von Spins beeinflussen. Der statische Anteil dieser Wechselwirkungen kann als ein statisches lokales Feld am Ort des Spins betrachtet werden, aus dem sich die Resonanzfrequenz ergibt. Die Wechselwirkungen können aber aus zwei Gründen auch zeitabhängig sein. Erstens ändern sich durch die Moleküldynamik in Lösung oder gefrorener Lösung bzw. durch Gitterschwingungen (Phononen) in Kristallen die gegenseitige Orientierung und eventuell auch der Abstand von Molekülen. Wegen der Anisotropie und Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungen führt das zu einer Veränderung des lokalen Felds auf der Zeitskala des dynamischen Prozesses. Zweitens ändert sich das lokale Feld, das ein dipolar gekoppelter Spin

B am Ort eines Spins A erzeugt, wenn der Spin B selbst seinen Spinzustand ändert. Die Relaxation der B-Spins wird also zu einer Fluktuation des Feldes an den A-Spins führen.

6.1 Grundzüge der Relaxationstheorie

Im Rahmen dieser Vorlesung können wir die Relaxationstheorie nicht eingehend behandeln.[16] Im Folgenden werden die wichtigsten Begriffe und Ergebnisse am Beispiel der longitudinalen Relaxation erläutert. Da Relaxation auf stochastischen Prozessen beruht, muss ein statistischer Ansatz gewählt werden. Die Relaxationsgeschwindigkeit W_{ij} für einen Übergang zwischen zwei Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ ist in einem solchen Ansatz eine *Übergangswahrscheinlichkeit* P_{ij} pro Zeiteinheit

transition probability

$$W_{ij} = \frac{\mathrm{d}P_{ij}}{\mathrm{d}t} \ . \tag{114}$$

Für die Berechnung des Ensemblemittels $\overline{W}_{ij}$ dieser Übergangswahrscheinlichkeit beschreiben wir die fluktuierenden Wechselwirkungen durch einen zeitabhängigen Hamiltonian $\widehat{H}_1(t)$. Man kann mittels zeitabhängiger Störungstheorie dann zeigen, dass

$$\overline{W}_{ij} = \int_0^t \overline{\left\langle i|\widehat{H}_1(t_2)|j\right\rangle \left\langle j|\widehat{H}_1(t_1)|i\right\rangle} e^{i\omega_{ij}(t_2-t_1)} \mathrm{d}t_2 + \text{c.c.} \tag{115}$$

ist, wobei c.c. die komplex konjugierte Größe des ausgeschriebenen Terms bezeichnet. Die *Korrelationsfunktion*

$$G_{ij} = \overline{\left\langle i|\widehat{H}_1(t_2)|j\right\rangle \left\langle j|\widehat{H}_1(t_1)|i\right\rangle} \tag{116}$$

hängt nur von der Differenz der beiden Zeiten

$$\tau = t_1 - t_2 \tag{117}$$

ab. Wir können nun die beiden Terme in Gl. (115) zusammenfassen und erhalten

$$\overline{W}_{ij} = \int_{-t}^{t} G_{ij}\left(\tau\right) e^{-i\omega_{ij}\tau} \mathrm{d}\tau \ . \tag{118}$$

[16] Die folgende Darstellung orientiert sich an: A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1994

Wir betrachten Zeiten t, die sehr viel länger sind als eine Periode der Übergangsfrequenz und können daher die Integrationsgrenzen durch $-\infty$ und ∞ ersetzen, so dass das Integral einfach durch die Fouriertransformierte $J'(\omega)$ der Korrelationsfunktion $G_{ij}(\tau)$ gegeben ist. Diese Fouriertransformierte wird als spektrale Dichte bezeichnet. Wir erhalten also

$$\overline{W}_{ij} = J'(\omega_{ij}) \ , \tag{119}$$

d.h., die Relaxationsgeschwindigkeit ist durch die spektrale Dichte der Korrelationsfunktion bei der Übergangsfrequenz gegeben. Anschaulich interpretiert muss der dynamische Prozess also Frequenzkomponenten bei der Resonanzfrequenz haben, damit er relaxationswirksam ist.
Da der gleiche dynamische Prozess über verschiedene Wechsewirkungen relaxationswirksam werden kann, ist es praktisch den fluktuierenden Hamiltonian als Produkt eines Operators $\widehat{A}$ und einer stochastischen Funktion $F(t)$ zu schreiben

$$\widehat{H}_1(t) = \widehat{A}F(t) \ . \tag{120}$$

Wir sehen dann sofort, dass nur Außerdiagonalelemente des Operators $\widehat{A}$ zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ beitragen, denn

$$\overline{W}_{ij} = |\left\langle i|\widehat{A}|j\right\rangle|^2 J(\omega_{ij}) \tag{121}$$

mit

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau)\, e^{-i\omega\tau} \mathrm{d}\tau \tag{122}$$

und

$$g(\tau) = \overline{F(t)\, F(t+\tau)} \ . \tag{123}$$

Gl. (121) verdeutlicht noch ein weiteres Charakteristikum von Relaxationsprozessen. Die Relaxationsgeschwindigkeit ist dem *Quadrat* der Wechselwirkung proportional, die die Relaxation vermittelt. Wenn $g(\tau)$ bekannt ist, können also durch Messung von Relaxationszeiten Wechselwirkungen bestimmt werden.
Der Formalismus lässt sich auf ein System mit mehr als zwei Zuständen übertragen.[17] Es kann dann eine Master-Gleichung für die Änderung der

[17] Die Herleitung ist mathematisch nicht streng. Das Ergebnis stimmt aber bemerkenswert gut mit Messungen überein.

Populationen p_i der Zustände angegeben werden:

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = \sum_j \overline{W}_{ij} p_j - p_i \sum_j \overline{W}_{ji} \ . \tag{124}$$

Zu beachten ist, dass die $\overline{W}_{ij}$ verschiedener Übergänge durch Beiträge verschiedener Wechsewirkungen $\widehat{A}$ dominiert sein können und dass sich auch die dynamischen Prozesse, die den Hauptbeitrag zu $J(\omega_{ij})$ leisten, je nach Übergang unterscheiden können.
In der Hochtemperaturnäherung, $\hbar\omega_{ij} \ll k_\mathrm{B}T$, muss $\overline{W}_{ij} = \overline{W}_{ji}$ gelten, weil die Populationen beider Zustände des Übergangs im thermischen Gleichgewicht nahezu gleich sind. Dann vereinfacht sich die Master-Gleichung (124) zu

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = \sum_j \overline{W}_{ij} \left(p_j - p_i\right) \ . \tag{125}$$

Diese Gleichung kann für den Populationsvektor aller Zustände mit einer Relaxationsmatrix $\overline{\overrightarrow{\overrightarrow{W}}}$ geschrieben und durch Diagonalisierung der Matrix gelöst werden. Die auf einem Übergang tatsächlich beobachtete Relaxation ist in einem Mehrniveausystem also allgemein ein Linearkombination von Relaxationsvorgängen auf verschiedenen Übergängen. Dadurch kann es sogar dazu kommen, dass die Polarisation (Populationsdifferenz) eines Übergangs in einem Relaxationsprozess temporär zunimmt.

6.1.1 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Im einfachsten Fall ist die Korrelationsfunktion $g(\tau)$ ein exponentieller Zerfall mit einer charakteristischen Zeit τ_c, die als Korrelationszeit des dynamischen Prozesses bezeichnet wird,

$$g\left(\tau\right) = e^{-\tau/\tau_\mathrm{c}} \ . \tag{126}$$

Die Fouriertransformierte einer Exponentialfunktion ist eine Lorentzfunktion

$$J\left(\omega\right) = \frac{\tau_\mathrm{c}}{1 + \omega^2 \tau_\mathrm{c}^2} \ . \tag{127}$$

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 22 dargestellt. Eine maximale Relaxationsgeschwindigkeit, also ein Minimum der Relaxationszeit T_1 wird bei der Be-

dingung

$$\omega\tau_c = 1 \tag{128}$$

beobachtet. Bei gegebener Temperatur ist τ_c konstant. Das Minimum von T_1 kann dann durch Variation der Resonanzfrequenz erreicht werden, in vielen Fällen also durch Variation des äußeren Magnetfelds. Bei gegebenem Feld kann τ_c durch Temperaturänderung variiert werden. Z. B. gilt für einen aktivierten Prozess mit der Aktivierungsenergie E_A

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c,\infty}} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \ . \tag{129}$$

Es gibt dann eine Temperatur, bei der die Relaxationszeit T_1 minimal wird. Für die transversale Relaxation ist neben der spektralen Dichte bei der Frequenz ω_{ij} auch die spektrale Dichte bei der Nullfrequenz von Interesse, die für eine exponentiell zerfallende Korrelationsfunktion den Wert τ_c annimmt. Man erwartet daher in erster Näherung eine Zunahme von T_2 mit zunehmender Korrelationszeit, also abnehmender Temperatur. In vielen Fällen wird das aber nicht tatsächlich beobachtet, weil einige der in der Herleitung gemachten Voraussetzungen nicht zutreffen.

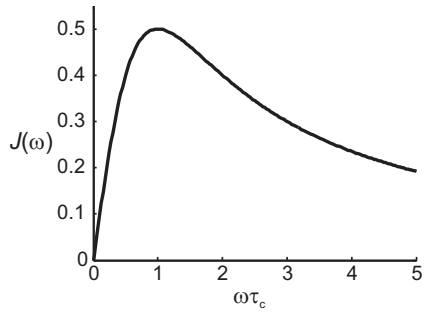

Abb. 22: Abhängigkeit der spektralen Dichte $J(\omega)$ eines relaxationswirksamen dynamischen Prozesses vom Produkt aus Übergangsfrequenz ω und Korrelationszeit τ_c.

6.2 Relaxation durch andere paramagnetische Spezies

In gewissen Fällen lassen sich Beiträge zur Relaxation mit der oben skizzierten Theorie recht präzise vorhersagen. Ein solches Beispiel ist die über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vermittelte longitudinale Relaxation eines langsam relaxierenden Elektronenspins I durch einen schnell relaxierenden

Elektronenspin S. Der langsam relaxierende Spin kann dabei ein organisches Radikal, z.B. eine Nitroxid-Spinsonde sein, der schnell relaxierende Spin z.B. ein Übergangsmetallkomplex mit $S > 1/2$ oder ein Lanthanoidkomplex. Ist die longitudinale Relaxationszeit $T_{1\mathrm{s},0}$ des langsamen Spins in Abwesenheit des schnell relaxierenden Spins bekannt, so kann man die *Relaxationsverstärkung*

relaxation enhancement

$$\Delta\left(\frac{1}{T_{1\mathrm{s}}}\right) = \frac{1}{T_{1\mathrm{s}}} - \frac{1}{T_{1\mathrm{s},0}} \tag{130}$$

allein der dipolaren Relaxation durch den schnell relaxierenden Spin zuschreiben. Für eine quantitative Berechnung müssen wir die Orientierungsabhängigkeit der gesamten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Gl. (77), in einer Form schreiben, die die Zuordnung zu den einzelnen Elektronenspin-Übergängen deutlich macht (Abb. 23). Diese Form ist als dipolares Alphabet bekannt:

$$\widehat{H}_{\mathrm{dd}} = \frac{1}{r_{SI}^3}\frac{\mu_0\hbar}{4\,\pi}\gamma_S\gamma_I\left[\widehat{A} + \widehat{B} + \widehat{C} + \widehat{D} + \widehat{E} + \widehat{F}\right] \ , \tag{131}$$

wobei die einzelnen Terme durch

$$\begin{aligned}
\widehat{A} &= \widehat{S}_z\widehat{I}_z\left(1 - 3\cos^2\theta\right) \ , \\
\widehat{B} &= -\frac{1}{4}\left[\widehat{S}^+\widehat{I}^- + \widehat{S}^-\widehat{I}^+\right]\left(1 - 3\cos^2\theta\right) \ , \\
\widehat{C} &= -\frac{3}{2}\left[\widehat{S}^+\widehat{I}_z + \widehat{S}_z\widehat{I}^+\right]\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \ , \\
\widehat{D} &= -\frac{3}{2}\left[\widehat{S}^-\widehat{I}_z + \widehat{S}_z\widehat{I}^-\right]\sin\theta\cos\theta e^{i\phi} \ , \\
\widehat{E} &= -\frac{3}{4}\widehat{S}^+\widehat{I}^+\sin^2\theta e^{-2i\phi} \ , \\
\widehat{F} &= -\frac{3}{4}\widehat{S}^-\widehat{I}^-\sin^2\theta e^{-2i\phi}
\end{aligned} \tag{132}$$

gegeben sind. Wir betrachten die Relaxation auf beiden Übergängen des langsam relaxierenden Spins I gemeinsam.

Der A-Term ist säkular, so dass eine zeitliche Modulation dieses Terms nicht die longitudinale sondern nur die transversale Relaxationszeit beeinflusst. Die anderen Terme tragen gemäß Gl. (125) alle zur Relaxation auf den Übergängen $|\alpha_I\alpha_S\rangle \leftrightarrow |\beta_I\alpha_S\rangle$ und $|\alpha_I\beta_S\rangle \leftrightarrow |\beta_I\beta_S\rangle$ des langsam relaxierenden Spins bei. Die entsprechenden Korrelationszeiten sind die Relaxationszeiten T_{1f} und T_{2f} des schnell relaxierenden Spins, denn durch dessen Flips ändert sich das lokale dipolare Feld am langsam relaxierenden Spin. Die Außerdiagonalelemente des B-Terms sowie des E- und F-Terms ent-

sprechen Leiteroperatoren des schnell relaxierenden Spins S, also dessen $x-$ und $y-$Komponenten, so dass die Korrelationszeit T_{2f} ist. Diejenigen Außerdiagonalelemente des C- und D-Terms, die auf Übergängen des Spins I relaxationswirksam sind, sind dagegen die Terme mit $\widehat{S}_z$-Operatoren, so dass hier die Korrelationszeit T_{1f} ist. Die entsprechenden Übergangsfrequenzen können aus Abb. 23 entnommen werden.

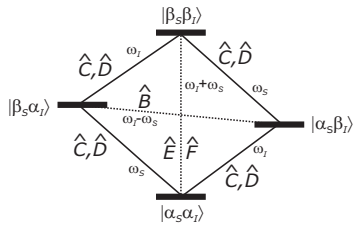

Abb. 23: Zuordnung der Terme des dipolaren Alphabets zu den Übergängen in einem System von zwei Spins $I = 1/2$ und $S = 1/2$.

Insgesamt findet man

$$\Delta\left(\frac{1}{T_{1\mathrm{s}}}\right) = S\left(S+1\right)\frac{g_{\mathrm{s}}^2 g_{\mathrm{f}}^2 \mu_0^2 \mu_{\mathrm{B}}^2}{16\pi^2\hbar^2 r^6}\left[f_B + f_{CD} + f_{EF}\right] \tag{133}$$

mit

$$\begin{aligned} f_B &= \frac{1}{6}\left(1-3\cos^2\theta\right)^2 \frac{T_{2f}}{1+\left(\omega_S-\omega_I\right)^2 T_{2f}^2} \\ f_{CD} &= 3\sin^2\theta\cos^2\theta\frac{T_{1f}}{1+\omega_I^2 T_{1f}^2} \\ f_{EF} &= \frac{3}{2}\sin^4\theta\frac{T_{2f}}{1+\left(\omega_S+\omega_I\right)^2 T_{2f}^2}\ , \end{aligned} \tag{134}$$

wobei wir auf eine beliebige Spinquantenzahl S des schnell relaxierenden Spins verallgemeinert haben. Wenn es auch eine signifikante Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Spins gibt, so hat diese Außerdiagonalelemente, die zu f_B beitragen.

Der Winkel θ ist hier der Winkel ziwschen dem Spin-Spin-Vektor und dem äußeren Magnetfeld. Ist dieser Winkel nicht mit der Beobachterposition im Spektrum des langsam relaxierenden Spins korreliert, so kann die Win-

kelabhängigkeit durch Integration gemittelt werden. Mit

$$\begin{aligned}
\frac{\int_0^\pi \left(1-3\cos^2\theta\right)^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta} &= \frac{4}{5} \\
\frac{\int_0^\pi \sin^2\theta \cos^2\theta \sin\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta} &= \frac{2}{15} \\
\frac{\int_0^\pi \sin^4\theta \sin\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta} &= \frac{8}{15}
\end{aligned} \tag{135}$$

erhält man

$$\begin{aligned}
\overline{f}_B &= \frac{2}{15}\frac{T_{2f}}{1+\left(\omega_S-\omega_I\right)^2 T_{2f}^2} \\
\overline{f}_{CD} &= \frac{2}{5}\frac{T_{1f}}{1+\omega_I^2 T_{1f}^2} \\
\overline{f}_{EF} &= \frac{4}{5}\frac{T_{2f}}{1+\left(\omega_S+\omega_I\right)^2 T_{2f}^2} \; .
\end{aligned} \tag{136}$$

6.2.1 Relaxation durch Austausch in Lösungen

In Lösungen kann die Relaxation auch dadurch zustande kommen, dass die beobachtete Spezies mit einem anderen paramagnetischen Molekül kollidiert. Durch die Überlappung der Wellenfunktionen beider Spezies werden die spintragenden Elektronen kurzzeitig ununterscheidbar, so dass die beiden Spins nach der Trennung statistisch auf die beiden Spezies verteilt sind. Daher gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die beobachtete Spezies beim Zusammenstoß ihren Spinzustand ändert (Abb. 24).

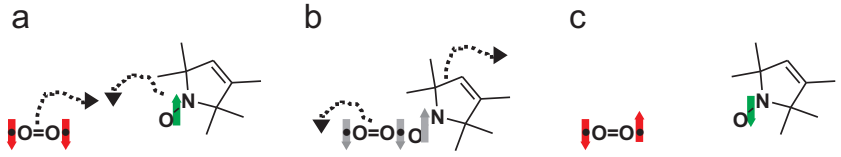

Abb. 24: Relaxation durch Spinaustausch während einer Molekülkollision. Gezeigt sind die Situationen a) vor, b) während und c) nach der Kollisoin eines Nitroxidmoleküls mit einem Sauerstoffmolekül. Die Darstellung entspricht nur einer ausgewählten von mehreren Möglichkeiten der Kombination der Spinzustände beider Moleküle.

Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses pro Zeiteinheit hängt von den Diffusionsgeschwindigkeiten und Konzentrationen beider Moleküle ab.

Durch Analyse des Relaxationsverhaltens kann man daher Information über die lokale Konzentration von Sauerstoff (paramagnetischer Triplett-Grundzustand) in der Umgebung eines Spinmarkers erhalten. Dieser Relaxationsmechanismus ist auch eine wichtige Ursache für die Linienverbreiterung von Lösungs-EPR-Spektren. Um die bestmögliche Auflösung zu erhalten, muss man daher bei hinreichend kleiner Konzentration der beobachteten Spezies und möglichst in Abwesenheit von Sauerstoff messen.

6.3 Das Tieftemperaturlimit der transversalen Relaxation

In Festkörpern ist T_2 in der Regel viel kürzer als T_1, so dass wir den Beitrag der Spin-Gitter-Relaxation zu T_2 gegenüber dem Beitrag der Spin-Spin-Relaxation vernachlässigen können. Die oben skizzierte Relaxationstheorie legt dann nahe, dass T_2 bei sinkender Temperatur bis zu sehr tifen Temperaturen streng monoton zunimmt. Stattdessen beobachtet man, dass sich T_2 bei Temperaturerniedrigung asymptotisch einem Grenzwert nähert. Dieser Grenzwert wird für organische Radikale wie z.B. Nitroxid-Spinsonden oft bereits bei 50 K erreicht, für Nebengruppenmetallkomplexe mit $S = 1/2$ bei etwa 15 K.

Die Beobachtung legt nahe, dass es einen dynamischen Prozess gibt, der bei und unterhalb dieser Temperaturen T_2 bestimmt und selbst temperaturunabhängig ist. Dieser Prozess ist eine Spindiffusion der Kernspins, wobei in den meisten Proben die Protonenspindiffusion den dominanten Beitrag liefert. Spindiffusion wird durch die Austauschkopplung verursacht, die zu Flip-Flop-Prozessen zwischen Protonen führt. Dadurch fluktuiert wiederum das durch die Protonen am Ort des Elektronenspins generierte Hyperfeinfeld und diese Fluktuation trägt zu T_2 bei. Für einen signifikanten Beitrag zu T_1 ist die spektrale Dichte dieser langsamen Fluktuation bei der Resonanzfrequenz der Elektronenspins zu klein.

Für manche Experimente, wie z.B. Abstandsmessungen zwischen Elektronenspins mit Puls-EPR-Techniken, ist es wichtig, ein möglichst langes T_2 zu erreichen. Das kann durch einen weitgehenden Austausch der Protonen durch Deuterium erreicht werden, weil Deuteriumkerne aufgrund ihres geringeren magnetischen Moments ein kleineres Hyperfeinfeld erzeugen und daher die Amplitude der Feldfluktuation abnimmt.

6.4 Anisotropieffekte auf Linienbreiten

Linienbreiten in Lösungsspektren werden in der Regel durch die transversale Relaxationszeit T_2 und durch unaufgelöste Hyperfeinkopplungen bestimmt. Dabei führen unaufgelöste Hyperfeinkopplungen tendenziell zu einer Gauss'schen Linienform im Absorptionsspektrum

$$I(\Delta\Omega) = \frac{1}{\sigma} \exp\left[\left(-\frac{\Delta\Omega}{\sigma}\right)^2\right] \tag{137}$$

mit dem Linienbreitenparameter σ. Die volle Breite in halber Höhe im Absorptionsspektrum ist durch $2\sqrt{\ln\sigma}$ gegeben. Die Peak-zu-Peak-Linienbreite in der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums beträgt $\sqrt{2}\sigma$. Relaxationsverbreiterung führt dagegen im Absorptionsspektrum zu einer Lorentz-Linienform

full width at half height, FWHH

$$I(\Delta\Omega) = \frac{T_2}{1 + T_2^2 \Delta\Omega^2} \tag{138}$$

mit der vollen Breite in halber Höhe von $2/T_2$ und einer Peak-zu-Peak-Linienbreite in der ersten Ableitung von $2/\sqrt{3}T_2$. In der Praxis beobachtet man oft Mischformen, die als Voigt-Linien bezeichnet werden und eine Konvolution einer Lorentz-Linie mit einer Gausslinie entsprechen.[18]

Für den Fall aufgelöster Hyperfeinkopplungen werden mehrere Linien beobachtet, die den einzelnen Werten der Magnetquantenzahl m_I des Kernspins zugeordnet werden können. Diese Linien haben im Allgemeinen verschiedene Linienbreiten. Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von m_I kann in der Regel durch eine Potenzreihe beschrieben werden

$$\frac{1}{T_2\,(m_I)} = A + Bm_I + Cm_I^2\ . \tag{139}$$

Die Ursache für diese Abhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit von der Magnetquantenzahl liegt in den unterschiedlichen Beiträgen anisotroper Wechselwirkungen zu den Frequenzen der einzelnen Übergänge. Im Fall eines Nitroxidradikals treten z.B. g- und Hyperfeinanisotropie auf. Für den Übergang mit $m_I = 0$ verschwindet der Beitrag der Hyperfeinanisotropie, so dass diese Linie im Festkörperspektrum die schmalste ist (Abb. 25a). Die Linienbreite in Lösung ist allein durch den Koeffizienten A in Gl. (139) und eventuell durch unaufgelöste Hyperfeinkopplungen bestimmt. Für die Li-

[18] M. Peric, H. J. Halpern, *J. Magn. Reson.*, A 109, 198–202 (1994)

nie mit $m_I = -1$ wirken die g-Anisotropie und die Hyperfeinanisotropie in gleicher Richtung auf die Resonanzfrequenz. Diese Linie hat daher im Festkörperspektrum die größte Breite. Im Lösungsspektrum wird sie ebenfalls am leichtesten durch T_2-Effekte verbreitert (Abb. 25b). Für die Linie mit $m_I = +1$ wirken die g- und Hyperfeinanisotropie entgegengesetzt auf die Resonanzfrequenz, so dass sich eine mittlere Linienbreite ergibt.
Unter der Annahme, dass das Nitroxidmolekül um alle Molekülachsen mit der gleichen Geschwindigkeit rotiert (isotrope Rotationsdiffusion) kann aus den Unterschieden in den Linienbreiten die Rotationskorrelationszeit τ_r ermittelt werden[19]. Dabei findet man, dass die Koeffizienten B und C in Gl. (139) linear mit τ_r skalieren, wogegen der Koeffizient A auch einen Anteil hat, der von τ_r unabhängig ist. Für sehr kurze Rotationskorrelationszeiten, also eine sehr schnelle Rotationsdiffusion, wird also A dominieren und die drei Linien werden nahezu die gleiche Breite haben. Dieser Grenzfall wird allerdings nur für sehr kleine Nitroxidmoleküle in sehr niedrigviskosen Lösungsmitteln erreicht.

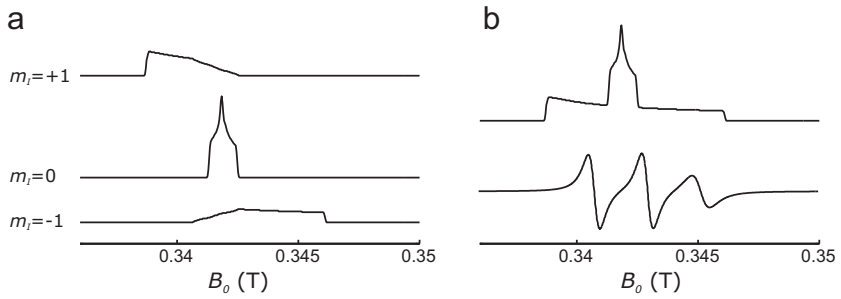

Abb. 25: Anisotropieeffekte im Nitroxidspektrum. a) Festkörper-Linienformen der einzelnen Übergänge (Absorptionsspektren). b) Gesamtes Festkörper-Absorptionsspektrum (oben) und CW-EPR-Spektrum in Lösung mit Anisotropieeffekten auf die Linienbreite (unten)

6.5 Langsames Taumeln

Im Limit sehr schneller Rotationsdiffusion beobachtet man im Nitroxidspektrum drei Linien gleicher Breite. Das ist für Rotationskorrelationszeiten unterhalb etwa 10 ps der Fall. Im Limit sehr langsamer Rotationsdiffusion beobachtet man dagegen das in Abb. 25b oben beobachtete Festkörperspektrum.

[19] D. Kivelsson, *J. Chem. Phys.* 33, 1094 (1960); J. H. Freed, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* 39, 326 (1963)

Das trifft für Rotationskorrelationszeiten länger als etwa 1 μs zu, weil die verbleibenden Bewegungseffekte dann viel kleiner als die anderen Linienverbreiterungen und damit nicht mehr aufgelöst sind. Im Bereich zwischen diesen beiden Grenzen hängt die Form des Spektrums von der Rotationskorrelationszeit ab. Diese Abhängigkeit wird dann am stärksten, wenn das Produkt aus der anisotropen Linienverbreiterung und der Rotationskorrelationszeit etwa Eins beträgt. Bei X-Band-Frequenzen ist das für eine Rotationskorrelationszeit nahe bei 3,5 ns der Fall. Typische Linienformen sind in Abb. 26 dargestellt.

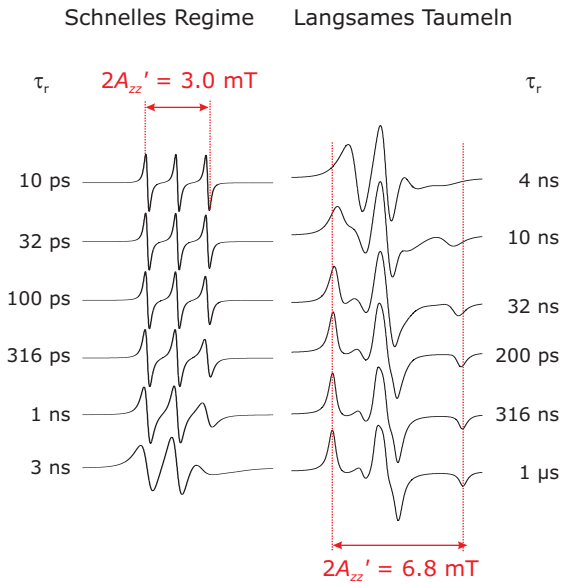

Abb. 26: Abhängigkeit von Nitroxidspektren von der Rotationskorrelationszeit für den Fall isotroper Rotationsdiffusion (Simulation). Im schnellen Regime können die Spektren mit der Kivelsson-Theorie anhand Gl. (139) analysiert werden. Im Bereich langsamen Taumelns hängt die äußere Extremaseparation $2A'_{zz}$ stark von der Rotationskorrelationszeit ab.

7 Nitroxid-Spinsonden und Spinmarker

Nitroxide sind stabile freie Radikale der allgemeinen Formel $\cdot$O-NR^{1}R^2 (Abb. 27). Das ungepaarte Elektron ist zu etwa 40% am Stickstoffatom und zu etwa 60% am Sauerstoffatom lokalisiert. Nur sehr wenig Spindichte verteilt sich auf die Reste R^1 und R^2. Die am häufigsten verwendeten Derivate leiten sich von 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) und 2,2,5,5-

Tetramethyl-pyrrolidin-1-oxyl (PROXYL) ab. TEMPO- und PROXYL-Derivate sind chemisch und thermisch recht stabil, sie können an Luft bis auf etwa 160°C erhitzt werden, ohne dass das Radikal zerstört wird. Im festen Zustand sind sie auch bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt stabil, obwohl eine Lagerung bei 4°C empfohlen wird. In Lösung ist die Stabilität etwas geringer. Zum Verlust der Radikalfunktion kommt es am ehesten durch Reduktion zum Hydroxylamin, die z.B. mit Ascorbinsäure und mit einigen Thiolen möglich ist. Dabei scheinen PROXYL-Derivate etwas weniger reduktionsempfindlich zu sein. In Abwesenheit von Reduktionsmitteln und in Gegenwart von Luftsauerstoff werden die Hydroxylamine langsam wieder zu den Nitroxiden oxidiert.

Insbesondere zur Markierung von Fettsäuren (Stearinsäure) und Lipiden wird das DOXYL-Strukturmotiv verwendet (Abb. 27d), weil die N-O-Bindung in diesem Fall nahezu parallel zur Alkylkette liegt und nahezu starr an diese Kette angebunden ist. DOXYL-Derivate sind etwas weniger stabil als TEMPO- und PROXYL-Derivate, können aber immer noch ohne größere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden. Für spezielle Anwendung ist Fremy's Salz (Abb. 27e) von Interesse, weil das Molekül durch die zwei negativen Ladungen auf relativ engem Raum starke elektrostatisch mit Polyelektrolyten oder geladenen Oberflächen wechsewirkt. Durch die Abwesenheit magnetischer Kerne außer dem Stickstoff gibt es außerdem keinerlei unaufgelöste Hyperfeinkopplungen, so dass die Linien besonders schmal sind. Fremy's Salz ist allerdings sehr viel unbeständiger als die anderen Nitroxide.

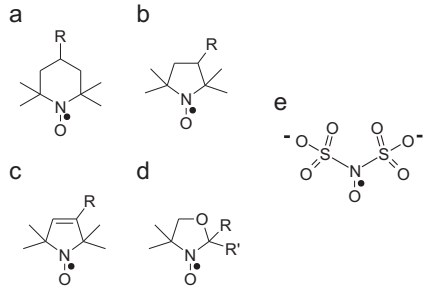

Abb. 27: Strukturen von Nitroxid-Derivaten. a) 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyle, TEMPO-Derivate. b) 2,2,5,5-Tetramethyl-pyrrolidin-1-oxyle, PROXYL-Derivate. c) 2,2,5,5-Tetramethyl-pyrrolin-1-oxyle, Dehydro-PROXYL-Derivate. d) DOXYL-Derivate. e) Fremy's Salz.

Nitroxide werden in der EPR-Spektroskopie verwendet, um die Struktur

und Dynamik komplexer diamagnetischer Systeme zu charakterisieren. Man setzt sie dazu entweder als *Spinsonden* ein, die dem System beigemischt werden und nur nichtkovalente Wechselwirkungen eingehen, oder als *Spinmarker*, die kovalent an ein Makromolekül oder eine Oberfläche gebunden werden. Spinsonden sind vor allem für die Untersuchung supramolekularer Systeme von Interesse, deren Struktur und Dynamik durch nichtkovalente Wechselwirkungen dominiert wird. Es können dann häufig Sonden gefunden werden, die einer der Komponenten des Systems sehr ähnlich sind (Tracer), wie z.B. spinmarkierte Tenside oder Lipide.

spin probe

spin label

Spinmarker sind dann vorteilhaft, wenn bestimmte *Aufpunkte* in einer komplexen Struktur gezielt adressiert werden sollen. Das kann z.B. das Kettenende von Polymermolekülen oder ein bestimmter Aminosäurerest in einem Protein sein. Man spricht dann von *ortsspezifischer Spinmarkierung*. In diesem Fall ist der Rest R in TEMPO-, PROXYL-, oder Dehydro-PROXYL-Derivaten (Abb. 27a-c) eine reaktive Grupe, z.B. eine Carbonsäure oder eine Aminogruppe. Speziell bei der Markierung von Proteinen wählt man den Markierungsort durch ortsspezifische Mutation eines Aminosäurerests zu Cystein aus und verwendet dann Reste R wie Methanthiosulfonat- oder Iodacetamid-Gruppen, die spezifisch mit Thiolen reagieren.

site

site-directed spin labeling

Die Bedeutung von Spinsondentechniken beruht darauf, dass sie in einem bestimmten Zeitbereich (10 ps bis 1 μs) und Längenbereich (1 bis 8 nm) genauere und detailliertere Information liefern können als die empfindlicheren und besser ortsaufgelösten optischen Techniken, zugleich aber eine deutlich höhere Empfindlichkeit aufweisen als NMR-Techniken.

7.1 Parameter in Nitroxidspektren

Bereits aus CW-EPR-Spektren kann Information über die Umgebung des Nitroxids und über dessen Dynamik gewonnen werden. Bei geeignet angebundenen Markern kann aus der Dynamik des Nitroxids auch auf die Dynamik oder lokale Struktur des untersuchten Systems geschlossen werden. Bei Messungen im X-Band werden die dynamischen Effekte von der Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung dominiert. Da die Hyperfeinwechselwirkungsmatrix nahezu axiale Symmetrie aufweist, beobachtet man in erster Linie die Dynamik der ausgezeichneten Hauptachse dieser Wechselwirkungsmatrix. Das ist die z-Achse des Molekülkoordinatensystems, die parallel zum p_π-Orbital am Sticktsoffatom liegt (Abb. 28).

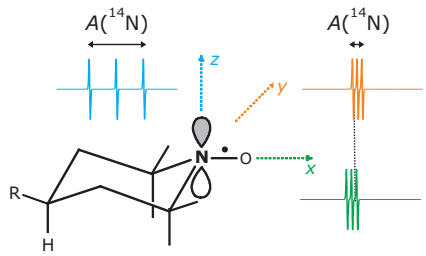

Abb. 28: Molekülkoordinatensystem von Nitroxiden. Die x-Achse liegt entlang der N-O-Bindung, die z-Achse entlang des p_π-Orbitals am ^{14}N-Atom. Die y-Achse ergenzt diese beiden Achsen zu einem rechtshändigen kartesischen Koordinatensystem. Die Hyperfeinaufspaltung ist maximal (etwa 3.5 mT), wenn das statische Magnetfeld B_0 parallel zur z-Achse liegt, die Aufspaltungen in x- und y-Richtung sind nahezu gleich (etwa 0.6 mT). Der g-Wert ist entlan x am größten (etwa 2.0095), entlang z am kleinsten (etwa 2.0027) und entlang y nahezu gleich dem isotropen Mittel (etwa 2.0064).

Im Grenzfall schneller Dynamik kann ein Nitroxidspektrum durch drei Parameter charakterisiert werden: den isotropen g-Wert g_{iso}, die Hyperfeinaufspaltung a_{iso} und die Linienbreite Γ, die für alle drei Linien gleich ist. Für ein gegebenes Nitroxid hängen g_{iso} und a_{iso} von der Polarität der Umgebung und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit de Sauerstoff zusammen (siehe Abschnitt 7.3). Wenn keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, hängt die Linienbreite Γ hauptsächlich von der Sauerstoffkonzentration ab. Insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln ist die Löslichkeit von Sauerstoff groß. In Abwesenheit von Sauerstoff und in Wasser kommt der Hauptbeitrag zur Linienbreite im schnellen Grenzfall von den unaufgelösten Hyperfeinkopplungen der Methylprotonen. Dieser Beitrag kann durch Verwendung deuterierter Nitroxide drastisch reduziert werden.

Im Grenzfall sehr langsamer Bewegung (Festkörperspektrum) ist der am einfachsten zu interpretierende Parameter die Separation der äußeren Extrema, die der doppelten Hyperfeinkopplung $2A_{zz}$ entspricht. Dieser Parameter ist ebenfalls von der Polarität der Umgebung abhängig. Die Peak-zu-Peak-Linienbreite der zentralen Linie ($m_I = 0$-Linie) hängt für ein gegebenes Nitroxid von der Dipol-Dipol-Kopplung mit benachbarten Nitroxidmolekülen ab.

Für schnelle Rotationsdynamik, die nicht den schnellen Grenzfall erreicht, sind die Breiten der drei Linien voneinander verschieden, wie durch Gl. (139) beschrieben. Man misst dann die Breite $\Delta B(0)$ der zentralen Linie und die

Amplituden $I(+1)$, $I(0)$ und $I(-1)$ aller drei Linien. Da das Doppelintegral jeder der drei Linien gleich sein muss (die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Werte von m_I sind im Hochtemperaturlimit gleich), können die relativen Linienbreiten mit den genauer messbaren Amplituden ausgedrückt werden. Im Bereich des langsamen Taumelns wird das Spektrum am besten durch die äußere Extremaseparation $2A'_{zz}$ charakterisiert. Dieser Parameter entspricht der doppelten *bewegungsgemittelten* Hyperfeinkopplung in z-Richtung. Er ist umso kleiner, je schneller das Molekül taumelt. Wenn $2A_{zz}$ für den langsamen Grenzfall und a_{iso} für schnelle Bewegung bekannt sind und isotrope Rotationsdiffusion angenommen werden kann, so kann aus $2A'_{zz}$ eine Rotationskorrelationszeit abgeschätzt werden. Die Abhängigkeit dieses Parameters vom dekadischen Logarithmus der Rotationskorrelationszeit ist in Abb. 29 gezeigt.

motionally averaged

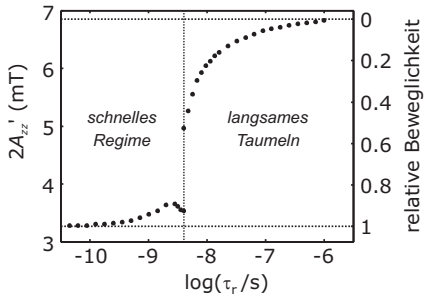

Abb. 29: Abhängigkeit der äußeren Extremaseparation in einem Nitroxidspektrum vom dekadischen Logarithmus der Rotationskorrelationszeit für den Fall isotroper Rotationsdiffusion (Simulation).

7.2 Nitroxiddynamik analysieren und verstehen

Um zuverlässige Information über die Systemdynamik aus Nitroxidspektren zu erhalten, muss in der Regel ein Modell für den zugrundeliegenden Bewegungsprozess erstellt werden. Für niedermolekulare Nitroxidsonden mit geringer interner Beweglichkeit des Moleküls in einer isotropen Umgebung kann man vom Modell der *Brown'schen Rotationsdiffusion* ausgehen. Das einfachste Modell für eine makroskopisch isotrope aber in der Nähe der Sonde geordnete Umgebung ist das MOMD-Model von Freed (*Mikroskopische Ordnung- Makroskopische Unordnung*). Diesen Fall trifft man z.B. in Flüssigkristallen, geordneten Tensidschichten und Lipiddoppelschichten

microscopic order macroscopic disorder

an. Spinmarker können als Seitengruppen eines Makromoleküls angesehen werden. Die Seitengruppendynamik ist dabei sehr viel schneller als die Rotationsdynamik des Makromoleküls, sie ist aber in Bezug auf das Koordinatensystem des Makromoleküls eingeschränkt, da der Seitengruppe nur bestimmte Konformationen zur Verfügung stehen. Es gibt also eine lokale Struktur, die infolge der Rückgrat- und Rotationsdynamik des Makromoleküls langsam relaxiert. Diese Idee liegt dem *SLRS-Modell*[20] zugrunde.

slowly relaxing local structure

7.2.1 Brown'sche Rotationsdiffusion

In diesem Modell kann sich das Molekül ungehindert um jede Raumachse drehen. Es handelt sich um eine stochastische Bewegung, ähnlich der geläufigeren Translationsdiffusion. Die Geschwindigkeit wird daher durch einen Rotationsdiffusionskoeffizienten R charakterisiert. Für kugelförmige Moleküle hängt der Rotationsdiffusionskoeffizient nicht von der Richtung der Rotationsachse im Molekülkoordinatensystem ab. Man spricht dann von *isotroper* Rotationsdiffusion. In diesem Fall kann die Bewegung durch eine einzige Rotationskorrelationszeit charakterisiert werden, die durch

$$\tau_{\mathrm{r}} = \frac{1}{6R} \tag{140}$$

gegeben ist.

Deutlich nichtsphärische Moleküle rotieren um verschiedene Achsen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. So wird ein zigarrenförmiges Molekül, wie etwa ein Tensidmolekül, schneller um seine Längsachse rotieren als senkrecht zu ihr, weil für die Rotation um die Längsachse der Strömungswiderstand kleiner ist. In diesem Fall spricht man von anisotroper Rotationsdiffusion mit einem axialen Rotationsdiffusionstensor. Der Tensor kann durch zwei Hauptwerte $R_{||}$ parallel zur ausgezeichneten Achse und $R_{\perp}$ senkrecht zu dieser Achse charakterisiert werden. Eine mittlere Rotationskorrelationszeit kann aus dem geometrischen Mittel der Tensorhauptwerte

$$\overline{\tau_{\mathrm{r}}} = \frac{1}{6\sqrt[3]{R_{||}R_{\perp}^2}} \tag{141}$$

bestimmt werden.

Um Spektren zu berechnen, muss die Lage der ausgezeichneten Achse in

[20] A. POlimeno, J. H. Freed, *J. Phys. Chem.* 99, 10995–11006 (1995)

Bezug auf die Anisotropie der magnetischen Wechselwirkungen (g-Matrix, Hyperfeinmatrix), also in Bezug auf das Molekülkoordinatensystem spezifiziert werden. Dafür definiert man einen Winkel β_{R} zwischen der z-Achse des Molekülkoordinatensystems und der ausgezeichneten Achse des Rotationsdiffusionstensors und einen Winkel γ_{R} zwischen der x-Achse des Molekülkoordinatensystems und der Projektion der ausgezeichneten Achse auf die xy-Ebene des Molekül-KS. Im Bereich langsamen Taumelns kann die Linieneform eines Nitroxidspektrums charakteristisch genug sein, um die vier freien Parameter zu bestimmen. Im Bereich schneller Bewegung, in dem nur die Linienbreitenverhältnisse zur Verfügung stehen, ist keine eindeutige Analyse möglich.
Die Rotationsdiffusion völlig unregelmäßig geformter Moleküle kann durch einen Rotationsdiffusionstensor mit drei verschiedenen Hauptwerten beschrieben werden, wobei zusätzlich drei Euler-Winkel α_{R}, β_{R} und γ_{R} spezifiziert werden müssen, die das Hauptachsensystem des Rotationsdiffusionstensors in das Molekülkoordinatensystem überführen. Die Erfahrung zeigt allerdings, dass aus der Analyse eines Nitroxidspektrums nicht alle sechs Parameter eindeutig bestimmt werden können.

7.2.2 MOMD-Modell

In mesoskopisch teilgeordneten Systemen wie Flüssigkristallen, Lipiddoppelschichten, Mizellen und Tensidschichten auf koolloidalen Partikeln oder Oberflächen wird die Rotationsdiffusion durch die ausgerichteten Nachbarmoleküle behindert, aber nicht verhindert. Diese Behinderung kann durch ein Rückstellpotential modelliert werden, das darauf hinwirkt, das Molekül entlang einer Vorzugsrichtung zu orientieren, die der mittleren Ausrichtung der Nachbarmoleküle entspricht. Diese Vorzugsrichtung wird auch als Direktor bezeichnet. Im einfachsten Fall geordneter Schichten oder nematischer Flüssigkristalle gibt es nur eine Vorzugsrichtung, deren Lage im Molekülkoordinatensystem analog zur Lage der ausgezeichneten Achse des Rotationsdiffusionstensors durch zwei Winkel β_{d} und γ_{d} beschrieben werden kann. Das Rückstellpotential kann in sphärische Harmonische entwickelt werden, wobei der Beitrag jeder sphärischen Harmonischen durch einen Koeffizienten c_K^L quantifiziert wird. In der Regel können nur c_0^2 und c_2^2 bestimmt werden. Diese Parameter hängen mit dem Ordnungsgrad S zusammen.

7.3 Einfluss der Umgebung auf die g- und Hyperfein-Matrix

Wie aus Abb. 30 deutlich wird, entspricht die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Stickstoff einer Ladungstrennung und einem sehr großen Bindungsdipolmoment. Dieser mesomere Grenzzustand wird in polarer Umgebung stabilisiert, so dass in einer solchen Umgebung mehr Spindichte im p_π-Orbital am Stickstoff lokalisiert ist. Dieses Orbital ist entlang der z-Achse des Molekülkoordinatensystems ausgerichtet. Daher ist A_{zz} um so größer, je polarer die Umgebung ist. In guter Näherung sind sowohl A_{zz} als auch a_{iso} zur Spindichte am ^{14}N-Atom proportional.
Die Abweichung von g_{xx} vom g-Wert des freien Elektrons wird von der Spin-Bahn-Kopplung in Orbitalen des Sauerstoffatoms bestimmt. Sie ist daher proportional zur Spindichte am Sauerstoffatom und nimmt mit zunehmender Polarität der Umgebung ab.
Bei gegebener Polarität der Umgebung wird die Spin-Bahn-Kopplung und damit die Abweichung von g_{xx} vom g-Wert des freien Elektrons kleiner, wenn das Sauerstoffatom als Wasserstoffbrückenakzeptor wirkt. Durch die Wasserstoffbrückenbindung wird der Energieunterschied zu einem tiefliegenden unbesetzten Orbital größer und die Zustandsmischung wird kleiner.

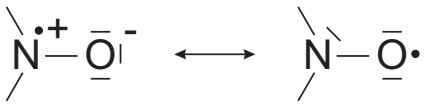

Abb. 30: Mesomere Grenzstrukturen von Nitroxiden. Je mehr Spindichte am Stickstoff lokalisiert ist, desto größer ist das Bindungsdipolmoment. Eine polare Umgebung stabilisiert größere Bindungsdipolmomente und führt daher zu einer größeren ^{14}N-Hyperfeinkopplung.

7.4 Sättigungsmessungen und Zugänglichkeitsparameter

Für die Charakterisierung von Membranproteinen mit Spinmarkermethoden ist es von Interesse, ob sich ein Marker auf der wasserzugänglichen Proteinoberfläche außerhalb der Membran, der lipidzugänglichen Proteinoberfläche innerhalb der Membran oder im Inneren der Membran befindet. Halbquantitative Information darüber kann mit Zugänglichkeitsmessungen gewonnen werden. Diese Messungen beruhen auf der *Relaxationsverstärkung* durch Kollision des Nitroxids mit anderen paramagnetischen Reagenzien (siehe Abschnitt 6.2.1). Eine direkte Messung der Relaxationszeit in Lösung

relaxation enhancement

wäre sehr aufwändig bzw. in vielen Fällen technisch nicht möglich. Man beschränkt sich daher auf die Messung der Sättigungsleistung $P_{1/2}$. Als wasserlösliche paramagnetische Reagenzien verwendet man z.B. Ni(II)EDDA (EDDA: Ethylendiamindiessigsäure) oder Chrom(III)oxalat (CrOx). Als lipidlösliches paramagnetisches Reagenz eignet sich Sauerstoff. Referenzmessungen werden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt.
Die in Abschnitt 3.5 angegebenen Gleichungen für die Sättigung gelten nur für homogen verbreiterte Linien, die durch je einen wohldefinierten Wert von T_1 und T_2 charakterisiert sind. Die Spektren von Nitroxidmarkern in komplexer Umgebung weisen aber eine gewisse Heterogenität auf. Diese Heterogenität kann durch einen empirischen Parameter ϵ berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit der Linienamplitude A der Zentrallinie des Nitroxidspektrums von der Mikrowellenleistung wird durch die Gleichung

$$A = IP^{1/2}\left[1 + \left(2^{1/\epsilon} - 1\right) P/P_{1/2}\right]^{-\epsilon} \tag{142}$$

angepasst, indem I, der Heterogenitätsparameter ϵ und die Sättigungsleistung $P_{1/2}$ variiert werden. Anschaulich betrachtet, entspricht $P_{1/2}$ der Leistung, bei der die tatsächlich gemessene Amplitude nur halb so groß ist, wie sie es in Abwesenheit von Sättigungseffekten wäre.
Um einen vom Spektrometer und Probenkopf unabhängigen Zugänglichkeitsparameter Π zu erhalten, führt man außerdem eine Referenzmessung an Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) durch. Insgesamt benötigt man also drei Sättigungsreihen, für DPPH, für den Spinmarker in Stickstoffatmosphäre und für den Spinmarker in Gegenwart des Relaxationsagenz. Für jede Sättigungsreihe bestimmt man neben $P_{1/2}$ auch die Linienbreite ΔB der zentralen Linie. Der Zugänglichkeitsparameter für das Relaxationsagenz R ist dann durch

$$\Pi(R) = \frac{P_{1/2}(R)/\Delta B(R) - P_{1/2}(\mathrm{N_2})/\Delta B(\mathrm{N_2})}{P_{1/2}(\mathrm{DPPH})/\Delta B(\mathrm{DPPH})} \tag{143}$$

gegeben.
Um zu Strukturinformation zu gelangen, bestimmt man z.B. $\Pi(\mathrm{O_2})$ und $\Pi(\mathrm{Crox})$ für verschiedene Aminsoäurereste. Ein hoher Wert für $\Pi(\mathrm{Crox})$ größer als 1 und ein moderater Wert für $\Pi(\mathrm{O_2})$ von etwa 0,5 weisen dabei auf eine wäßrige Umgebung hin. Ein hoher Wert von $\Pi(\mathrm{O_2})$ bei einem niedrigen Wert von $\Pi(\mathrm{Crox})$ deutet auf eine Lipidumgebung hin. Sind beide Zugänglichkeitsparameter niedrig, so befindet sich der Marker im Innern des

Proteins.

7.5 Spinfallen

In vielen chemischen Reaktionen und in einer Reihe biochemischer Prozesse werden intermediär freie Radikale gebildet. Diese Radikale sind aber in der Regel hochreaktiv, so dass ihre quasistationäre Konzentration sehr klein ist. Häufig reicht diese quasistationäre Konzentration nicht für einen direkten Nachweis mittels EPR-Spektroskopie aus.

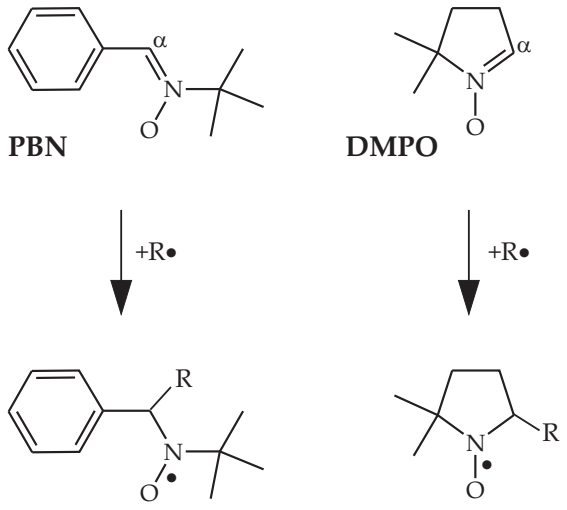

Abb. 31: Spinfallen Phenyl-*t*-butylnitron (PBN) und 5,5-Dimethyl-1-pyrrolidin-N-oxid (DMPO) und ihre Reaktion mit einem freien Radikal R.

Um die Bildung solcher Radikale dennoch nachweisen zu können und möglichst auch ihre Struktur zu bestimmen, verwendet man *Spinfallen*. Solche Spinfallen sind diamagnetische Moleküle, die mit reaktiven freien Radikalen zu stabilen Nitroxidradikalen reagieren (Abb. 31). Die Art des Radikals R· beeinflusst die ^{14}N-Hyperfeinkopplung, die ^{1}H-Hyperfeinkopplung des Protons in α-Stellung zur Nitroxidgruppe[21] und den g-Wert. In der Regel kann man sicher zwischen kohlenstoff- und sauerstoffzentrierten Radikalen R· unterscheiden. Eine genaue Zuordnung ist durch Vergleich mit Literaturdaten möglich, wobei zu beachten ist, dass die magnetischen Parameter auch vom Lösungsmittel abhängen. Eine Literaturdatenbank, in der sich nach Radikalen oder auch nach bestimmten Kombinationen von Hyperfeinkopplungen

spin trap

[21] dieses Proton wird mitunter als β-Proton bezeichnet, weil es sich in β-Stellung zum Nitroxidstickstoff befindet

für die jeweilige Spinfalle suchen lässt, ist auf dem Internet frei verfügbar (http://tools.niehs.nih.gov/stdb/index.cfm).

8 Puls-EPR-Spektroskopie

Im Allgemeinen tragen zum Spin-Hamiltonian eine Vielzahl verschiedener Wechselwirkungen bei, die im EPR-Spektrum nicht alle aufgelöst sind. Selbst wenn mehrere Wechselwirkungen aufgelöst sind oder zumindest signifikant die Linienform beeinflussen, kann es sein, dass die Anpassung des Spektrums durch einen Parametersatz nicht eindeutig ausfällt. In solchen Fällen ist eine eingehende Datenanalyse nur dann möglich, wenn verschiedene Wechselwirkungen experimentell voneinander getrennt werden können. Diese *Separation von Wechselwirkungen* ist mit der Puls-EPR-Spektroskopie möglich. Auch für die Separation der Relaxationszeiten T_1 und T_2 und allgemein für eine eingehendere Untersuchung des Relaxationsverhaltens ist die Puls-EPR-Spektroskopie besser geeignet als die CW-EPR-Spektroskopie.

separation of interactions

Die Puls-EPR-Spektroskopie ist der modernen NMR-Spektroskopie sehr viel ähnlicher als die CW-EPR-Spektroskopie. Die theoretische Beschreibung, auf die wir in dieser Vorlesung nur kurz eingehen können, beruht auf den gleichen Formalismen wie in der NMR. Unterschiede gibt es vor allem deshalb, weil in der EPR-Spektroskopie viel häufiger als in der NMR-Spektroskopie mehrere Wechselwirkungen von der gleichen Größenordnung sind und die daraus resultierende Zustandsmischung in einigen Experimenten gezielt ausgenutzt wird. Wir werden das am Beispiel der ESEEM-Experimente kennenlernen.

Trotz der Ähnlichkeit mit der FT-NMR-Spektroskopie hat sich die Puls-EPR-Spektroskopie viel später und viel langsamer verbreitet. Das hat vor allem technische Gründe. Wegen des größeren magnetischen Moments des Elektronenspins verkürzen sich alle Zeitskalen um etwa drei Größenordnungen. Entsprechend wird eine viel schnellere Elektronik für die Erzeugung der Pulse und für die Datenaufnahme benötigt, die historisch erst später verfügbar geworden ist. In mancher Hinsicht ist die Mikrowellentechnik auch schwieriger zu handhaben als die für die NMR-Spektroskopie verwendete Radiofrequenztechnik.

Der wesentlichste Unterschied zwischen FT-NMR-Spektroskopie und Puls-EPR-Spektroskopie ergibt sich aus dem anderen Verhältnis zwischen der Breite der Spektren und der Anregungsbandbreite der Pulse. In der NMR-

Spektroskopie ist es fast immer möglich, mit den Pulsen das gesamte Spektrum eines Isotops anzuregen. In der EPR-Spektroskopie ist es fast nie möglich, das gesamte Spektrum des Elektronenspins mit einem Puls anzuregen. Aus diesem Grunde können NMR-Pulssequenzen in der Regel nicht ohne Modifikation für die EPR-Spektroskopie übernommen werden. Desweiteren führt das schlechtere Verhältnis von Anregungsbandbreite zu spektraler Breite in der EPR-Spektroskopie zu einem schlechteren Verhältnis zwischen der Empfindlichkeit von Pulsexperimenten und CW-Experimenten. In der Regel ist deshalb die CW-EPR-Spektroskopie nach wie vor die Methode der Wahl für eine erste Messung des EPR-Spektrums.

8.1 Das Puls-EPR-Spektrometer

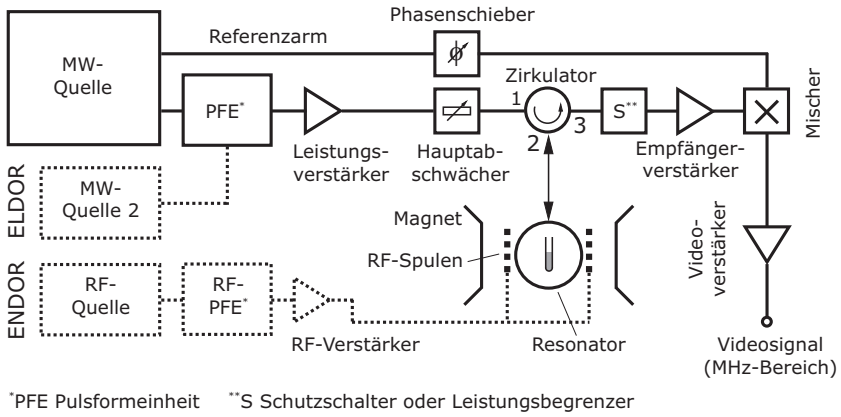

Abb. 32: Prinzipskizze eines Puls-EPR-Spektrometers.

Im Vergleich zu einem CW-EPR-Spektrometer (Abb. 3) sind bei einem Puls-EPR-Spektrometer sowohl im Anregungszweig als auch im Detektionszweig eine Reihe zusätzlicher Bauteile erforderlich (Abb. 32). Auf die Feldmodulation kann dagegen verzichtet werden. Kommerzielle Spektrometer sind allerdings grundsätzlich kombinierte CW-/Puls-Spektrometer, die eine Kombination der in Abb. 3 und 32 skizzierten Baugruppen mit Umschaltmöglichkeiten im Anregungs- und Detektionszweig enthalten.
Die Mikrowellenquelle liefert auch im Puls-EPR-Spektrometer kontinuierliche Mikrowellenstrahlung. In der Pulsformeinheit werden aus dieser Strahlung Pulse erzeugt, die in Bezug auf den Nullzeitpunkt der Pulssequenz und in Bezug aufeinander vorprogrammierte *Verzögerungszeiten* aufweisen. interpulse delay

Die Pulsformeinheit wird also über eine Pulsprogrammiereinheit (Abb. 33) angesteuert, die in der Prinzipskizze nicht extra eingezeichnet ist. Die Pulsprogrammiereinheit erhält zum Nullzeitpunkt einen Triggerpuls der Spektrometersteuerung und erzeugt dann zu den vorprogrammierten Zeiten Steuerpulse für die Schalter S_{+x}, S_{+y}, S_{-x} und S_{-y} der einzelnen *Pulskanäle* der Pulsformeinheit. Bei diesen Schaltern handelt es sich in der Regel um PIN-Dioden-Schalter mit Anstiegs- und Fallzeiten im Bereich weniger Nanosekunden. Die Steuerpulse sind in einem Zeitraster definiert, das von der Geschwindigkeit der Steuerelektronik abhängt. Ältere Spektrometer haben Zeitraster von 8 oder 4 ns, moderner Spektrometer Zeitraster von 1 ns.

pulse channels

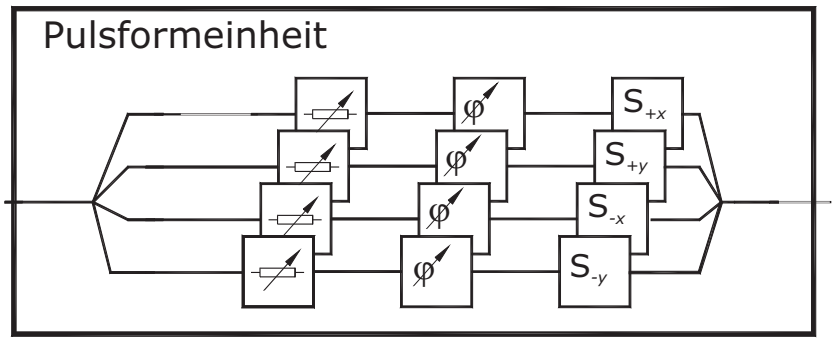

Abb. 33: Skizze einer einfachen Pulsformeinheit.

Die verschiedenen Pulskanäle werden benötigt, um die Phasen und Amplituden der einzelnen Pulse unabhängig voneinander varriieren zu können. Dazu wird die ankommende Mikrowelle mit einem *Leistungsteiler* auf die Kanäle verteilt. Jeder Kanal enthält einen *Abschwächer* und einen *Phasenschieber*.[22] Am Ausgang der Pulsformeinheit wird die Mikrowelle der Kanäle wieder kombiniert. Die Pulsleistung ist an diesem Punkt von der Größenordnung 100 mW.

power splitter
attenuator
phase shifter

Um eine ausreichende Anregungsbandbreite zu erreichen, müssen die Pulslängen von der Größenordnung 10 ns sein. Um in dieser Zeit Flipwinkel von 90° ($\pi/2$-Puls) bzw. 180° (π-Puls) zu erreichen, werden bei X-Band-Frequenzen um 9,6 GHz Pulsleistungen im Bereich einiger 100 W benötigt. Die Pulse werden deshalb durch einen Leistungsverstärker geleitet, der in

[22] Die Standard-Mikrowellenbrücke moderner kommerzieller Spektrometer hat vier Kanäle mit gleicher Puls-Amplitude und fester relativer Phasenbeziehung (jeweils 90° Phasendifferenz). Das ist bequem für viele Standardexperimente. Für optimierte Messungen mit bestimmten Experimenten werden variable Zusatzkanäle benötigt.

der Regel auf dem Prinzip eines *Wanderfeldröhrenverstärkers* basiert und Ausgangsleistungen von maximal 1 bis 2 kW erreicht. Bei höheren Frequenzen reichen etwas geringere Leistungen und es kann bei vielen Anwendungen auch mit Festkörperverstärken gearbeitet werden.

travelling wave tube amplifier, TWT

Dem Leistungsverstärker ist ein Hauptabschwächer nachgelagert, bei dem es sich in der Regel um einen Präzisionsabschwächer mit definiert einstellbarer Abschwächung (auf einer dB-Skala) handelt. Das ist nötig, um in einer Serie aufeinanderfolgender Experimente eine wohldefinierte Variation von Pulsleistung bzw. Flipwinkel erreichen zu können.

Die Pulse werden über den Zirkulatorport 1 und 2 in den Resonator geleitet, wo sie mit der Probe wechselwirken. Die Resonatoren unterscheiden sich von den in der CW-EPR-Spektroskopie üblichen Kavitäten durch einen geringeren Gütefaktor Q und einen größeren Füllfaktor η. Der geringere Gütefaktor ist notwendig, damit die Bandbreite des Resonators der Anregungsbandbreite der Pulse entspricht. Im X-Band sind für die Puls-EPR-Spektroskopie Gütefaktoren zwischen 100 und 300 typisch, während in der CW-EPR-Spektroskopie Gütefaktoren bis zu 10000 vorteilhaft sind.[23]. Die hohen Füllfaktoren, die den Empfindlichkeitsverlust durch die schlechtere Güte teilweise kompensieren, können mit verschiedenen Resonatordesigns erreicht werden. Die wichtigsten davon sind dielektrische Resonatoren, Loop-Gap-Resonatoren und Split-Ring-Resonatoren (eine Abart des Loop-Gap-Resonators). Davon sind dielektrische Resonatoren im kritisch gekoppelten Zustand durchaus auch für die CW-EPR-Spektroskopie geeignet, weisen aber ein Hintergrundsignal des dielektrischen Rings auf. Bie diesen Resonatoren wird die für Puls-Experimente notwendige geringe Güte durch *Überkopplung* erreicht.

overcoupling

Wegen der hohen Pulsleistung wird, insbesondere bei der Arbeit mit überkoppelten Resonatoren, sehr viel Leistung am Resonator reflektiert, die durch Port 2 in den Zirkulator eintritt und diesen durch Port 3 in Richtung Detektor verlässt. Diese hohe reflektierte Leistung würde den empfindlichen Empfänger zerstören, der deshalb während der Einstrahlung der Pulse geschützt werden muss. Dazu ist ein weiterer PIN-Dioden-Schalter eingebaut, der während der Einstrahlung geschlossen wird und sonst offen ist. Dieser Schalter wird ebenfalls von der Pulsprogrammiereinheit angesteuert.

[23] Bei hohen Frequenzen, wie z.B. im W-Band bei 95 GHz, kann man mit dem gleichen Gütefaktor von einigen Tausend arbeiten und verwendet für die CW- und Puls-EPR-Spektzroskopie den gleichen Resonator, nämlich eine zylindrische Kavität

Der Steuerpuls für diesen Schalter, mitunter als DEFENCE-Puls bezeichnet, muss sorgfältig mit den Mikrowellenpulsen synchronisiert sein.
Das Signal, bei dem es sich um Mikrowellenleistung im μW bis mW-Bereich handelt, wird ebenfalls in den Signalweg geleitet, passiert aber den Schutzschalter ungehindert und erreicht den Empfängerverstärker. Dabei handelt es sich um einen Mikrowellenverstärker mi einer sehr geringen Rauschzahl. Das Signal kann nicht wie im Fall der CW-EPR-Spektroskopie mit einer Diode detektiert werden, weil dabei die Frequenz- und Phaseninformation durch Mittelung verloren ginge. Deshalb wird ein *Mischer* verwendet. Dieses elektronische Bauteil kombiniert zwei hochfrequente Signale zu einem Signal bei der Summenfrequenz und einem Signal bei der Differenzfrequenz. Hier interessiert nur das Signal bei der Differenzfrequenz, der andere Anteil wird durch die folgenden Bauelemente herausgefiltert.

mixer

Die Frequenzdifferenz zwischen der Resonanzfrequenz ω_S und der als Referenz verwendeten eingestrahlten Mikrowellenfrequenz ω_{mw} entspricht gerade dem Resonanzoffset $\Delta\Omega$. Eine Mischerdetektion entspricht also einer Detektion im rotierenden Koordinatensystem. Allerdings geht die Information über das Vorzeichen von $\Delta\Omega$ verloren. Abhilfe schafft die Quadraturdetektion, in der ein aus zwei Mischern mit um 90° versetztem Referenzsignal bestehender Quadraturmischer verwendet wird. Der Quadraturmischer liefert zwei Ausgangssignale bei der Differenzfrequenz, die ebenfalls um 90° phasenversetzt sind und als Real- und Imaginärteil des Signals im rotierenden Koordinatensystem betrachtet werden können.
Die höchsten Differenzfrequenzen nach dem Mischer sind durch die Anregungsbandbreite der Pulse limitiert. Rauschen bei noch höheren Frequenzen kann man deshalb durch einen *Tiefpassfilter* entfernen, der Frequenzen oberhalb der doppelten Anregungsbandbreite abschneidet (in Abb. 32 nicht dargestellt). Typische Grenzfrequenzen liegen zwischen 50 und 200 MHz. Ein Signal in diesem Frequenzbereich wird als Videosignal bezeichnet.

low pass filter

Das Videosignal durchläuft einen Videoverstärker, dessen *Verstärkungsfaktor* so gesteuert wird, dass ein sich anschließender *Analog-Digital-Wandler*(in Abb. 32 nicht dargestellt) möglichst voll ausgesteuert wird. Der Analog-Digital-Konverter liest das Signal mit einer Zeitauflösung im Nanosekundenbereich aus. Die Daten werden in einem Speicher angelegt und bei einer Wiederholung des Experiments auch in diesem Speicher aufsummiert. In modernen Spektrometer kann die Wiederholrate des Experiments im Extremfall bis in den Megahertz-Bereich gehen. Typische Wiederholraten liegen aller-

gain

analog digital converter, ADC

dings nur zwischen einigen hundert Hertz und einigen Kilohertz. Nach der Aufsummierung werden die Zeitbereichsdaten vom Steuercomputer, einem normalen Personalcomputer, ausgelesen und können dort weiterverarbeitet werden. Alternativ kann das Signal auch über einen gewissen Teilbereich des Zeitbereichs integriert und nur der Integralwert ausgelesen werden. Auf diese Art misst man häufig bei Echoexperimenten.

8.2 Freier Induktionszerfall

Das dem FT-NMR-Experiment entsprechende FT-EPR-Experiment hat eine relativ geringe Bedeutung, weil durch die nur teilweise Anregung des Spektrums in der EPR-Spektroskopie die wichtigsten Vorteile dieses Experiments verlorengehen. Es hat sich nur für zeitaufgelöste Messungen, zum Beispiel an optisch erzeugten Radikalpaaren, durchgesetzt, weil in diesem Fall in einer CW-Messung Information verlorengeht.

In diesem Experiment wird der Magnetisierungsvektor zunächst durch einen $pi/2$-Puls entlang x in die xy-Ebene des rotierenden Koordinatensystems, genauer in die $-y$-Richtung, geklappt (Abb. 34). Der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ beginnt dann mit der Resonanzoffsetfrequenz $\Delta\Omega$ um die z-Achse zu präzedieren. Da gleichzeitig longitudinale und transversale Relaxation stattfindet, beschreibt seine Spitze eine Spirale, die wieder auf der z-Achse endet. Durch den Quadraturmischer werden die Komponenten M_{-y} (Realteil) und M_x (Imaginärteil) detektiert. Diese Komponenten entsprechen einer exponentiell gedämpften Kosinusschwingung mit der Winkelfrequenz $\Delta\Omega$ und der Dämpfungszeitkonstante T_2 bzw. einer gedämpften Sinusschwingung mit den gleichen Parametern. Entsprechend liefert eine komplexe Fouriertransformation (FT) eine Lorentzlinie bei der Frequenz $\nu = \Delta\Omega/2\pi$ mit der Breite $1/\pi T_2$. Werden mehrere Übergänge angeregt, so kann jede Linien durch einen separaten Magnetisierungsvektor beschrieben werden. Da die Fouriertransformation linear ist, ist das Spektrum aller Übergänge die Summe der Spektren der einzelnen Übergänge.

In der Praxis tritt die Komplikation auf, dass die Detektion des *freien Induktionszerfalls* erst begonnen werden kann, nachdem eine gewisse *Totzeit* t_d nach dem $\pi/2$-Puls verstrichen ist. Die Ursache ist, dass die Flanke des Hochleistungspulses so weit abgefallen sein muss, dass die restliche Pulsleistung (und eventuell im System reflektierte Leistung) deutlich unter der Signalleistung liegt. Da der Puls einige hundert Watt Leistung hat, das Signal aber bei

free induction decay, FID

dead time

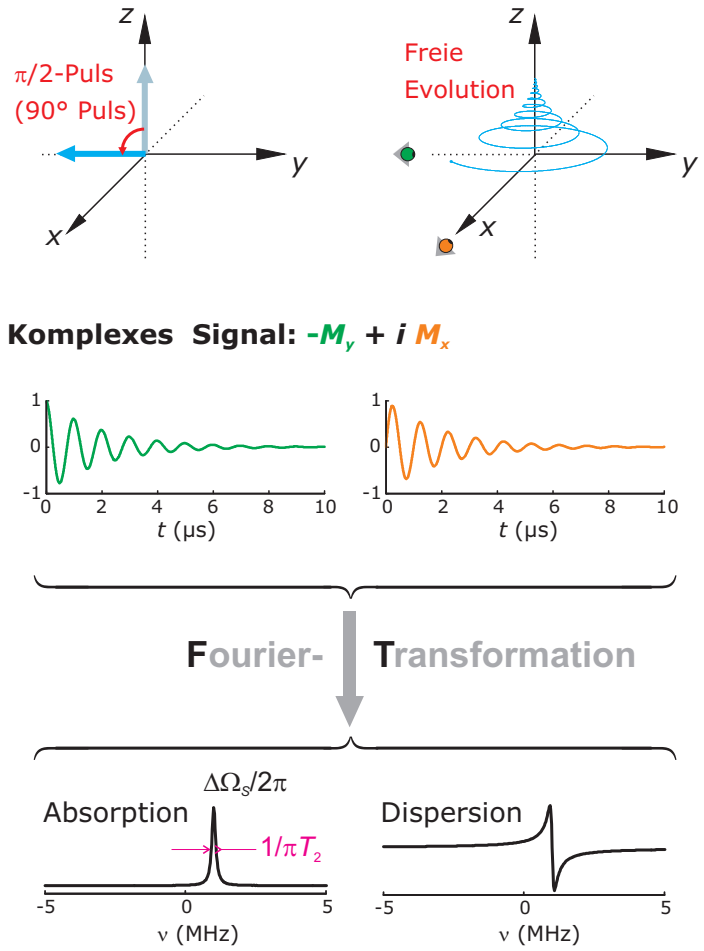

Abb. 34: Anregung, Messung und Verarbeitung eines freien Induktionszerfalls.

schwachen Proben nur einige Mikrowatt, muss dafür ein Vielfaches der Fallzeit der pulsformenden PIN-Diode abgewartet werden. Typische Totzeiten im X-Band liegen bei 80 bis 100 ns. Die Phase einer Signalkomponenten im ersten Punkt des FID hängt daher von der Totzeit und vom Resonanzoffset ab. Dadurch wird eine Phasenkorrektur nötig.

Die Totzeit macht außerdem eine Anwendung des FT-EPR-Experiments auf die meisten festen Proben unmöglich. In diesen Proben sind die effektiven transversalen Relaxationszeiten T_2^* in der Regel kürzer als t_d. Das Signal ist dann zu Beginn der FID-Detektion bereits nahezu komplett zerfallen. Die effektive transversale Relaxationszeit wird allerdings häufig nicht durch Relaxationsprozesse (homogene Linienverbreiterung) dominiert, sondern durch

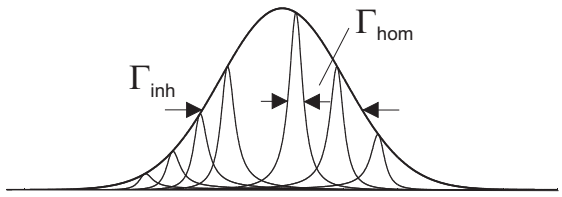

Abb. 35: Überlagerung homogen verbreiterter Linien mit der Linienbreite Γ_{hom} zu einer inhomogen verbreiterten Linie mit der Linienbreite Γ_{inhom}.

eine heterogene oder inhomogene Linienverbreiterung. Das Prinzip einer inhomogenen Linienverbreiterung ist in Abb. 35 dargestellt. Viele an sich schmale Linien mit leicht verschiedener Resonanzfrequenz überlagern sich so stark, dass eine sehr breite Linie entsteht, deren FID sehr schnell abklingt. Die verschiedenen Resonanzfrequenzen können durch eine Anisotropie einer Wechselwirkung oder allgemein verschiedene Umgebungen des Elektronenspins bedingt sein (inhomogene Linienverbreiterung) oder sie können von unaufgelösten Hyperfeinkopplungen herrühren (heterogene Linienverbreiterung). In beiden Fällen kann der Signalzerfall mit Echoexperimenten umgekehrt werden.

8.3 Das primäre Echo (Hahn-Echo)

Das einfachste Echoexperiment mit nur zwei Pulsen ist das primäre oder Hahn-Echo (Abb. 36). Es beginnt mit einem $\pi/2$-Puls entlang der x-Achse im rotierenden Koordinatensystem. Die x-Richtung entspricht dabei einer bestimmten Phase der Mikrowelleneinstrahlung. Vor diesem Puls ist der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ entlang der z-Achse ausgerichtet (thermisches Gleichgewicht). Die Gesamtmagnetisierung entspricht dabei einer Überlagerung vieler *Spinpakete* mit verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\Omega$, wie in Abb. 35 angedeutet. Durch den $(\pi/2)_x$-Puls wird zunächst der gesamte Magnetisierungsvektor um 90° im mathematischen Drehsinn (Gegenuhrzeigersinn) um die x-Achse gedreht, so dass er anschließend entlang der $-y$ Richtung ausgerichtet ist. Diese Situation lässt sich durch

spin packets

$$\begin{aligned} M_x &= 0 \ , \\ M_y &= -M_0 \ , \\ M_z &= 0 \end{aligned} \tag{144}$$

beschreiben.

In der sich anschließenden *Evolutionsperiode* der Länge τ präzediert der Magnetisierungsvektor $\vec{m}_i$ eines einzelnen Spinpakets mit der Winkelgeschwindigkeit $\Delta\Omega_i$ um die z-Achse. Die x- und y-Komponente nehmen außerdem durch transversale Relaxation exponentiell ab. Der Magnetisierungsvektor des Spinpakets zum Zeitpunkt τ ist durch evolution period

$$\begin{aligned} m_{i,x} &= m_{i,0} \sin(\Delta\Omega\tau) \exp(-\tau/T_2) \ , \\ m_{i,y} &= -m_{i,0} \cos(\Delta\Omega\tau) \exp(-\tau/T_2) \ , \\ m_{i,z} &= m_{i,0} \left[1 - \exp(-\tau/T_1)\right] \end{aligned} \tag{145}$$

gegeben.

Wenn die Zeit τ sehr viel größer ist als die inverse Linienbreite $1/\Gamma_{\text{inhom}}$ haben die Magnetisierungsvektoren $\vec{m}_i$ der unterschiedlichen Spinpakete eine nahezu gleichverteilte Phase $\phi_i = \Delta\Omega_i\tau$ und damit eine in der x, y-Ebene gleichverteilte Richtung. Die Vektorsumme $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$ wird dann Null. Das entspricht einer destruktiven Interferenz der gedämpften Sinus- und Kosinusschwingung in Gl. (145). Nur der relaxierte Anteil der Magnetisierung ist aber wirklich verloren, die Verteilung der Magnetisierungsvektoren der Spinpakete kann refokussiert werden.

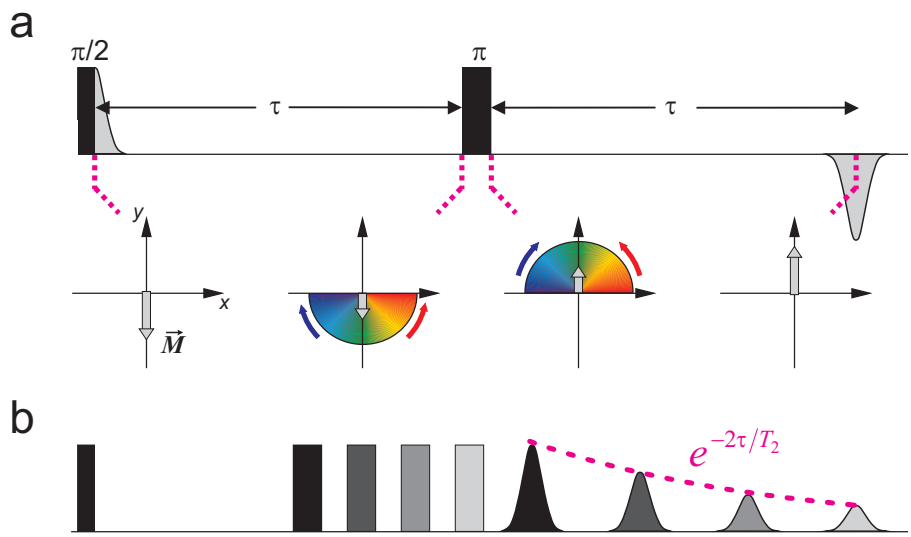

Abb. 36: Entstehung des Hahn-Echos (a) und Echozerfall mit zunehmender Interpulsverzögerung τ.

Um diese Refokussierung zu initiieren, wird zum Zeitpunkt τ nach dem $(\pi/2)_x$-Puls ein π-Puls eingestrahlt. Wir nehmen hier zunächst an, dass die Phase des π-Pulses ebenfalls der x-Richtung entspricht. Alle Magnetisierungsvektoren der Spinpakete werden um 180° um die x-Achse gedreht. Das entspricht einer Spiegelung der Magnetisierungsvektoren an der x-Achse. Dabei wechseln die y- und z-Komponenten der Magnetisierungsvektoren ihr Vorzeichen, die x-Komponente bleibt unverändert. Der Magnetisierungsvektor ist nach dem π_x-Puls durch

$$\begin{aligned} m_{i,x} &= m_{i,0} \sin(\Delta\Omega\tau) \exp(-\tau/T_2) \ , \\ m_{i,y} &= m_{i,0} \cos(\Delta\Omega\tau) \exp(-\tau/T_2) \ , \\ m_{i,z} &= -m_{i,0} [1 - \exp(-\tau/T_1)] \end{aligned} \tag{146}$$

gegeben.
Während der sich anschließenden freien Evolution bleibt zu einem Zeitpunkt t nach dem π_x-Puls ein Anteil $\cos(\Delta\Omega t)$ der x-Komponente erhalten, ein Anteil $\sin(\Delta\Omega t)$ wandelt sich in eine $+y$-Komponente um. Das entspricht einer weiteren Rotation des Vektors mit der Winkelgeschwindigkeit $\Delta\Omega$ in Gegenuhrzeigerrichtung. Analog bleibt ein Anteil $\cos(\Delta\Omega t)$ der y-Komponente erhalten, ein Anteil $\sin(\Delta\Omega t)$ wandelt sich in eine $-x$-Komponente um. Die transversalen Komponenten des Magnetisierungsvektors zu diesem Zeitpunkt sind also durch

$$\begin{aligned} m_{i,x} &= m_{i,0} [\sin(\Delta\Omega\tau) \cos(\Delta\Omega t) - \cos(\Delta\Omega\tau) \sin(\Delta\Omega t)] \\ &\quad \times [\exp(-\tau/T_2) \exp(-t/T_2)] \ , \\ m_{i,y} &= m_{i,0} [\cos(\Delta\Omega\tau) \cos(\Delta\Omega t) + \sin(\Delta\Omega\tau) \sin(\Delta\Omega t)] \\ &\quad \times [\exp(-\tau/T_2) \exp(-t/T_2)] \end{aligned} \tag{147}$$

gegeben. Zum Zeitpunkt $t = \tau$ verschwindet die x-Komponente, während die y-Komponente wegen $\cos^2\phi + \sin^2\phi = 1$ den Wert $m_{i,0}$ annimmt. Die Summation über alle Spinpakete ergibt

$$\begin{aligned} M_x(2\tau) &= 0 \ , \\ M_y(2\tau) &= M_0 \exp(-2\tau/T_2) \ . \end{aligned} \tag{148}$$

Zum Zeitpunkt 2τ nach dem $\pi/2$-Puls sind also alle Spinpakete wieder in Phase. Die Magnetisierung hat nur durch die transversale Relaxation abge-

nommen, die Effekte der inhomogenen Linienverbreiterung sind aufgehoben. Auf diese Weise kann ein Signal, das während der Totzeit t_d zerfallen ist, teilweise wiederhergestellt werden, sofern die transversale Relaxationszeit T_2 nicht sehr viel kürzer als t_d ist. Für fast alle paramagnetischen Substanzen lässt sich eine Temperatur finden, bei der T_2 hinreichend lang wird.
Auch mit einem π_y-Puls kommt es zur Refokussierung der magnetisierungsvektoren der einzelnen Spinpakete (Abb. 37). In diesem Fall wird der Fächer von Magnetisierungsvektoren an der y-Achse gespiegelt. Betrachtet man $-m_{i,y}$ als Realteil und $m_{i,x}$ als Imaginärteil des Signals, so entspricht diese Spiegelung einer Umwandlung eines Signals $\cos(\Delta\Omega\tau) + i\sin(\Delta\Omega\tau)$ in ein Signal $\cos(\Delta\Omega\tau) - i\sin(\Delta\Omega\tau)$. Das ist einer Änderung des Vorzeichens von τ äquivalent. Bezüglich der kohärenten Evolution des Spinsystems erreicht man mit dem π_y-Puls also eine *Zeitumkehr*. Diese Zeitumkehr erstreckt sich allerdings nicht auf die transversale Relaxation. Diese ist ein stochastischer, unumkehrbarer Prozess. time inversion

8.4 Phasenzyklen

Wie wir gesehen haben, hängt die Phase des Echosignals von der Phase des π-Pulses (Inversionspulses ab). Allgemein ist die Phase von Signalen in der Puls-EPR und Puls-NMR eine Funktion der Phasen aller Pulse in der Sequenz. Diesem Umstand nutzt man aus, um verschiedene Signalkomponenten voneinander zu trennen.
Die Pulssequenz $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ erzeugt z.B. nicht nur ein primäres Echo, sondern auch FID-Signale nach den beiden Pulsen.[24] Je nach Aussehen des Spektrums können diese FID-Signale zum Echozeitpunkt noch nicht vollständig abgeklungen sein. Um ausschließlich das Echo zu beobachetn, müssen die beiden FID-Signale also unterdrückt werden. Das FID-Signal des ersten Pulses kann man unterdrücken, indem man die Signale voneinander subtrahiert, die man mit einem π_x- und einem π_y-Puls erhält. Das Echo bleibt dabei erhalten, weil es in beiden Experimenten ein umgekehrtes Vorzeichen hat. Die FID-Signale des ersten Pulses heben einander auf, weil deren Phase nicht von der Phase des zweiten Pulses abhängen kann.
Das FID-Signal des zweiten Pulses wird aber durch die Subtraktion der beiden Signale noch nicht unterdrückt, weil seine Phase in den Experimenten mit einem π_x- und einem π_y-Puls um 90° differiert. Führt man aber

[24] Auch ein π-Puls erzeugt einen FID, sofern die inhomogene Linienbreite größer ist als die Anregungsbandbreite. In der EPR-Spektroskopie ist das häufig der Fall.

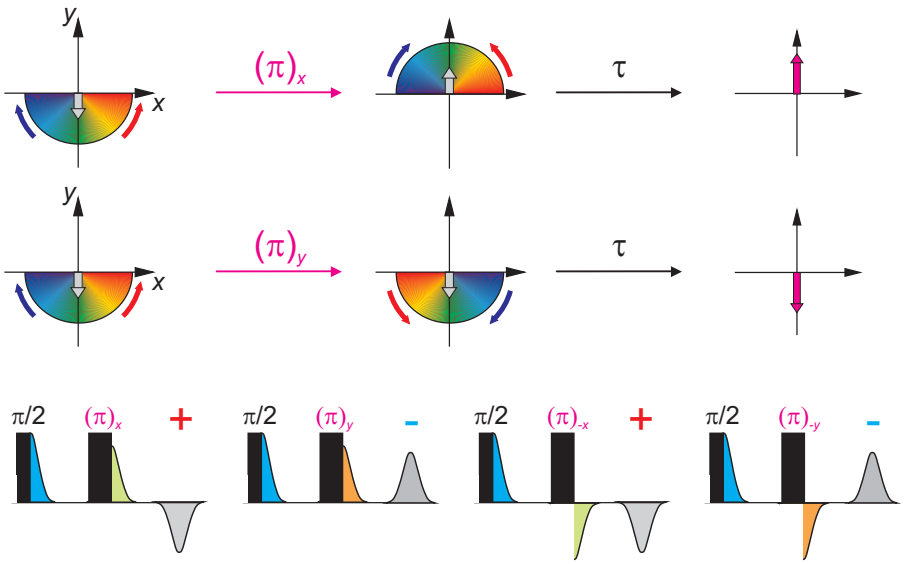

Abb. 37: Abhängigkeit der Signalphase des primären Echos von der Phase des refokussierenden π-Pulses. Wird das Experiment nacheinander mit Phasen $+x$, $+y$, $-x$, $-y$ durchgeführt und die Linearkombination $+-+-$ der vier Signale gebildet, so heben sich die beiden FID-Signale auf und die Echosignale addieren sich.

zusätzlich noch Experimente mit einem π_{-x}- und einem π_{-y}-Puls aus, so kann man durch Addition des π_{+x}- und π_{-x}-Signals sowie des π_{+y}- und π_{-y}-Signals jeweils den FID des zweiten Pulses eliminieren. Das Echosignal addiert sich dabei auf, weil eine Spiegelung an der $+x$-Achse und der $-x$-Achse äquivalent sind. Insgesamt ergibt sich der in Abb. 37 dargestellte *Phasenzyklus*.

phase cycle

Das Verfahren zur Eliminierung unerwünschter Signale kann man formalisieren, indem man sogenannte *Kohärenztransferpfade* betrachtet.[25]

coherence transfer pathways

8.5 Messung echodetektierter Spektren

Über das Hahn-Echo-Experiment können EPR-Absorptionsspektren gemessen werden. Diese Technik ist gegenüber einer CW-EPR-Messung oder zu deren Ergänzung vorteilhaft, wenn die Form der inhomogen verbreiterten EPR-Linie sehr flache Abschnitte aufweist oder wenn unter Bedingungen gemessen werden muss, bei denen die Relaxationszeiten sehr lang sind. Sehr flache Linienformabschnitte können im CW-EPR-Experiment gegenüber einer

[25] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, Oxford University Press, 2001

Basisliniendrift nicht detektiert werden. In solchen Fällen ist es unmöglich, durch Integration des CW-EPR-Spektrums eine zuverlässige Absorptionslinienform zu erhalten. Wenn das Spektrum komplex ist, kann die 1. Ableitung der Absorptionslinienform aber mitunter nicht eindeutig interpretiert werden.

Im Fall sehr langer Relaxationszeiten treten bereits bei relativ geringen Mikrowellenleistungen Sättigungseffekte auf, die in Zusammenhang mit der Feldvariation zu sogenannten *Passageeffekten* führen. Das Spektrum nähert sich dann der Form einer negativen Absorptionslinie anstelle der 1. Ableitung der Absorptionslinie an. Eine zuverlässige Linienformanalyse ist in diesem Fall kaum möglich. Misst man mit hinreichend geringer Mikrowellenleistung, um Passageeffekte zu vermeiden, so ist die Empfindlichkeit deutlich schlechter als diejenige einer echodetektierten Messung des Absorptionsspektrums. Allgemein werden Passageeffekte bei einer gegebenen Probe bei höheren Feldern wahrscheinlicher. Bei der Messung von Nitroxidspektren bei W-Band-Frequenzen (95 GHz) und tiefen Temperaturen treten sie schon bei moderaten Mikrowellenleistungen auf.

passage effects

Ein echodetektiertes feldabgetastetes EPR-Spektrum erhält man, indem man die Mikrowellenfrequenz und den Interpulsabstand τ konstant hält und die Echointensität als Funktion des Magnetfelds B_0 misst. Verwendet man als Mass der Echointensität die Echoamplitude (Maximum des Echosignals), so ist die Linienform allerdings durch die Anregungsbandbreite der Pulse künstlich verbreitert. Das kommt daher, dass ein Echosignal auch mit nichtresonanter Einstrahlung mit $\Delta\Omega \neq 0$ beobachtet werden kann, so lange $\Delta\Omega$ nicht viel größer ist als die inverse Pulslänge. Außerdem würde man durch die Detektion nur eines Punkts des Echosignals an Empfindlichkeit verlieren. Das Echosignal wird deshalb über einen gewissen Bereich integriert, der symmetrisch in Bezug auf das Echomaximum ist (Abb. 38. Das bestmögliche Signal-Rausch-Verhältnis erzielt man, wenn die Breite des Integrationsfensters etwa der Breite des längsten Anregungspulses der Pulssequenz entspricht. Im Fall der echodetektierten feldabgetasteten EPR-Messung ist das die Länge des π-Pulses. Die bestmögliche Auflösung erreicht man aber nur, wenn über das gesamte Echosignal integriert wird. In der Regel reicht in Festkörpern eine Integrationsfensterbreite von 200 ns aus. Bei Spektren, die auch sehr schmale Linien enthalten (z. B. Mn^2+-Zentren mit hoher Symmetrie) können allerdings deutlich längere Integrationszeiten nötig sein. Das Integrationsfenster sollte aber auch nicht unnötig verbreitert werden, weil

echo-detected field-swept EPR spectrum

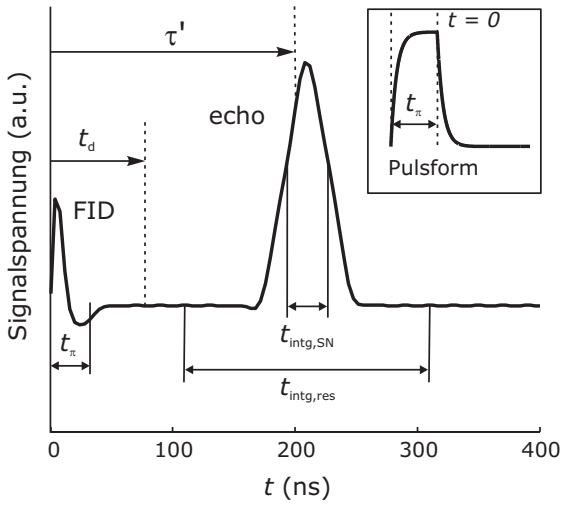

Abb. 38: Echointegration in Puls-EPR-Experimenten (Simulation für eine Hahn-Echo-Sequenz mit Pulslängen $t_{\pi/2} = 16$ ns, $t_\pi = 32$ ns, einem Interpulsabstand von $\tau = 200$ ns und einer Anstiegs- und Fallzeit der Pulsflanken von 4 ns (siehe Kasten). Es wurde eine inhomogen verbreiterte Gausslinie mit einer vollen Breite bei halber Höhe von 84 MHz (30 G) angenommen. Das Echomaximum wird zu einem Zeitpunkt $\tau' = \tau + t_{\pi/2}/2$ beobachtet. Das optimale Signal-Rausch-Verhältnis wird mit einer Integrationsfensterbreite $t_{\mathrm{intg,SN}} = t_\pi$ erzielt. Eine künstliche Verbreiterung der Linienform bei der Aufnahme echodetektierter, feldabgetasteter EPR-Spektren wird mit einer Integrationsfensterbreite von $t_{\mathrm{intg,res}}$ vermieden, die das gesamte Echosignal überstreicht. In der Regel genügt $t_{\mathrm{intg,res}} = 200$ ns, um optimale Auflösung zu erzielen.

dadurch kein zusätzliches Signal aber zusätzliches Rauschen aufsummiert wird.

8.6 Das stimulierte Echo

Die maximale Länge von Hahn-Echo-Experimenten ist auf ein kleines Vielfaches der transversalen Relaxationszeit T_2 beschränkt. Für die möglichst genaue Messung von Kernfrequenzen oder die Beobachtung langsamerer dynamischer Prozesse ist das unbefriedigend. Längere Puls-EPR-Experimente sind prinzipiell möglich, weil im Festkörper die longitudinale Relaxatzionszeit T_1 in der Regel deutlich länger ist als T_2. Um das auszunutzen, muss die Magnetisierung parallel zur z-Achse zwischengespeichert werden. Das gelingt, indem der π-Puls des Hahn-Echo-Experiments in zwei $\pi/2$-Pulse aufgespalten wird. Während des Interpulsabstands T zwischen diesen beiden $\pi/2$-Pulsen ist ein Teil der Magnetisierung entlang z abgespeichert, so

dass T von der Größenordnung von T_1 gewählt werden kann.

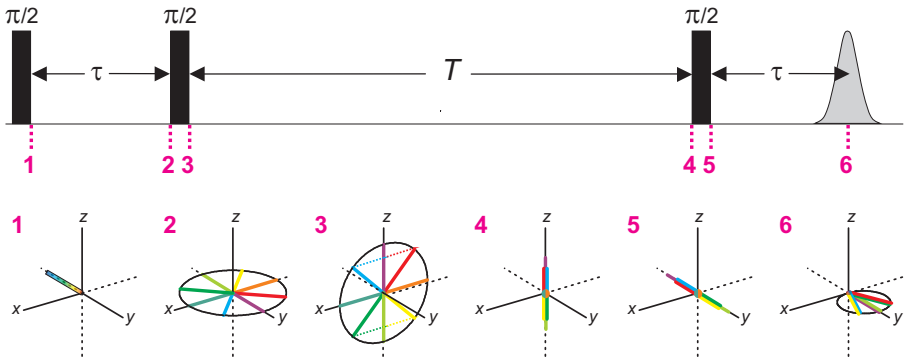

Abb. 39: Bildung des stimulierten Echos. Oben: Pulssequenz. Unten: Schematische Darstellung der Verteilung der Magnetisierungsvektoren $\vec{m}_i$ der einzelnen Spinpakete zu verschiedenen Zeitpunkten **1-6** während des Experiments.

Das Echosignal in diesem Experiment wird als *stimuliertes Echo* bezeichnet. stimulated echo
Das Prinzip ist in Abb. 39 dargestellt. Nach einem $(\pi/2)_x$-Puls ist die Magnetisierung entlang $-y$ ausgerichtet (Zeitpunkt **1**). Anschließend fächern die Magnetisierungsvektoren $\vec{m}_i$ der einzelnen Spinpakete wie im Hahn-Echo-Experiment in der xy-Ebene auf (Zeitpunkt **2**). Ein weiterer $(\pi/2)_x$-Puls dreht den gesamten Magnetisierungsfächer um 90° um die x-Achse. Dadurch sind die vormaligen y-Komponenten der Magnetisierungsvektoren nun entlang z ausgerichtet (Zeitpunkt **3**). Die x-Komponenten werden vom $(\pi/2)_x$-Puls nicht beeinflusst und bleiben daher x-Komponenten, also transversale Magnetisierung. Wenn die Zeit T sehr viel länger ist als T_2 gehen diese x-Komponenten vor dem letzten Puls verloren (Zeitpunkt **4**). Anderenfalls kann ihr Beitrag zum Signal durch einen Phasenzyklus unterdrückt werden. In jedem Fall trägt nur die Hälfte der ursprünglichen Magnetisierung zum stimulierten Echo bei.
Der letzte $(\pi/2)_x$-Puls dreht die z-Komponenten der Magnetisierungsvektoren in y-Richtung (Zeitpunkt **5**). Die Magnetisierungsvektoren präzedieren nun mit der gleichen Frequenz und in gleicher Richtung wie in der ersten Evolutionszeit τ. Zum Zeitpunkt τ nach dem dritten $(\pi/2)_x$-Puls befinden sich die Spitzen der Vektoren auf einem Kreis, der den Ursprung des Koordinatensystems und einen Punkt auf der y-Achse enthält (Zeitpunkt **6**). Die Summe der Magnetisierungsvektoren aller Spinpakete hat dann eine Komponenten entlang y, die dem stimulierten Echo entspricht. Die unvoll-

ständige Refokussierung resultiert aus dem Verlust der x-Komponenten der Magnetisierungsvektoren zwischen den Zeitpunkten **3** und **4**.

Viele Anwendungen des stimulierten Echos in der EPR- und NMR-Spektroskopie beruhen darauf, dass die Resonanzfrequenz der Spinpakete sich während des Interpulsabstandes T ändern kann. Diese Änderung ist entweder durch einen dynamischen Prozess in der Probe auf der Zeitskala von T oder durch eine gezielt angelegte äußere Störung bedingt. Durch die Änderung der Resonanzfrequenz der Spinpakete wird die Refokussierung gestört und das Echosignal abgeschwächt, in Extremfällen sogar vollständig unterdrückt. Man beobachtet diese Abschwächung (den *Zerfall*) des stimulierten Echos als Funktion des Interpulsabstands T oder als Funktion eines Parameters der äußeren Störung. Als eine solche äußere Störung werden wir in Abschnitt 9.2 die Einstrahlung von Radiofrequenzpulsen zur Detektion von Kernfrequenzen im Mims-ENDOR-Experiment betrachten.

decay

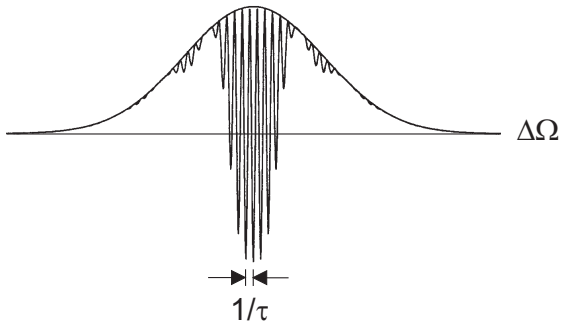

Abb. 40: Polarisationsgitter in einer inhomogen verbreiterten EPR-Linie, wie es zum Zeitpunkt **3** (siehe Abb. 39) währends des stimulierten Echo-Experiments existiert.

Die Abschwächung des stimulierten Echos durch Änderung der Resonanzfrequenz der Spinpakete kann man am Besten verstehen, wenn man die Abhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung von der Resonanzabweichung $\Delta\Omega$ zum Zeitpunkt **3** betrachtet (Abb. 40. Die in Richtung der z-Achse gedrehten vormaligen y-Komponenten haben eine Amplitude $m_{i,0}\cos(\Delta\Omega\tau)$, siehe Gl. (146). Das *Polarisationsgitter* ist also um so feiner, je länger der Interpulsabstand τ gewählt wird. Wegen der endlichen Anregungsbandbreite der $\pi/2$-Pulse setzt sich dieses Gitter nicht durch die gesamte Linie fort. Die Einhüllende entspricht dem spektralen Anregungsprofil der $\pi/2-\tau-\pi/2$-Subsequenz.

polarization grating

Eine Veränderung der Resonanzfrequenz eines Spinpakets führt im Mittel dazu, dass Magnetisierung aus einem Magnetisierungsloch mit derjenigen von einem Magnetisierungsberg ausgetauscht wird. Das Polarisationsgitter ebnet sich also ein. Da das stimulierte Echo auch als FID des Polarisationsgitters betrachtet werden kann, wird es durch diese Einebnung schwächer werden. Man kann daher z. B. eine diffusive Änderung der Resonanzfrequenz durch Bewegungsprozesse (*spektrale Diffusion*) dadurch erkennen, dass das stimulierte Echo mit wachsendem T schneller zerfällt als mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1. Die spektrale Diffusion kann quantifiziert werden, indem man diesen zusätzlichen Zerfall als Funktion des Interpulsabstands τ analysiert.

spectral diffusion

8.7 Messung von Relaxationszeiten

8.7.1 Transversale Relaxation und instantane Diffusion

Zur Messung der transversalen Relaxationszeit kann die Hahn-Echo-Sequenz verwendet werden. In der Regel wird man dabei das Integrationsfenster so wählen, dass ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Neben der tatsächlichen transversalen Relaxation trägt auch die *instantante Diffusion* zum Zerfall des Hahn-Echos bei. Der π-Puls invertiert außer dem beobachteten A-Spin auch B-Spins in dessen Umgebung. Dadurch ändert sich das lokale dipolare Feld, das diese B-Spins am Ort des A-Spins erzeugen und die Resonanzfrequenz des A-Spins ändert sich etwas. Das wiederum führt dazu, dass die Echo-Refokussierung nicht mehr vollständig ist.

instantaneous diffusion

Die instantane Diffusion kann von der transversalen Relaxation separiert werden, indem der Flipwinkel des zweiten Pulses in einer Zweipuls-Echo-Sequenz variiert wird. Um die Anregungsbandbreite möglichst wenig zu verändern, wird die Länge beider Pulse konstant gehalten und der Flipwinkel durch Variation des Hauptabschwächers verändert. Sei die Dämpfung D in dB gegeben, so ist das verhältnis der abgeschwächten Leistung zur ursprünglichen Leistung durch

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-D/10} \tag{149}$$

gegeben. Da der Flipwinkel β mit der Mikrowellenamplitude B_1 und diese

mit der Wurzel der Leistung skaliert, gilt

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 10^{-D/20} \ . \tag{150}$$

In der Regel beginnt man mit einem Flipwinkel $\beta_0 = \pi$ und erhöht die Dämpfung D so lange, bis der Echozerfall nicht mehr mit genügendem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden kann. Wenn möglich, verwendet man dabei für den $\pi/2$-Puls einen anderen Pulskanal, so dass dessen Flipwinkel durch Kompensation der Abschwächung des Hauptabschwächers mit dem Kanalabschwächer konstant gehalten werden kann. Bei jeder Dämpfung D bestimmt man durch Anpassung eines exponentiellen Zerfalls eine effektive transversale Relaxationszeit T_2 und trägt dann $1/T_2$ gegen $sin^2\beta/2$ auf. Der Achsabschnitt (Extrapolation auf $\beta = 0$) entspricht der transversalen Relaxationsrate $1/T_{2,0}$ in Abwesenheit instantaner Diffusion. Aus dem Anstieg lässt sich eine lokale Konzentration c (in mol l^{-1}) angeregter B-Spins bestimmen, da für die Zerfallrate durch instantane Diffusion gilt

$$\frac{1}{T_{\mathrm{ID}}} = f_{\mathrm{B}} c N_A \frac{2\pi}{9\sqrt{3}} \frac{\mu_0 g_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}}^2}{\hbar} \sin^2 \frac{\beta}{2} \ . \tag{151}$$

Dabei ist f_{B} der Anteil der B-Spins, die tatsächlich vom zweiten Pulse der Sequenz angeregt werden. Die g-Werte der A- und B-Spins können dabei in der Regel beide als $g = h\nu_{\mathrm{mw}}/(\mu_{\mathrm{B}} B_0)$ angenähert werden. Für eine Konzentration von 1 mmol l^{-1} und eine Wert $f_{\mathrm{B}} = 0.32$, wie man ihn für Nitroxidradikale mit einer Pulslänge von 32 ns beobachte, erhält man mit $\beta = \pi$ eine Relaxationsgeschwindigkeit von 3.8 $\cdot 10^5$ s^{-1} entsprechend einer Relaxationszeit von etwa 6.8 μs, die bereits länger ist, als typische Tieftemperaturgrenzwerte von $T_{2,0}$. Soll die instantante Diffusion auch bei den kürzest möglichen π-Pulsen und für deuterierte Matrizes vernachlässigbar sein, sollten die Konzentrationen 200 μmol l^{-1} nicht überschreiten.
Effekte spektraler Diffusion auf den Echozerfall, die durch eine Rotations- oder Translationsdiffusion der paramagnetischen Zentren auftreten, können mit der Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz verringert werden, auf die wir hier aber nicht näher eingehen können.

8.7.2 Longitudinale Relaxation

In der Magnetresonanzspektroskopie wird die longitudinale Relaxationszeit üblicherweise durch ein *Inversionerholungsexperiment* bestimmt (Abb. 41). inversion recovery

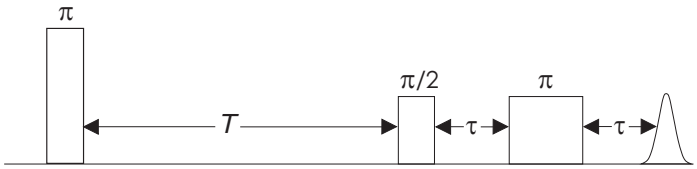

Abb. 41: Pulssequenz des Inversionerholungsexperiments. Einem breitbandigen Inversionspuls folgt eine Erholungsperiode variabler Länge T. Die longitudinale Magnetisierung M_z nach dieser Periode wird mit einem schmalbandingen Hahn-Echo-Experiment detektiert.

Ein π-Puls invertiert die Spins, was einer 180°-Drehung des Magnetisierungsvektors entspricht. Durch longitudinale Relaxation kehrt der Magnetisierungsvektor in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Zum Zeitpunkt T nach dem Inversionspuls ist die z-Komponente des Magnetisierungsvektors durch

$$M_z = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-t/T_1\right)\right] \tag{152}$$

gegeben. Diese z-Komponente kann durch ein Hahn-Echo-Experiment detektiert werden, dass zum Zeitpunkt T mit einem $\pi/2$-Puls beginnt.

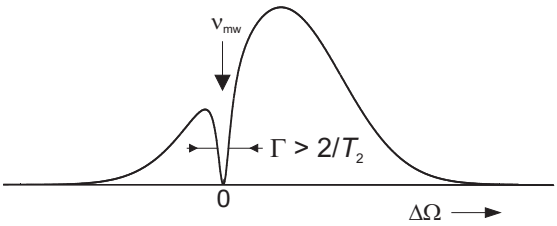

Abb. 42: Durch Mikrowelleneinstrahlung auf eine inhomogen verbreiterte Linie (Pfeil) wird in diese Linie ein Loch gebrannt. Breite und Form des Lochs werden von der Länge und Form des Anregungspulses bestimmt, können aber auch durch spektrale Diffusion beeinflusst werden. Das schmalst mögliche Loch entspricht der Inversion oder Sättigung eines Spinpakets mit der mogonenen Linienbreite.

Dadurch, dass der Inversionspuls in der EPR-Spektroskopie nicht das gesamte Spektrum invertieren kann, sind einige Besonderheiten zu beachten. Der Inversionspuls erzeugt in einer inhomogenen Linie ein Loch (Abb. 42), dessen Breite und Form dem Anregungsprofil des Pulses entspricht. Im Grenzfall sehr schwacher Mikrowelleneinstrahlung wird nur ein Spinpaket invertiert und das Loch hat die Form einer invertierten Lorenzlinie mit der homogenen Linienbreite $2/T_2$. Infolge spektraler Diffusion können die invertierten

Spins jedoch während des Intervalls der Länge T ihre Resonanzfrequenz ändern. Dadurch wird das Loch breiter und bei der Anregungsfrequenz ν_{mw} ($\Delta\Omega = 0$) weniger tief, obwohl keine longitudinale Relaxation stattgefunden hat. Die spektrale Diffusion trägt daher auch zur Abnahme des Echosignals mit zunehmender Zeit T bei.

Dieser Beitrag ist am stärksten, wenn die Bandbreiten des Inversionspulses und der Hahn-Echo-Detektionssequenz übereinstimmen. Ist der Inversionspuls deutlich breitbandiger, wie in Abb. 41 angedeutet, können weniger nicht invertierte Spins durch Spindiffusion in das Detektionsband der Echosequenz gelangen, weil sie dazu eine größere Diffusionsstrecke zurücklegen müssen. Ist umgekehrt die Echosequenz breitbandiger, so können weniger invertierte Spins durch Diffusion das Detektionsfenster verlassen. Eine breitbandige Echosequenz bedeutet aber, dass in jedem Fall ein großer Teil des Signals nicht invertiert und nicht von T abhängig ist. Man würde also eine kleine Änderung eines großen Signals messen. Deshalb ist ein breitbandiger Inversionspuls vorteilhafter.

Alternativ kann das *Sättigungserholungsexperiment* verwendet werden. Dabei wird der Inversionspuls durch einen sehr langen Mikrowellenpuls ersetzt, der zur Sättigung der angeregten Spins führt. Wenn die Länge dieses Sättigungspulses sehr viel größer gewählt werden kann, als die maximale Beobachtungszeit T, gibt es keinen Einfluss der spektralen Diffusion auf den beobachteten Signalzerfall. Das liegt daran, dass bereist während des Sättigungspulses spektrale Diffusion stattfindet und auf diese Weise alle durch spektrale Diffusion erreichbaren Spinpakete gesättigt werden.

saturation recovery

9 Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)

Elektronenspins sind im Vergleich zu Kernspins sehr selten, weil ein Molekül in der Regel viele Kerne aber höchstens ein ungepaartes Elektronen oder einen Satz miteinander gekoppelter ungepaarter Elektronen enthält. Wegen der viel kleineren magnetischen Momente der Kernspins sind zudem die Kopplungen zwischen Kernspins sehr viel kleiner als die Hyperfeinkopplungen der Kernspins zum Elektronenspin. Deshalb wird das Spektrum jedes einzelnen Kernspins durch die Kopplung zu nur einem Elektronenspin dominiert, während zum Spektrum des Elektronenspins die Kopplungen zu allen Kernen beitragen. Die Kopplungen eines Spins führen zu einer multiplikati-

ven Aufspaltung seiner Resonanzlinie. Daher gibt es im EPR-Spektrum

$$n_{\mathrm{EPR}} = \prod_i (2I_i + 1) \tag{153}$$

Linien, wobei die I_i die Spinquantenzahlen inäquivalenter Kernspins sind. Im NMR- bzw. ENDOR-Spektrum gibt es dagegen nur

$$n_{\mathrm{ENDOR}} = \sum_i 2S + 1 \tag{154}$$

Linien. Schon in einem sehr kleinen Spinsystem mit nur vier an den Elektronenspin gekoppelten Protonen ist die Anzahl der Linien im ENDOR-Spektrum kleiner (Abb. 43). Außerdem entsprechen die Aufspaltungen im ENDOR-Spektrum für Kernspins $I_i = 1/2$ der Hyperfeinkopplung, zumindest solange diese kleiner ist als die Kern-Zeeman-Wechselwirkung. Das EPR-Spektrum muss dagegen in seiner Gesamtheit analysiert werden, um die Hyperfeinkopplungen zu entnehmen. Schließlich wird die Linienbreite im EPR-Spektrum durch die transversale Relaxationszeit $T_{2,e}$ der Elektronenspins bestimmt, diejenige im ENDOR-Spektrum jedoch durch die transversale Relaxationszeit $T_{2,n}$ der Kernspins bzw. unaufgelöste Kopplungen zwischen den Kernspins. In der Regel gilt $T_{2,e} \ll T_{2,n}$ und die unaufeglösten Kopplungen zwischen Kernspins tragen maximal eine Linienverbreiterung von 100 kHz (etwa 3.6 μT) bei. Die Linienbreite im ENDOR-Spektrum ist also viel kleiner. Zusammen mit der geringeren Zahl von Linien führt das zu einer erheblich verbesserten Auflösung.

Anstelle des NMR-Spektrums detektiert man vorteilhafter das ENDOR-Spektrum, weil man so mit der größeren thermischen Polarisation der Elektronenspins (Boltzmann-Verteilung) arbeiten und die höherenergetischen Mikrowellenphotonen detektieren kann. Wie in der EPR-Spektroskopie wurde auch in der ENDOR-Spektroskopie zunächst hauptsächlich mit CW-Methoden gearbeitet. Für Radikale in Lösung ist eine CW-ENDOR-Messung immer noch die Methode der Wahl. Allerdings hat sich das Interesse stark auf die Untersuchung von Festkörpern, gefrorenen Lösungen und weicher Materie bei kryogenen Temperaturen verlagert. Obwohl solche Systeme prinzipiell auch der CW-ENDOR-Spektroskopie zugänglich sind, sind in diesen Fällen Puls-ENDOR-Messungen technisch einfacher zu beherrschen und weniger von der Wahl der Messbedingungen abhängig. CW-ENDOR-Messungen funktionieren häufig nur in einem gewissen Temperaturbereich, der von

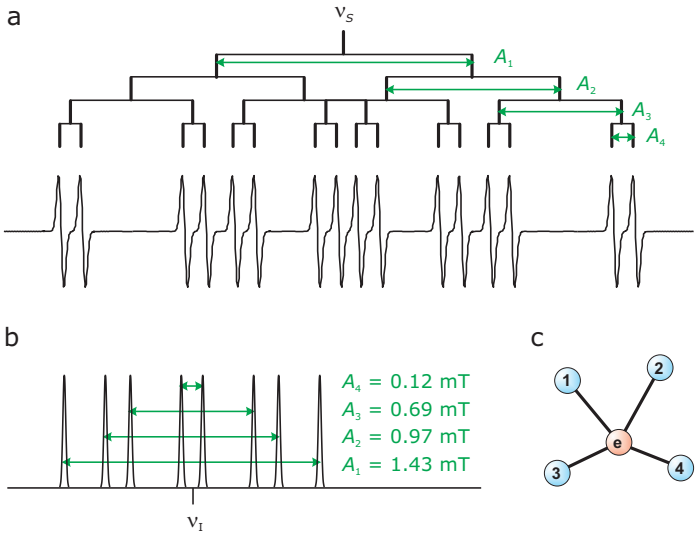

Abb. 43: Aufspaltungsmuster im EPR- und ENDOR-Spektrum eines Systems von einem Elektronenspin $S = 1/2$ und vier nichtäquivalenten Kernspins $I = 1/2$ a) EPR-Spektrum mit 16 Linien. Die Hyperfeinkopplungen können nicht direkt aus den Aufspaltungen abgelesen werden. b) ENDOR-Spektrum mit 8 Linien. Die Hyperfeinkopplungen können direkt aus den Aufspaltungen abgelesen werden. c) Topologie des Spinsystems.

Systemklasse zu Systemklasse verschieden ist, weil er durch eine Balance verschiedener Relaxationszeiten bestimmt wird. In dieser Vorlesung beschränken wir uns daher auf die Puls-ENDOR-Spektroskopie.

9.1 Davies-ENDOR

Das konzeptionell einfachste Puls-ENDOR-Experiment ist das Davies-ENDOR-Experiment. Es kann als eine Abart des Inversionserholungsexperiments verstanden werden, in der ein Art spektraler Diffusion künstlich durch einen resonanten Radiofrequenzpuls erzeugt wird. Das vom Inversionspuls erzeugte spektrale Loch in der EPR-Linie wird dadurch um die Hyperfeinkopplung verschoben und verlässt das Detektionsfenster der Echo-Subsequenz. Man detektiert die NMR-Linien also dadurch, dass resonante Radofrequenzeinstrahlung zu einer beschleunigten Echoerholung führt.
In der Praxis geht man so vor, dass man das Intervall T konstant hält und so lang wählt, dass während dieser Zeit ein Radiofrequenz-(RF)-π-Puls auf die Kernspinübergänge (NMR-Übergänge) angewandt werden kann (Abb. 44). Das Echointegral wird in Abhängigkeit von der Frequenz dieses RF-

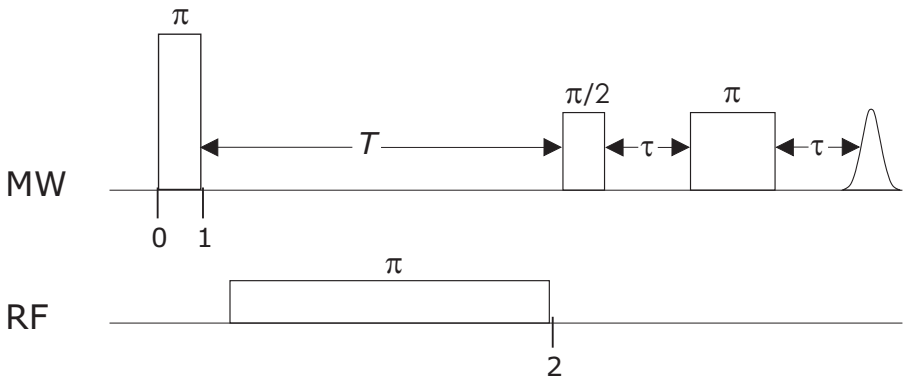

Abb. 44: Puls-Sequenz des Davies-ENDOR-Experiments mit einem Mikrowellen(MW)-Anteil und einem Radiofrequenz(RF)-Anteil.

Pulses gemessen. Das Experiment kann als Polarisationstransferexperiment betrachtet werden (Abb. 45). Ist der RF-π-Puls mit einem der beiden in der Abbildung blau gekennzeichneten NMR-Übergänge resonant, so wird die Polarisation dieses Überganges invertiert und dadurch der invertierte Zustand des beobachteten EPR-Übergangs in einen nur noch gesättigten Zustand umgewandelt. Anstelle eines invertierten Echos wird also im Idealfall für resonante RF-Einstrahlung gar kein Echosignal mehr beobachtet. Das entspricht einer 50%igen Erholung der Echoinversion.

Betrachtet man alle Spinpakete, so wird das vom Inversionspuls in die EPR-Linie gebrannte Loch bei resonanter Einstrahlung zur Hälfte in zwei Seitenlöcher verschoben, die um die Hyperfeinkopplung A gegen das ursprüngliche Loch verschoben sind (Abb. 46). Der ENDOR-Effekt ist also nur dann detektierbar, wenn die Hyperfeinkopplung A wenigstens so groß ist wie die Breite des vom Inversionspuls erzeugten Lochs. Beiträge von Kernen mit kleiner Hyperfeinkopplung zum Spektrum kann man dadurch unterdrücken, dass man mit einem relativ kurzen Inversionspuls arbeitet und so ein breites spektrales Loch erzeugt. Ein bestimmtes Anregungsprofil des Pulses entspricht also einer bestimmten *Hyperfeinkontrastselektivität*.

hyperfine contrast selectivity

Selbst wenn man den Puls so lang wie möglich macht, gibt es eine minimale Größe von A, bei der sich NMR-Übergänge noch detektieren lassen. Diese minimal Hyperfeinkopplung ist durch die minimale Breites des spektralen Lochs gegeben, die der Anregung nur eines Spinpakets mit der homogenen Linienbreite $2/T_2$ entspricht.

Allerdings ist es unvorteilhaft, sehr kleine Hyperfeinkopplungen mit dem

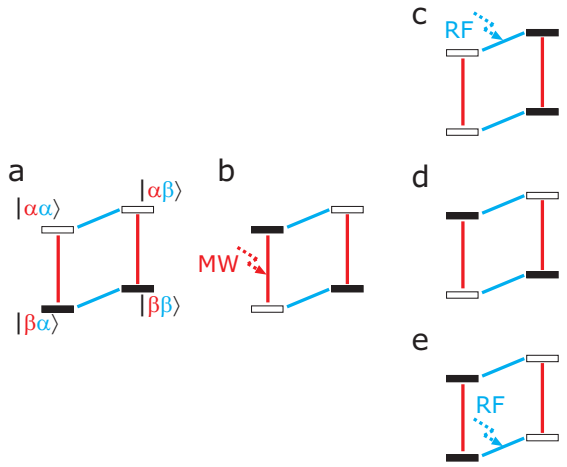

Abb. 45: Änderungen der Populationen der Zustände und Polarisation des beobachteten EPR-Übergangs $|\beta\alpha\rangle \leftrightarrow |\alpha\alpha\rangle$ im Davies-ENDOR-Experiment and einem Spinsystem mit einem Elektronenspin $S = 1/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$. EPR-Übergänge sind rot, NMR-Übergänge blau gekennzeichnet. Die viel kleinere Polarisation der NMR-Übergänge wird vernachlässigt. (a) Situation zum Zeitpunkt 0 in Abb. 44, thermische Gleichgewichtspopulationen. (b) Situation nach dem Inversionspuls zum Zeitpunkt 1 in Abb. 44. Der beobachtete Übergang ist invertiert. (c,e,f) Situationen zum Zeitpunkt 2 in Abb. 44 für verschiedenen Frequenzen des RF-π-Pulses. (c) RF-Puls resonant mit dem Übergang $|\alpha\alpha\rangle \leftrightarrow |\alpha\beta\rangle$. Der beobachtete EPR-Übergang ist nicht mehr invertiert, nur noch gesättigt. (d) Nichtresonanter RF-Puls. Der beobachtete EPR-Übergang ist nach wie vor invertiert. (e) RF-Puls resonant mit dem Übergang $|\beta\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\beta\rangle$. Der beobachtete EPR-Übergang ist nicht mehr invertiert, nur noch gesättigt.

Davies-ENDOR-Experiment zu messen. Je schmaler das spektrale Loch, desto weniger Spinpakete nehmen am Experiment teil und desto kleiner ist also das Signal für eine gegebene Probe. Das Mims-ENDOR-Experiment ermöglicht die Detektion von Kernen mit kleinen Hyperfeinkopplungen mit höherer Empfindlichkeit.

9.2 Mims-ENDOR

Das Mims-ENDOR-Experiment (Abb. 47) ist analog zum Davies-ENDOR-Experiment, da auch hier ein resonanter RF-Puls zu einer Art künstlicher spektraler Diffusion führt, die ein Echo beeinflusst. Im Mims-ENDOR-Experiment wird das Integral eines stimulierten Echos als Funktion der Frequenz eines Radiofrequenzpulses gemessen, der mit dem longitudinalen Magnetisierungsgitter wechselwirkt, das zwischen dem zweiten und dritten MW-Puls

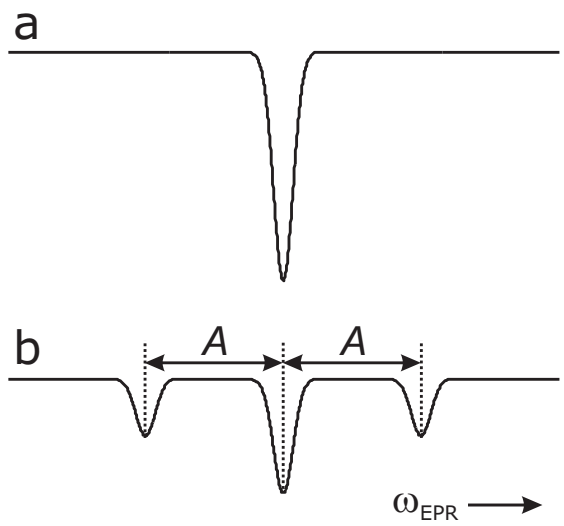

Abb. 46: Polarisationstransfer im Davies-ENDOR-Experiment im Bild des spektralen Lochbrennens. a) Durch den MW-Inversionspuls erzeugtes spektrales Loch. b) Die Hälfte des Lochs wird durch einen resonanten RF-Puls gleichmäßig auf zwei Seitenlöcher verteilt, die jeweils um die Hyperfeinkopplung A gegen das Zentralloch verschoben sind.

existiert.

Das Magnetisierungsgitter verhält sich analog zum Inversionsloch im Davies-ENDOR-Experiment. Die Hälfte des Gitters wird durch einen resonanten RF-Puls um die Hyperfeinkopplung A verschoben und zwar zu gleichen Teilen zu tieferen und höheren Frequenzen. Die Interferenz der verschobenen Gitter mit dem Rest des ursprünglichen Gitters ist maximal destruktiv, wenn das Produkt $A\tau$ einem ungeradzahligen Vielfachen von π entspricht. Im Idealfall entspricht das einer völligen Auslöschung des stimulierten Echos. Entspricht das Produkt $A\tau$ hingegen einem geradzahligen Vielfachen von π, so ergibt sich konstruktive Interferenz und das stimulierte Echo ist im Idealfall genau so groß wie im Falle eines nichtresonanten RF-Pulses.

Das Mims-ENDOR-Experiment hat also *Blindstellen* für bestimmte Kombinationen der Hyperfeinkopplung A mit dem Intervall τ. Die ENDOR-Effizienz ist durch blind spots

$$F_{\text{ENDOR}} = \frac{1}{4}\left[1 - (\cos A\tau)\right] \tag{155}$$

gegeben. Um Blindstellen für große Hyperfeinkopplungen zu vermeiden, muss man also die Summe der Spektren bilden, die verschiedenen Werten des Pulsabstands τ gemessen wurden. Für kleine Hyperfeinkopplungen

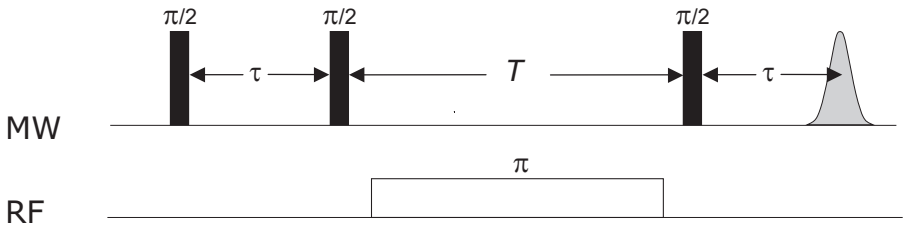

Abb. 47: Pulssequenz des Mims-ENDOR-Experiments. Die Intervalle τ und T werden konstant gehalten, die Frequenz des RF-Pulses wird variiert und das Elektronspin-Echointegral wird gemessen.

$A/(2\pi\tau) < 3/4$ tritt nur eine Blindstelle bei $A = 0$ auf. Um sehr kleine Kopplungen zu messen, muss daher der Pulsabstand τ vergrößert werden. Dabei geht allerdings durch transversale Relaxation Empfindlichkeit verloren. Man kann zeigen, dass sehr kleine Kopplungen für $\tau \approx T_2$ mit maximaler Empfindlichkeit detektiert werden.