

Einfluß von Kohärenzeffekten auf die Linienformen im ENDOR-Spektrum des Perinaphthenyl-Radikals

K.-P. Dinse, K. Möbius und R. Biehl

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, Berlin 33

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1069—1080 [1973]; eingegangen am 30. März 1973)

Influence of Coherence Effects On Line Shapes in the ENDOR Spectrum of the Perinaphthenyl Radical

A cw high-power ENDOR spectrometer is described. Freed's theory of coherence effects on ENDOR line shapes of free radicals in solution was tested with cw NMR fields up to 30 Gauss. The neutral radical Perinaphthenyl (PNT) with groups of three and six equivalent protons served as example. A satisfactory agreement with the theory was found, even in quantitative terms. Very reasonable values for relaxation times T_{1e} , T_{2e} and T_{1n} of the PNT could be determined by fitting T_e^{-1}/W_e , W_n/W_e and using measured values for B_{MW} , B_{NMR} and the EPR line width.

In mehreren kürzlich erschienenen Arbeiten haben wir über ENDOR-Untersuchungen an Radikalen in Lösung berichtet¹. Die ENDOR-Technik diente nicht nur dazu, die z. Tl. völlig unaufgelösten HFS-Spektren organischer Radikale zu vereinfachen und damit eine theoretische Prüfung durch MO-Rechnungen überhaupt erst zu ermöglichen, sondern brachte auch Aufschlüsse über das Relaxationsverhalten der Radikale in Lösung.

Die experimentelle Schwierigkeit bei ENDOR in Lösung liegt in den hohen NMR-Feldern, die zur Teilentsättigung des EPR-Übergangs erforderlich sind. In dem ersten, von Hyde entwickelten ENDOR-Spektrometer² wurde ein NMR-Feld von ca. 10—20 Gauss (gemessen im rotierenden System) aus apparativen Gründen durch einen gepulsten Sender erzeugt. Mit diesem gepulsten Spektrometer haben Hyde, Freed und Mitarbeiter³ am Coppinger-Radikal die Abhängigkeit der ENDOR-Linienform von der Stärke der eingestrahlten NMR- und Mikrowellenfelder untersucht.

Im Coppinger-Radikal koppelt das ungepaarte Elektron mit einem einzelnen Proton und mit einer Gruppe von vier äquivalenten Protonen. Durch die sättigenden NMR- und MW-Felder können Mehrquantenübergänge induziert werden, wodurch es zu Kohärenzeffekten in den ENDOR-Spektren kommt. Man unterscheidet KE-Kohärenzeffekte, bei denen Kern- und Elektronenspinübergänge gekoppelt werden, von KK-Kohärenzeffekten, bei denen Mehrquantenübergänge innerhalb der äquidistanten Kernspin-

niveaus induziert werden. Durch entsprechende Wahl der Stärke der eingestrahlten Felder und der NMR-Frequenz konnten beide Effekte getrennt nachgewiesen werden³. Die nach der Theorie von Freed für ein cw-ENDOR-Experiment berechneten Kohärenzeffekte waren in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Quantitativ war die Übereinstimmung weniger zufriedenstellend, obwohl die für $B_{NMR} = 20$ Gauss berechnete und gemessene Linienaufspaltung durch KK-Kohärenz (120 ± 30 bzw. 80 ± 10 kHz) noch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte. Ein direkter Vergleich der gemessenen und berechneten Linienformen war jedoch nicht durchgeführt worden.

Da es mit einem cw-ENDOR-Spektrometer (mit allerdings etwas kleinerem NMR-Feld von ca. 5 Gauss) nicht gelungen war, das Aufspalten von ENDOR-Linien durch Kohärenzeffekte nachzuweisen⁴, war das Ziel der vorliegenden Arbeit zu prüfen, ob die theoretisch vorhergesagten Kohärenzeffekte auch für kontinuierliche NMR-Felder auftreten und ob sich bis zu hohen NMR-Feldern (30 Gauss) eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment finden läßt. Beim Linienformvergleich zwischen berechneten und gemessenen Linien sollte sich der Nachweis der ENDOR-Linien in differenzierter Form als nützlich erweisen. Die Untersuchungen wurden auf den für die Zuordnung von HFS-Konstanten wichtigen KK-Kohärenzeffekt beschränkt⁵.

Zur Untersuchung wurde das Spinsystem des Perinaphthenyls (PNT) (s. Abb. 1) gewählt, weil sich dieses Radikal leicht stabil erzeugen läßt, je eine Gruppe mit einer geraden und ungeraden Anzahl

Sonderdruckanforderungen an Dr. K.-P. Dinse, Institut für Molekülphysik, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von äquivalenten Protonen enthält und ein aufgelöstes HFS-Spektrum hat, so daß die m_I -Abhängigkeit des KK-Kohärenzeffekts studiert werden kann.

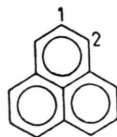


Abb. 1. Strukturformel des Perinaphthens.

1. Experimentelles

Abbildung 2 zeigt das Blockschaltbild des ENDOR-Spektrometers. Zum Aufbau der Apparatur wurde ein serienmäßiges AEG 20 XT Spektrometer verwendet, das jedoch sorgfältig HF-mäßig abgeblockt wurde.

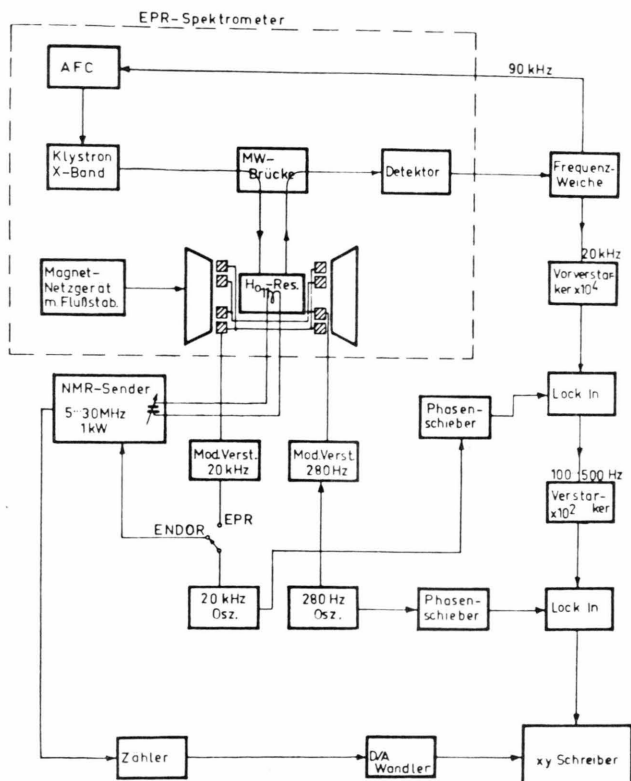


Abb. 2. Blockschaltbild des ENDOR-Spektrometers.

Zur Erzeugung der MW- und NMR-Felder dient ein H_{011} -Zylinderresonator mit innenliegender Doppelschleife in abgewandelter Helmholtzanordnung nach Seidel⁶. Der Vorteil der „Innenspule“ gegenüber einer außenliegenden Spule liegt in dem kleineren von der Spule umschlossenen Volumen, was

bei vorgegebener Feldstärke den HF-Leistungsbedarf reduziert. Demgegenüber kann leichter in Kauf genommen werden, daß der Einbau der Spule die Güte des Resonators herabsetzt. Der hier beschriebene ENDOR-Resonator hat bei kritischer Kopplung eine Güte von ca. 3500. Der Resonator besteht aus 10 konzentrischen Ringen und 2 dünnen Deckelplatten (s. Abb. 3). Die Ringe werden durch Teflonabstandsringe zentriert und voneinander isoliert. Die Probe kann von außen mit Frequenzen bis 100 kHz ohne merkliche Abschirmung feldmoduliert werden. Alle Ringe sind hohl und tragen Anschlußstutzen zur Wasserkühlung. In den Deckelplatten sind Bohrungen für die Durchführungen der NMR-Spule, das Resonatorkoppelloch und die Resonatorschleife (lichte Weite 8,5 mm). Der Resonator wird schließlich von zwei ebenfalls gekühlten Messingkörpern zusammengehalten, die auch die Teile der NMR-Spule umschließen und abschirmen, die durch die

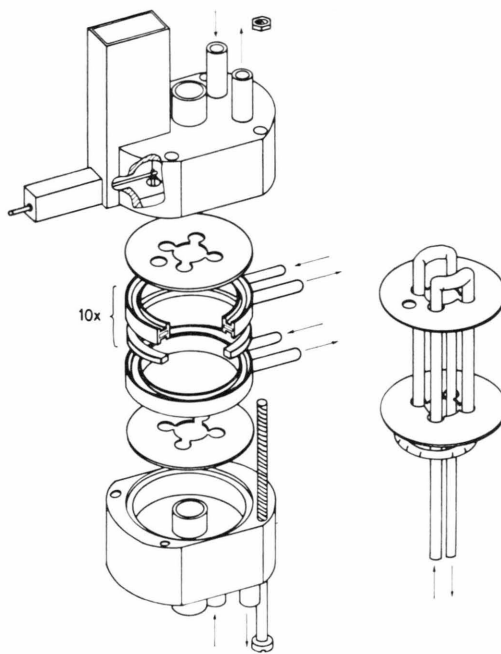


Abb. 3. ENDOR-Resonator.

Deckelplatten ragen. Die NMR-Spule wurde aus einer versilberten 2,5 mm Kupferkapillare gebogen. Sie wird ebenfalls wassergekühlt. Die Kühlung von Resonator und Spule ist so effektiv, daß sich die Resonatoreigenfrequenz auch bei Sendervollast (1 kW) um weniger als 0,5 MHz ändert. Der Resonator ist mit der Senderstufe über eine ca. 20 cm lange starre Bandleitung verbunden. Die Kreisinduktivität liegt bei 350 nHy, die Kreisgüte bei 45.

Der ENDOR-Leistungssender (Fa. Glonner-Elektronik, München) besteht aus einem sweepbaren und FM-modulierbaren Steuersender ($P_{\text{Aus}} = 5$ Watt) und einer 2stufigen abgestimmten Leistungsstufe. Der Sender überstreicht den Frequenzbereich 5–30 MHz in 3 Teilbereichen und arbeitet im cw-Betrieb. Die max. Dauerstrich-Ausgangsleistung beträgt ca. 1 kW. Der erreichbare HF-Strom im Endkreis (und damit in der NMR-Spule im ENDOR-Resonator) liegt bei 125 A_{ss}, was einem NMR-Feld von etwa 35 Gauss (gemessen im rotierenden System) entspricht. Der Kreisstrom ist zwischen 15 und 125 A_{ss} kontinuierlich einstellbar und wird durch eine Regelschaltung auf $\pm 10\%$ während des Frequenzsweeps konstant gehalten. Die Vakuumdrehkondensatoren (U 3000/3/40 J, English Electric Valves) des Treiber- und Endkreises werden durch einen Servomotor auf die Frequenz des Steuersenders nachgeführt. Der Servomotor wird durch einen Regelkreis gesteuert, der auf verschwindendes AM-Signal mit der Frequenz der FM-Modulation regelt (analog zur Klystron AFC). Die genaue Regelung des Endkreises auf die Steuersenderfrequenz geht kritisch in die Nulllinienstabilität des Spektrometers ein, da jede AM des NMR-Feldes eine zusätzliche Modulation von H_{0Z} bewirkt² (nur bei exakter Resonanzeinstellung verschwindet die AM auf der FM-Modulationsfrequenz).

Die ENDOR-Signale werden auf einem xy -Schreiber (hp 7004 A) dargestellt, dessen x -Achse von einem D/A-Wandler (hp 581 A) in Verbindung mit dem NMR-Zähler (hp 5245 M) gesteuert wird. Das doppelt codierte Signal (280 Hz Zeeman-Modulation, 20 kHz FM-Modulation) wird phasenempfindlich gleichgerichtet und steuert die y -Achse des Schreibers. Das ENDOR-Signal wird daher in Form einer ersten Ableitung einer Absorptionskurve dargestellt. Durch Zuschalten einer zweiten Feldmodulation (20 kHz) kann die zweite Ableitung von EPR-Signalen registriert werden. Optimales ENDOR-Signal und geringste Einstreuungen durch restliche AM des NMR-Feldes erhält man, wenn man auf einem Nulldurchgang der zweiten Ableitung des EPR-Signals spektroskopiert.

Ausgangssubstanz für das untersuchte Perinaphthenyl-Radikal war das Chloro-Cyclopropano-Acenaphthylen, das in der Hitze unter Chlorabspaltung PNT bildet⁷.

Als Lösungsmittel wurde der flüssige Kristall Licristal – nematische Phase IV – verwendet⁸, weil man darin bei Zimmertemperatur recht große relative ENDOR-Signale (ca. 5% der EPR) nachweisen kann. Es war daher nicht notwendig, die Proben zu temperieren, und es konnten Probenröhrchen bis 8 mm ϕ verwendet werden. Das PNT-Radikal

war in abgeschmolzenen Proben über Monate stabil. Die Messungen bei Zimmertemperatur erfolgten in der nematischen Phase des flüssigen Kristalls, was jedoch Einfluß auf den beobachteten Kohärenzeffekt blieb (s. unten).

2. Theorie des Kohärenzeffekts

Die theoretische Analyse der ENDOR-Linienformen gründet sich auf die allgemeine Theorie stationärer Mehrfachresonanzexperimente, wie sie von Freed aus der Redfieldschen Relaxationstheorie entwickelt wurde^{3, 9–11}. Diese Theorie beschreibt in zweiter störungstheoretischer Näherung die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix des betrachteten Spinsystems. Mit der Freed'schen Theorie kann das Relaxations- und Sättigungsverhalten auch solcher EPR-Linien beschrieben werden, die aus mehreren entarteten Komponenten mit unterschiedlicher magnetischer Kernspinzahl bestehen.

Die Theorie des ENDOR-Effekts beschreibt die Änderung der EPR-Sättigung der Radikale unter dem zusätzlichen Einfluß eines (resonanten) NMR-Feldes. Ausgehend von der bekannten Theorie der Sättigung und Relaxation von freien Radikalen in Lösung braucht daher die Zahl der kohärent eingestrahlten Wechselfelder lediglich auf 2 erhöht zu werden. Die Rechnung führt auf ein gekoppeltes lineares Differentialgleichungssystem für alle stationären, nichtverschwindenden Elemente der Dichtematrix. Die Konstanten hängen u. a. vom Relaxationsverhalten aller Übergänge und von den Frequenzen und Feldstärken der eingestrahlten Felder ab. Bei Kenntnis aller dieser Parameter ist es möglich, die EPR-Absorption eines bestimmten Übergangs als Funktion des zusätzlich eingestrahlten NMR-Feldes (also die ENDOR-Linie) zu berechnen. Die Verkopplung innerhalb des Differentialgleichungssystems wird von der Stärke der eingestrahlten Wechselfelder bestimmt. Strahlt man (wie im ENDOR-Fall) mehr als ein – über die Probe – kohärentes Wechselfeld ein, so muß man für Übergänge, die ein Niveau gemeinsam haben, Mehrquanteneffekte linear im angelegten MW- oder NMR-Feld berücksichtigen^{3, 12}. Die Zeitabhängigkeit dieser Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix wird durch die Summe der Frequenzen der beteiligten Übergänge beschrieben.

Diese hier berücksichtigten Mehrquantenübergänge dürfen nicht mit Mehrquanteneffekten verwechselt werden, wie man sie z. B. bei einem ($S = 1/2$) 2-

Niveau-System für ein sehr starkes Feld auf den harmonischen der eingestrahlten Frequenz nachgewiesen hat¹³. Bei diesen Übergängen sind virtuelle Niveaus zwischengeschaltet und die entsprechenden Dichtematrixelemente hängen quadratisch von der eingestrahlten Feldstärke ab.

Die Rechnung soll hier nur kurz skizziert werden. Man geht aus von der Näherungslösung der Bewegungsgleichung des magnetfeldabhängigen Anteils der Dichtematrix:

$$\dot{\sigma}_s = -i[\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\varepsilon}(t), \sigma_s] - \Gamma(\sigma_s - \sigma_{s0}) \quad (1)$$

mit

$$\hbar \mathbf{H}_0 = g_s \beta_e B_0 \cdot \mathbf{S}_z - \hbar \sum_i \gamma_i \mathbf{I}_{zi} \cdot B_0 + g_e \beta_e \sum_i a_i \mathbf{S}_z \cdot \mathbf{I}_{zi} \quad (2)$$

und

$$\begin{aligned} \hbar \boldsymbol{\varepsilon}(t) = & \frac{\hbar}{2} \gamma_e B_e [\mathbf{S}_+ \exp\{-i\omega_e t\} \\ & + \mathbf{S}_- \exp\{i\omega_e t\}] + \frac{\hbar}{2} \gamma_n B_n [\mathbf{I}_+ \exp\{-i\omega_n t\} \\ & + \mathbf{I}_- \exp\{i\omega_n t\}] + \frac{\hbar}{2} \gamma_e B_e [\mathbf{S}_+ \exp\{-i\omega_n t\} \\ & + \mathbf{S}_- \exp\{i\omega_n t\}] + \frac{\hbar}{2} \gamma_n B_e [\mathbf{I}_+ \exp\{-i\omega_e t\} \\ & + \mathbf{I}_- \exp\{i\omega_e t\}]. \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei bezeichnen B_e und B_n die Amplitude des Mikrowellen- bzw. NMR-Feldes im jeweils mit ω_e bzw. ω_n rotierenden System. Die Matrixelemente des Relaxationsterms $\Gamma(\sigma_s - \sigma_{s0})$ sind folgendermaßen definiert:

$$[-\Gamma(\sigma_s - \sigma_{s0})]_{\alpha\alpha'} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} [\sigma_s - \sigma_{s0}]_{\beta\beta'}. \quad (4)$$

Dabei ist σ_{s0} die Dichtematrix des Spinsystems im thermischen Gleichgewicht in der Hochtemperaturnäherung:

$$\sigma_{s0} = 1/N - \hbar \mathbf{H}_0 / N k T \quad (5)$$

N gibt dabei die Zahl der Eigenzustände von \mathbf{H}_0 an. Die Matrixelemente $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ der Relaxationsmatrix sind in üblicher Weise durch die Matrixelemente der Störoperatoren $\mathbf{H}_{1\mu}(t)$ und die entsprechenden Korrelationszeiten τ_μ bestimmt⁹. Gleichung (1) gilt unter der einschränkenden Bedingung⁹

$$[\overline{|\mathbf{H}_{1\mu}(t)|} > \tau_\mu^2]^{1/2} \ll 1. \quad (6)$$

Es soll weiterhin vorausgesetzt werden, daß die NMR- bzw. EPR-Linien entweder entartet sind oder soweit getrennt liegen, daß sie einzeln relaxieren

bzw. durch ein eingestrahltes Wechselfeld einzeln gesättigt werden können. Außerdem soll gefordert werden, daß die Relaxationsmatrix \mathbf{R} nicht signifikant durch die Wechselfelder beeinflusst werden soll, und daß intermolekulare Relaxationsprozesse keine Rolle spielen sollen. (Wegen der geringen Radikalkonzentration ($c < 10^{-3}$ m) und der hohen Viskosität des Lösungsmittels ($\eta > 10$ cP) kann Heisenberg-Austausch vernachlässigt werden.)

Die genannten Bedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} |\beta_e/\hbar \cdot B_0|, |\gamma_i B_0|, |\beta_e/\hbar \cdot a_i|, \tau_\mu^{-1} \\ \gg |\varepsilon(t)|, \Gamma(\sigma_s - \sigma_{s0}), \tau_{\text{ex}}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Aussagen über das ENDOR-Experiment mit kontinuierlich eingestrahlten Feldern erhält man aus den stationären Lösungen von Gl. (1), wobei man nur die Abweichung $\chi = \sigma_s - \sigma_{s0}$ der Dichtematrixelemente von ihren thermischen Gleichgewichtswerten berücksichtigen muß. In einem cw-Experiment erhält man die Lösungen von Gl. (1) in der Form¹²

$$\langle b | \chi | a \rangle = \langle b | Z | a \rangle \exp\{i(\omega_a - \omega_b) t\}, \quad (8)$$

wobei Z zeitunabhängig ist und ω_a , ω_b die Eigenwerte von \mathbf{H}_0 der Zustände $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ sind ($|a\rangle \neq |b\rangle$). Zusätzlich zu den Nichtdiagonalelementen (NDE) von χ zwischen Zuständen, die direkt durch äußere Wechselfelder verknüpft sind, gibt es auf Grund der Form des Operators $\varepsilon(t)$ nur noch NDE von χ zwischen Zuständen, die durch mehrere Quanten verbunden sind. Dabei müssen jedoch reelle Niveaus zwischengeschaltet sein, da wir bei der Berechnung der Matrixelemente von $\varepsilon(t)$ nur Terme linear in $\varepsilon(t)$ berücksichtigen.

Mit Hilfe der Lösung Z des linearen Gleichungssystems (1) kann man bekanntlich die Absorption eines EPR-Übergangs beispielsweise zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nach

$$P_{ab} = N \hbar \omega_{ab} \gamma_e B_e \langle b | \mathbf{S}_- | a \rangle \langle b | Z'' | a \rangle \quad (9)$$

berechnen¹¹. Dabei bezeichnet N die Zahl der absorbierenden Zentren und Z'' ist der Imaginärteil von Z . Da in einem ENDOR-Experiment die Änderung der ESR-Absorption nachgewiesen wird, die auf Grund eines NMR-Feldes erfolgt, wird das Problem der Berechnung von ENDOR-Linienformen auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems reduziert. Das Differentialgleichungssystem wurde von Freed u. a. für ein 4-Niveau-Schema ($S = I = 1/2$) ausführlich diskutiert³. Für Spinsysteme mit komplizierten

Niveau-Schemata empfiehlt sich die Darstellung in Form von Matrizengleichungen. Die Lösung für die im wesentlichen interessierende Größe $\text{Im}(Z)$ kann man wie folgt schreiben³:

$$\mathbf{Z}'' = \mathbf{M}^{-1}(-\mathbf{R}^{-1}) \mathbf{Q} \quad (10)$$

$$\text{mit } \mathbf{M} = \mathbf{1} + (\mathbf{R}^{-1}) (\mathbf{K}) (\mathbf{R}^{-1}) (\mathbf{K}) + (-\mathbf{R}^{-1}) (\mathbf{S}) \quad (11)$$

$$\text{und } \mathbf{S} = 2 \mathbf{D} (\mathbf{W}^j)^{-1} (\mathbf{D}^{\text{tr}})^j. \quad (12)$$

Die Bezeichnung folgt dabei den Angaben von Freed³. Zur Erläuterung werden im Anhang die Matrizen für einen der hier betrachteten Fälle explizit angegeben.

Der Lösungsvektor \mathbf{Z} ist im Raum aller tatsächlich induzierten Ein- und Mehrquantenübergänge definiert. Von gleicher Dimension sind die quadratische Matrix \mathbf{K} (die die Linienlage und die Kohärenzeffekte bestimmt), \mathbf{R}^{-1} (Linienbreitenmatrix) und \mathbf{S} (Sättigungs-Matrix). Dagegen ist die Dimension von \mathbf{X} und \mathbf{W} durch die Zahl aller Eigenzustände des magnetfeldabhängigen Hamiltonoperators bestimmt. Die nichtquadratische Matrix \mathbf{D} (Matrix der Übergangsmomente) transformiert \mathbf{W} aus dem Zustandsraum in den der Übergänge. Vorschriften zur Konstruktion der Matrizen wurden von Freed angegeben³.

Für den Vergleich mit den experimentellen ENDOR-Linien berechnet man die dem gepumpten EPR-Übergang entsprechende Komponente Z_e von \mathbf{Z} und bildet die Differenz $Z_e''(B_n=0) - Z_e''(B_n)$ als Funktion der NMR-Feldstärke B_n und der Abweichung Δ_n der NMR-Frequenz von der NMR-Resonanzfrequenz. Um den Vergleich mit den experimentellen Spektren zu ermöglichen, wurden die berechneten Kurven mit dem experimentellen FM-Hub differenziert.

Zur quantitativen Beschreibung des Kohärenzeffekts ist es erforderlich, einige Annahmen über die beteiligten Relaxationsprozesse zu treffen. In Anlehnung an Meßergebnisse von verdünnten Radikallösungen in hochviskosen Medien¹⁴ kann man annehmen, daß $(\omega_e \tau_R)^2 \gg 1$ sicher erfüllt ist. Des weiteren erwartet man wegen der Dominanz der anisotropen Elektron-Zeeman-WW und der Spin-Rotations-WW eine weitgehend m_I -unabhängige EPR-Linienbreite (was durch das EPR-Spektrum bestätigt wird) und Elektronen-Relaxationsübergangsrate W_e . Für das starre PNT-Radikal kann man weiterhin annehmen, daß die Kern-Relaxationsrate

W_n hauptsächlich durch die intramolekulare anisotrope Kern-Elektron-Dipol-WW (END) verursacht wird¹⁰. Diese Annahmen führen zu einer beträchtlichen Vereinfachung bei der Konstruktion der \mathbf{R} - und \mathbf{W} -Matrix, da man alle wesentlichen Größen aus den für den END-Prozeß bekannten Formeln berechnen kann³ und nur mit zwei Anpassungsparametern belastet wird (siehe unten).

Bis jetzt ist in der Diskussion der Einfluß der nematischen Phase auf das Relaxationsverhalten unberücksichtigt geblieben, obwohl zweifellos die anisotrope Radikalbewegung sowohl die induzierten Übergangsraten (\mathbf{W} -Matrix) als auch die Linienbreiten (\mathbf{R} -Matrix) beeinflusst.

Auf Grund der Annahme, daß die Kern-Relaxationsrate W_n maßgeblich durch den END-Prozeß und damit durch die Terme $\mathbf{I}_{\pm} \mathbf{S}_z$ bestimmt sind, werden jedoch alle W_n in der \mathbf{W} -Matrix durch die in der nematischen Phase veränderten spektralen Dichtefunktionen in gleicher Weise durch einen Faktor f der Größenordnung 1 modifiziert. In irreduzibler Tensorschreibweise tragen zu W_n Anteile von $\text{END}^{(2,\pm 1)}$ bei. Die entsprechenden spektralen Dichtefunktionen – in der Schreibweise von Nordio et al.¹⁵ – sind dann $j_{10}(\omega_n)$ und $j_{12}(\omega_n)$, da $j_{11}(\omega_n)$ für das ebene PNT verschwindet.

Da in die Simulation $b = W_n/W_e$ als Anpassungsparameter eingeht, ist die Modifikation von \mathbf{W} durch die Anisotropie der Lösung belanglos.

Die NDE der \mathbf{R} -Matrix werden durch den gleichen Faktor modifiziert wie die W_n , da sie Matrixelemente des gleichen Operators $\text{END}^{(2,\pm 1)}$ sind. Bei den DE der \mathbf{R} -Matrix $R_{\alpha\alpha'\alpha'}$ liegt der Fall komplizierter, da zusätzlich zu den Beiträgen von $\text{END}^{(2,\pm 1)}$, die proportional zu

$$W_n [2J(J+1) - m_{\alpha}^2 - m_{\alpha'}^2]$$

und j_{10} , j_{12} sind, auch noch Beiträge von $\text{END}^{(2,0)}$ zu berücksichtigen sind, die eine unterschiedliche m_I -Abhängigkeit zeigen ($\sim \frac{4}{3} W_n [m_{\alpha} - m_{\alpha'}]^2$) und von anderen Spektraldichtefunktionen $j_{00}(0)$ und $j_{02}(0)$ abhängen. Wie Rechnungen zeigten, haben jedoch die Funktionen j_{10} und j_{00} sowie j_{12} und j_{02} für den Bereich um $O_{33} = -0,25$ (dem Ordnungsparameter des PNT bei Zimmertemperatur) einen ähnlichen Verlauf¹⁵. Neben den anderen Vernachlässigungen bei der Berechnung von \mathbf{R} erscheint es daher zulässig anzunehmen, daß wiederum alle Terme in \mathbf{R} , die W_n enthalten, in der nematischen Phase durch den gleichen Faktor f modifiziert wer-

den. Damit wird auch in der Matrix **R** durch den Übergang zur nematischen Phase nur das Verhältnis W_n/W_e beeinflusst, was ohnehin durch einen Anpaßparameter beschrieben wird. Man kann also erwarten, daß man den Formalismus zur Beschreibung des Kohärenzeffekts unverändert für Messungen in der nematischen Phase anwenden kann, solange nicht extrem große Ordnungsparameter auftreten. Zum Vergleich der durch Optimierung der Anpassungsparameter bestimmten Kernrelaxationsrate W_n mit Werten in isotroper Lösung ist allerdings die Kenntnis des Faktors f erforderlich.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wegen des aufgelösten HFS-Spektrums des PNT kann man gesondert EPR-Übergänge ($\Delta m_I = 0$) einstrahlen, die sich bezüglich der Kernspinquantenzahl m_I unterscheiden, was für den quantitativen Vergleich mit der Theorie besonders wichtig ist³. Weiterhin sind die zwei HFS-Konstanten des Radikals so unterschiedlich, daß man durch Einstrahlen des NMR-Feldes mit den jeweiligen Resonanzfrequenzen (17 bzw. 22 MHz) die KK-Kohärenzeffekte für die Gruppen der drei bzw. sechs äquivalenten Protonen getrennt untersuchen kann.

a) Kohärenzeffekt für die Gruppe mit drei äquivalenten Protonen

Die drei äquivalenten Protonen ($a_1 = 2,01$ Oe) können zu einem Gesamtspin $I = 1/2$ und $I = 3/2$ koppeln. Da weder der für die Kerne als dominant angenommene END-Relaxationsmechanismus noch die eingestrahlten Felder den Gesamtspin I ändern, muß man beide Fälle getrennt behandeln. Die berechneten Ergebnisse werden dann entsprechend dem statistischen Gewicht der durch I gekennzeichneten Zustände gemittelt. Ausgehend von dem bekannten EPR-Linien-Intensitätsverhältnis (1 : 3 : 3 : 1 bei drei äquivalenten Protonen) erhält man leicht die statistischen Gewichte G der beiden möglichen Zustände zu $G_{3/2} : G_{1/2} = 1 : 2$. Wie alle bisherigen Messungen gezeigt haben, ist der Einfluß der KE auf die ENDOR-Linienform am leichtesten für möglichst kleine m_I -Werte nachzuweisen. Zur quantitativen Diskussion werden daher nur die Meßergebnisse von EPR-Übergängen mit $m_I = 1/2$ herangezogen. In Abb. 4 werden die dafür möglichen Zustände und Übergänge definiert. Alle berücksichtigten Ein- und Mehrquantenübergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet

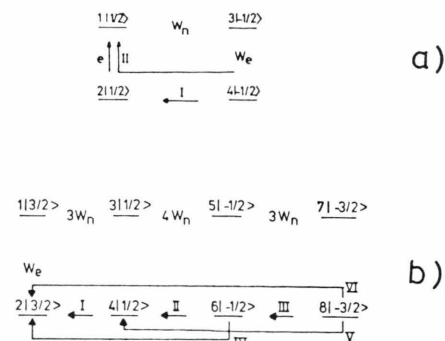


Abb. 4. Zustände und Übergänge im Spinsystem dreier äquivalenter Protonen mit a) $I=1/2$ und b) $I=3/2$.

zeichnet und (bis auf den sättigenden EPR-Übergang) mit römischen Zahlen numeriert. Der eingestrahelte EPR-Übergang, über den auch der Nachweis erfolgt, ist mit „e“ gekennzeichnet. Die Zustände des Spinsystems werden durch arabische Zahlen und durch m_I bezeichnet. Zusätzlich sind die gitterinduzierten Relaxationsübergangsrate angegeben, wobei die Kernrelaxationsraten $W_{(I, m_I \rightarrow I, m_I \pm 1)}$ mit der Annahme eines END-Prozesses aus

$$W_{(I, m_I \rightarrow I, m_I \pm 1)} = [I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)] \cdot W_n \quad (13)$$

berechnet werden. (Definition von W_n siehe Anhang.) Kreuz-Relaxations-Prozesse werden wegen $\omega_e \tau_R > 1$ vernachlässigt. Die zur Berechnung des Kohärenzeffekts benötigten Matrizen sind für den betrachteten Fall im Anhang angegeben¹⁶. Sie enthalten die Sättigungsparameter Ω , die sich jedoch vollständig aus der Matrix **W** berechnen lassen, und die Größen R_{ee} , W_e , W_n , d_e , d_n . Durch Vorgabe der Anpassungsparameter T_e^{-1}/W_n und $b = W_n/W_e$ sowie durch die Meßgrößen d_e , d_n , r_n , r_e , Δ_n , Δ_e und die EPR-Linienbreite $T_e^{-1} = -R_{ee}$ sind alle Matrixelemente absolut bestimmt. Die Anpassungsparameter T_e^{-1}/W_e und W_n/W_e lassen sich größenordnungsmäßig festlegen. So kann man aus den experimentellen Daten für T_e und d_e unter Benutzung der EPR-Sättigungsbedingung $d_e^2 \Omega_{ee} T_e \approx 1$ und der Beziehung $\Omega_{ee} = \text{const} \cdot W_e^{-1}$ mit $\text{const} \approx 0,2 \dots 1$ ⁹ unter Berücksichtigung der Meßfehler für T_e^{-1}/W_e einen Variationsbereich zwischen 5 und 100 annehmen. Weiterhin kann man aus der beobachteten relativen ENDOR-Intensität von ca. 5% für W_n/W_e einen Bereich von $0,1 \dots 1$ abschätzen. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen über das Relaxationsverhalten von π -Radikalen in hochviskoser Lösung ($\omega_e \tau_R > 1$), deren isotroper g-Faktor nahe bei dem des freien Elektrons liegt⁹.

Abb. 5 a

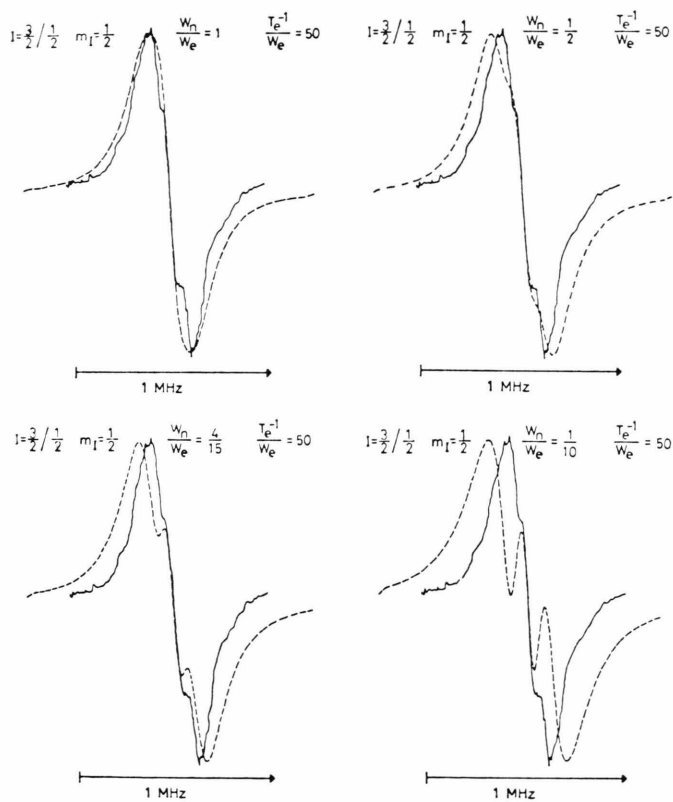
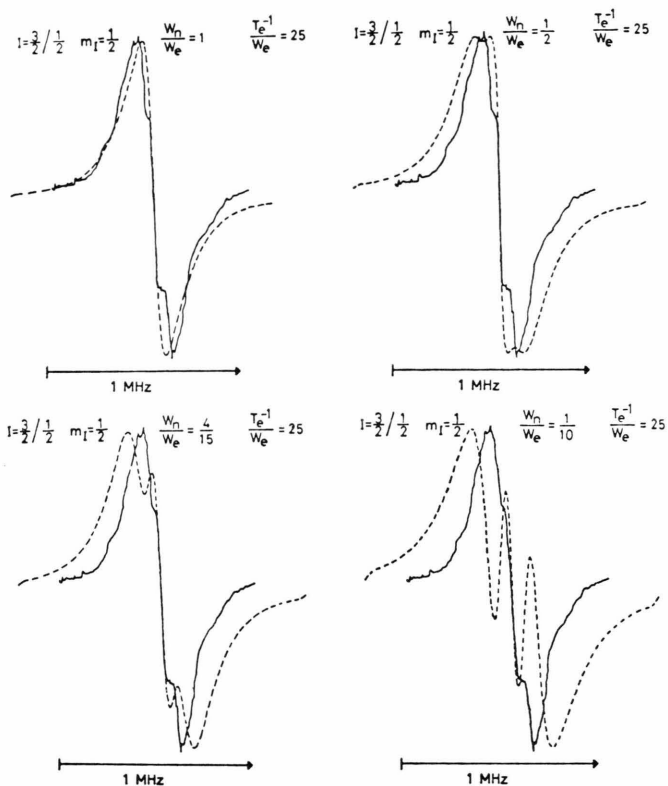


Abb. 5 b

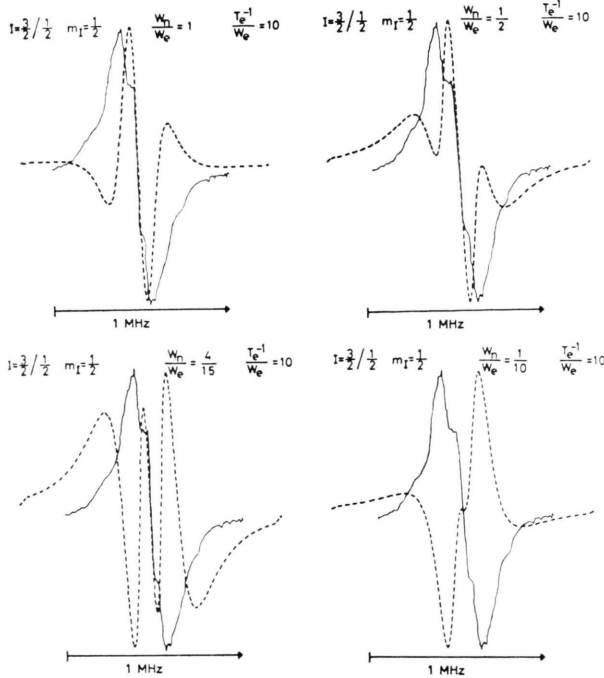


Abb. 5 c

Abb. 5 a–c. Vergleich von experimenteller und berechneter ENDOR-Linie für drei äquivalente Protonen bei Variation der Parameter W_n/W_e und T_e^{-1}/W_e . Das NMR-Feld betrug (27 ± 3) Gauß, die ENDOR-Resonanzfrequenz lag bei 17 MHz. Berechnete Kurven sind gestrichelt gezeichnet. Bei einem NMR-Feld von nur 5 Gauß war die Wendepunktbreite der (dann unaufgespaltenen) ENDOR-Linie kleiner als 100 kHz.

In den Abb. 5 a–c wird eine typische experimentelle ENDOR-Linie ($I=3/2$ bzw. $1/2$; $m=1/2$) mit berechneten Kurven verglichen. Die experimentellen Daten, die zur Berechnung benutzt wurden, sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Werte der Anpassungsparameter sind in den Bildern angegeben. Zum besseren Vergleich wurden die berechneten Kurven

Tab. 1. Experimentelle Daten, die zur Simulation der durch KK-Kohärenzeffekt aufgespaltenen ENDOR-Linien benutzt wurden.

| | | Fall a) (3 Prot.) | Fall b) (6 Prot.) |
|--------------|--------|-------------------|-------------------|
| B_{MW} | [Gauß] | 0,025 (8) | 0,025 (8) |
| B_{NMR} | [Gauß] | 27 (3) | 23 (2) |
| Linienbreite | [kHz] | 100 (20) | 100 (20) |
| FM-Hub | [kHz] | 40 (4) | 25 (3) |

so normiert, daß die Maximalauslenkungen (in y-Richtung) übereinstimmen. In Richtung der Frequenzachse erfolgte jedoch keinerlei Anpassung. Die berechnete (gestrichelt gezeichnete) Kurve ist die

gewichtete Überlagerung der ENDOR-Linien der Subzustände mit unterschiedlichem I . In den Bildern wird zunächst für einen festen Wert T_e^{-1}/W_e der Parameter W_n/W_e variiert. Da das maximale ENDOR-Signal ungefähr bei $W_n/W_e \approx [I(I+1)]^{-1}$ beobachtet wird, bedeutet die Variation von W_n/W_e eine Änderung im Verhältnis der Beiträge der einzelnen Subzustände zur Gesamt-ENDOR-Linie. Durch Variation von T_e^{-1}/W_e wird das Verhältnis der säkularen und nicht-säkularen Beiträge zur Elektromagnetischen Relaxation angepaßt. Da T_e^{-1} als Meßgröße vorgegeben ist, variiert man mit T_e^{-1}/W_e wegen $T_n^{-1} \approx W_n = b \cdot W_e$ auch die NMR- und damit die ENDOR-Linienbreite.

Die Simulation der ENDOR-Linie der drei äquivalenten Protonen hängt empfindlich von den Anpassungsparametern ab. Dies wird dadurch verursacht, daß der Beitrag des Subzustands $I=3/2$ eine Aufspaltung in drei Linien liefert, während das Subsystem $I=1/2$ nur in zwei Linien aufspaltet. Je nach Mischungsverhältnis und Linienbreite hat die Gesamtlinie unterschiedliche Form. Obwohl die mit $T_e^{-1}/W_e = 50$ und $W_n/W_e = 1/2$ simulierte Kurve alle wesentlichen Details der Meßkurve zeigt, ist doch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht so überzeugend wie im Fall der sechs äquivalenten Protonen.

b) Kohärenzeffekt für die Gruppe mit sechs äquivalenten Protonen

Die sechs äquivalenten Protonen ($a_2 = 6,26$ Oe) können zum Gesamtspin $I=3, 2, 1, 0$ koppeln. Das Subsystem $I=0$ braucht nicht weiter behandelt zu werden, da in ihm keine NMR-Übergänge möglich sind. Die statistischen Gewichte der Subsysteme verhalten sich wie

$$G_3 : G_2 : G_1 : G_0 = 1 : 5 : 9 : 5. \quad (14)$$

Setzt man $G_1 + G_2 + G_3 = 1$, so ist der relative Beitrag des Subsystems $I=3$ zur Entsättigung des EPR-Übergangs $m_I=0$ nur 0,067. Da die Rechnungen zeigen, daß die KK-Kohärenzeffekte i. w. durch Zweiquantenübergänge bestimmt werden, wurden für das Subsystem $I=3$ alle höheren als Zweiquantenübergänge vernachlässigt.

Die Abb. 6 a–c zeigen die experimentellen und simulierten Kurven für den Fall der sechs äquivalenten Protonen bei Sättigung des EPR-Übergangs $m_I=0$. Die berechneten ENDOR-Linien zeigen eine vergleichsweise geringe Abhängigkeit von den An-

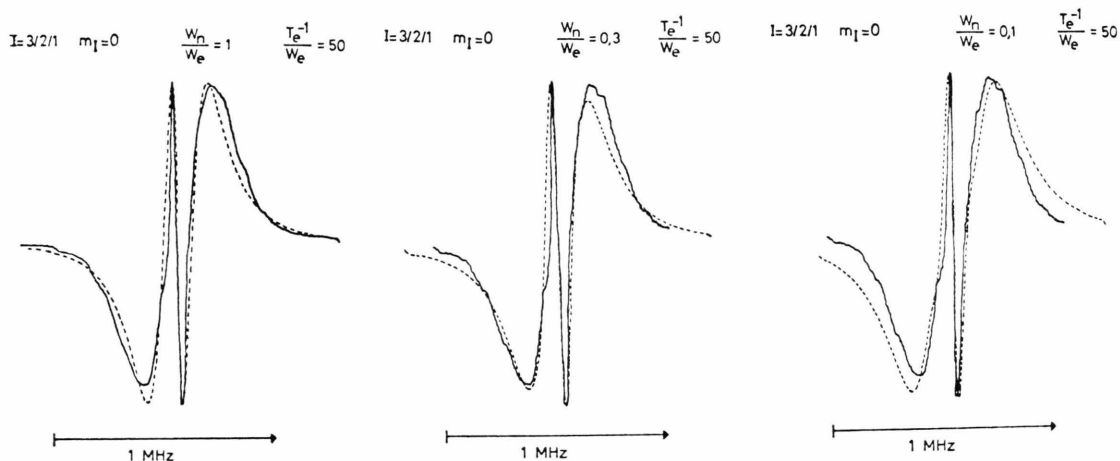


Abb. 6 a

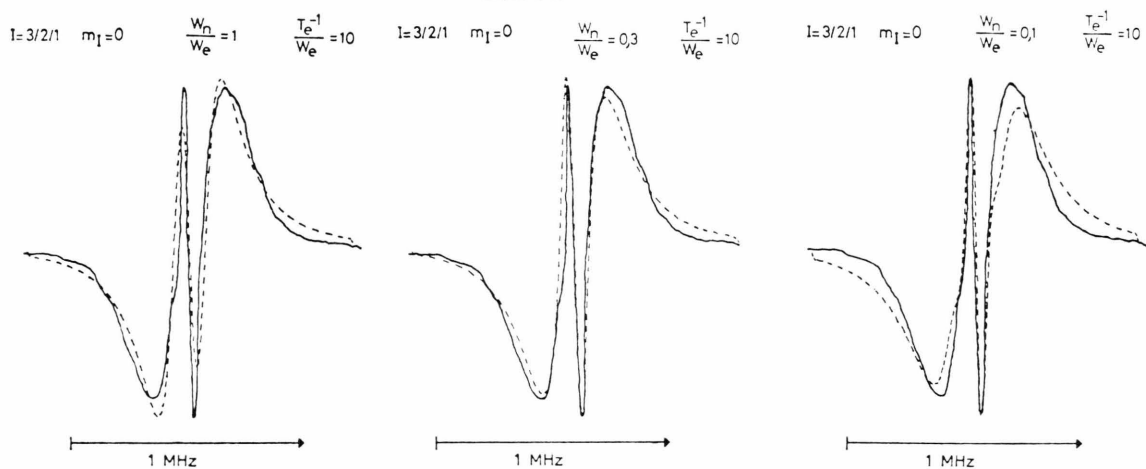


Abb. 6 b

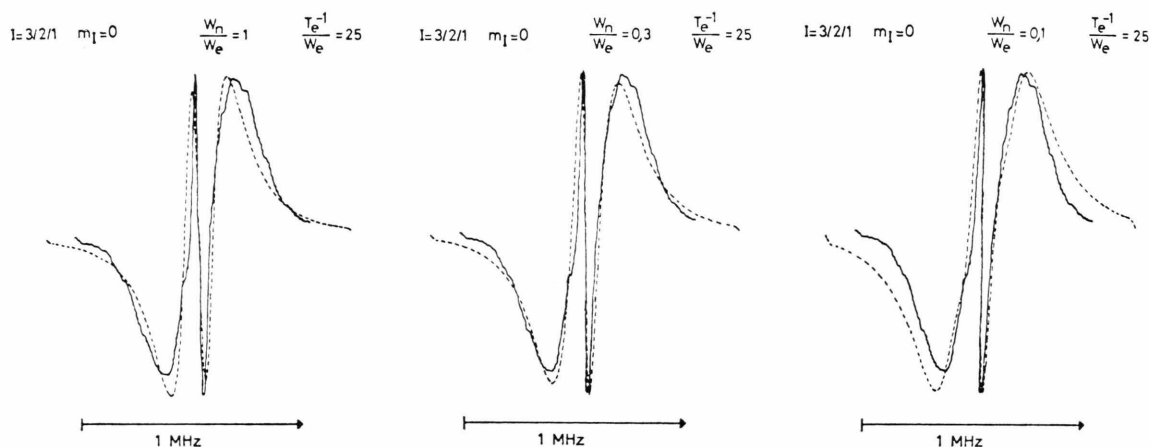


Abb. 6 c

Abb. 6 a—c. Vergleich von experimenteller und berechneter ENDOR-Linie für sechs äquivalente Protonen bei Variation der Parameter W_n/W_e und T_e^{-1}/W_e . Das NMR-Feld betrug (23 ± 2) Gauß, die ENDOR-Resonanzfrequenz lag bei 23 MHz. Bei einem NMR-Feld von nur 5 Gauß war die Wendepunktbreite der (dann unaufgespaltenen) ENDOR-Linie kleiner als 100 kHz.

passungsparametern. Dieses Verhalten ist plausibel, da alle Subsysteme $I=1, 2, 3$ den symmetrisch liegenden EPR-Übergang $m_I=0$ enthalten, dessen Entsättigung durch die NMR-Übergänge einfach aufgespaltene Linien liefert. Die Variation der Parameter sollte daher nur Einfluß auf die Auflösung und nicht auf die unterliegende Struktur haben. Ein „bester Satz“ von Parametern läßt sich in diesem Fall schwer angeben, jedoch scheinen die mit $T_e^{-1}/W_e=25$ bzw. 50 und $W_n/W_e=0,3$ simulierten Kurven die experimentelle Linie am besten wiederzugeben.

Die Linien beider äquivalenter Protonengruppen lassen sich mit dem gleichen Parameter T_e^{-1}/W_e simulieren. Dieses Ergebnis bestätigt unsere Annahme bei der Konstruktion von W , daß die kernspin-unabhängigen Beiträge zu W_e dominieren, d. h. daß der gruppenspezifische END-Term nicht merklich zur Elektronen-Relaxation beiträgt. Andererseits erwartet man, daß W_n für beide Molekülpositionen unterschiedliche Werte annimmt. Im Prinzip kann man die spektrale Dichte der END-WW und damit W_n für beide Positionen berechnen, wenn die Spindichteverteilung im Radikal und seine Rotationskorrelationszeiten bekannt sind¹¹. Eine Abschätzung des Verhältnisses $W_n(\text{Pos. 1})/W_n(\text{Pos. 2})$ unter Benutzung der π -Spindichten ϱ_{aa} von Amos-Snyder¹⁷ liefert für das starre PNT $W_n(1)/W_n(2) \approx 1/10$. Demgegenüber ergibt sich aus den Anpassungsparametern $W_n(1)/W_n(2) \approx 1$. Die Ursache dieser Diskrepanz zur Theorie ist noch ungeklärt. Es ist aber zu vermuten, daß die Beschränkung der Rechnung auf die Dipol-Dipol-WW der Kerne mit dem ungepaarten Elektron in den p_z -AO's unterschiedliche Fehler für die beiden Positionen im Molekül verursacht.

In Tab. 2 sind für die beiden Radikalpositionen die EPR- und NMR-Relaxationszeiten angegeben, wie sie sich aus den Anpassungsparametern ergeben. T_{1e} wird aus W_e und W_n/W_e berechnet¹¹. T_{1n} ergibt sich dann aus dem jeweiligen Parameter W_n/W_e . In ausreichender Genauigkeit kann man wegen $\omega_n^2 \tau_R^2 \ll 1$ $T_{2n} \approx T_{1n}$ setzen.

Tab. 2. Durch Anpassung der berechneten an die experimentellen ENDOR-Linien bestimmte EPR- und NMR-Relaxationszeiten.

| | Fall a) (3 Prot.) | Fall b) (6 Prot.) |
|----------------|---------------------|-------------------------------|
| T_{2e} [sec] | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |
| T_{1e} [sec] | $1 \cdot 10^{-5}$ | $0,5 \dots 1 \cdot 10^{-5}$ |
| T_{2n} [sec] | $1 \cdot 10^{-5}$ | $0,4 \dots 0,8 \cdot 10^{-5}$ |

Es ist nicht möglich, verlässliche Fehlergrenzen für die auf so indirektem Weg bestimmten Relaxationszeiten anzugeben. Die Übereinstimmung mit direkt gemessenen Verhältnissen T_{2e}/T_{1e} sehr ähnlicher Radikale¹⁸, die je nach Temperatur und Lösungsmittel zwischen 3 und 10 liegen, rechtfertigt jedoch die Anwendung der Kohärenzeffekte, um die Größenordnung von Kern- und Elektronenspinrelaxationszeiten freier Radikale in Lösung zu bestimmen.

Die entscheidende Einschränkung bei der Berechnung des Kohärenzverhaltens der ENDOR-Linien des PNT wurde durch die Annahme getroffen, daß die Relaxationsmatrix für die NMR-Übergänge allein auf Grund der anisotropen Dipol-Dipol-WW berechnet werden kann. Jede zusätzliche Relaxations-WW erfordert mindestens einen zusätzlichen Anpassungsparameter, der die Wirksamkeit der weiteren Relaxationsmechanismen beschreiben würde. Die grundsätzlich mögliche Verallgemeinerung der Rechnung auf beliebig viele Relaxationsprozesse bewirkt also eine drastische Erhöhung der Zahl der Anpassungsparameter. Es muß daher bezweifelt werden, daß eine Anwendung der Kohärenzeffektmessung zur Bestimmung mehrerer unterschiedlicher Relaxationsphänomene an Radikalen sinnvoll ist; liegt aber in einem Radikal statt des END-Mechanismus eine andere dominierende Relaxations-WW vor, so müßte es möglich sein, wie beim PNT mit wenigen Anpassungsgrößen den Kohärenzeffekt zu beschreiben.

Aus der Messung des Kohärenzeffekts in ENDOR-Spektren kann man noch eine weitere wichtige Information über das Radikal erhalten: Die Zahl der Protonen in einer äquivalenten Gruppe beeinflusst signifikant die ENDOR-Linienform (s. Abb. 5 u. 6). Da man häufig allein aus der Größe der HFS-Konstante noch nicht die zugehörige Molekülposition bestimmen kann, gibt die Zahl der Protonen einen wichtigen Hinweis zur Zuordnung gemessener HFS-Konstanten zu speziellen Molekülpositionen. Über eine solche Anwendung des Kohärenzeffekts haben wir bereits berichtet⁵.

4. Zusammenfassung

Am Beispiel des neutralen Radikals PNT mit je einer Gruppe von drei bzw. sechs äquivalenten Protonen wurde gezeigt, wie durch Anpassung punktweise berechneter ENDOR-Linien an die experimentellen Kurven Relaxationszeiten T_{1e} , T_{2n} , T_{1n} der gelösten Radikale näherungsweise bestimmt werden

können. Die Relaxationszeiten erhält man aus den in der Theorie verwendeten Anpassungsparametern T_e^{-1}/W_e und W_n/W_e und aus den Meßgrößen B_{MW} , B_{NMR} und T^{-1} . Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten ENDOR-Linienformen ist — auch quantitativ — befriedigend. Die Theorie von Freed über das stationäre ENDOR-Experiment wird durch die beschriebene Messung des Kohärenzeffekts mit kontinuierlichen NMR-Feldern bis 30 Gauss voll bestätigt.

Herrn Dr. M. Plato danken wir für das Programm zur Berechnung der ENDOR-Linien. Die DFG hat diese Untersuchungen durch die Bereitstellung von Sachmitteln gefördert.

Anhang Berechnung der Matrixelemente

Ausgehend von folgenden Gleichungen werden die Matrixelemente von **R**, **S** und **W** berechnet:

$$S =$$

| | e | I | II | III | IV | V | VI |
|-----|---------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|----|---|----|
| e | $\Omega_{ee} d_e^2$ | $\Omega_{eI} d_e d_n$ | $\Omega_{eII} d_e d_n$ | $\Omega_{eIII} d_e d_n$ | 0 | 0 | 0 |
| I | | $3\Omega_{II} d_n^2$ | $2\sqrt{3}\Omega_{IIV} d_n^2$ | $3\Omega_{IIV} d_n^2$ | 0 | 0 | 0 |
| II | | | $4\Omega_{III} d_n^2$ | $2\sqrt{3}\Omega_{IIIV} d_n^2$ | 0 | 0 | 0 |
| III | | | | $3\Omega_{IIIV} d_n^2$ | 0 | 0 | 0 |
| IV | | | | | 0 | 0 | 0 |
| V | | | | | | 0 | 0 |
| VI | | | | | | | 0 |

$$R =$$

| | e | I | II | III | IV | V | VI |
|-----|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| e | R_{ee} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | | $-6\frac{1}{3}W_n - W_e$ | $2\sqrt{3}W_n$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| II | | | $-8\frac{1}{3}W_n - W_e$ | $2\sqrt{3}W_n$ | 0 | 0 | 0 |
| III | | | | $-6\frac{1}{3}W_n - W_e$ | 0 | 0 | 0 |
| IV | | | | | $-10\frac{1}{3}W_n - W_e$ | $3W_n$ | 0 |
| V | | | | | | $-10\frac{1}{3}W_n - W_e$ | 0 |
| VI | | | | | | | $-15W_n - W_e$ |

$$K =$$

| | e | I | II | III | IV | V | VI |
|-----|------------|------------|------------|------------|----------------|---------------|----------------|
| e | Δ_e | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | | Δ_n | 0 | 0 | $2d_n$ | 0 | 0 |
| II | | | Δ_n | 0 | $-\sqrt{3}d_n$ | $\sqrt{3}d_n$ | 0 |
| III | | | | Δ_n | 0 | $-2d_n$ | 0 |
| IV | | | | | $2\Delta_n$ | 0 | $\sqrt{3}d_n$ |
| V | | | | | | $2\Delta_n$ | $-\sqrt{3}d_n$ |
| VI | | | | | | | $3\Delta_n$ |

$$W =$$

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | $1+3b$ | -1 | -3b | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | | $1+3b$ | 0 | -3b | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | | | $1+7b$ | -1 | -4b | 0 | 0 | 0 |
| 4 | | | | $1+7b$ | 0 | -4b | 0 | 0 |
| 5 | | | | | $1+7b$ | -1 | -3b | 0 |
| 6 | | | | | | $1+7b$ | 0 | -3b |
| 7 | | | | | | | $1+3b$ | -1 |
| 8 | | | | | | | | $1+3b$ |

$$Q = \frac{h}{8\pi T} \begin{bmatrix} d_e v_e & \sqrt{3} d_n v_n & 2d_n v_n & \sqrt{3} d_n v_n & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Abb. 7. Matrizen zur Berechnung des KK-Kohärenzeffekts für drei äquivalente Protonen mit $I=3/2$. Es wird jeweils nur die obere Dreieckshälfte der Matrizen gezeigt.

$$\begin{aligned}
S_{ij,kl} &= d_{ij} \cdot d_{kl} \cdot \mathcal{Q}_{ij,kl}, \\
\mathcal{Q}_{ij,kl} &= 2(C_{ki}^l - C_{kj}^l)/N \cdot C_{ii}, \\
&\quad - R_{m_l m_l' m_l m_l'} = W_n [2I(I+1) \\
&\quad \quad + \frac{1}{3}(m_l - m_l')^2 - 2m_l m_l'] + W_e, \\
R_{m_l m_l \pm q m_l \pm 1 m_l \pm q \pm 1} &= W_n \cdot f(I, \mp m_l) \cdot f(I, \mp (m_l + q)) \\
&\quad f(I, m_l) = [(I + m_l)(I - m_l + 1)]^{1/2}, \\
W_{(I, m_l \rightarrow I, m_l \pm 1)} &= W_n [I(I+1) - m_l(m_l \pm 1)], \\
d_{(I, m_l \rightarrow I, m_l \pm 1)} &= d_n [I(I+1) - m_l(m_l \pm 1)]^{1/2}, \\
d_n &= \frac{1}{2} \gamma_p B_{\text{NMR}}, \\
d_e &= \frac{1}{2} \gamma_e B_{\text{MW}}, \\
W_n &= \frac{1}{2} j^{\text{DD}}(0), \\
b &= W_n/W_e.
\end{aligned}$$

Darin bedeuten:

- N Zahl der Eigenzustände von \mathbf{H}_0 ;
 C_{ii} Adjunkte zu $(\mathbf{W})_{ii}$ ⁹;
 C_{ki}^l Adjunkte zu $(\mathbf{W}^l)_{ki}$ ⁹;

- q natürliche Zahl (1, 2, 3, ...). Sie kennzeichnet die (1, 2, 3, ...) Quantenübergänge;
 i, j, k, l Eigenzustände von \mathbf{H}_0 ;
 $j^{\text{DD}}(0)$ Spektrale Dichte der Kern-Elektron-Dipol-WW bei $\omega = 0$.

Der Vektor \mathbf{Q} enthält die Übergangsmomente d_{ij} aller direkt eingestrahlten Einquantenübergänge, multipliziert mit der jeweiligen Übergangsfrequenz ν_{ij} und einem konstanten Faktor q/N ($q = \hbar/kT$).

Die Matrix \mathbf{K} enthält nur die Übergangsmomente d_{ij} und die Frequenz-Differenzen der eingestrahlten Wechselfelder zu den nächsten Resonanzfrequenzen. Vorschriften zur Konstruktion von \mathbf{K} wurden von Freed angegeben³.

Mit den Definitionen der Zustände und Übergänge aus Abb. 4 b ergeben sich z. B. die in Abb. 7 dargestellten Matrizen zur Berechnung der ENDOR-Linie der drei äquivalenten Protonen mit $I = 3/2$.

- ¹ Siehe z. B.: K. Möbius u. K.-P. Dinse, *Chimia* **26**, 461 [1972].
² J. S. HYDE, *J. Chem. Phys.* **43**, 1806 [1965].
³ J. H. FREED, D. S. LENIART u. J. S. HYDE, *J. Chem. Phys.* **47**, 2762 [1967].
⁴ R. D. ALLENDOERFER u. A. H. MAKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1088 [1969].
⁵ K.-P. DINSE, R. BIEHL, K. MÖBIUS u. M. PLATO, *J. Magn. Res.* **6**, 444 [1972].
⁶ H. SEIDEL, *Z. Physik* **165**, 239 [1961].
⁷ H. KURRECK u. W. BROSER, *Chem. Ber.* **98**, 11 [1965].
⁸ R. STEINSTRÄSSER, *Chemiker-Zeit.* **95**, 661 [1971].
⁹ J. H. FREED, *J. Chem. Phys.* **43**, 2312 [1965].
¹⁰ J. H. FREED, *J. Phys. Chem.* **71**, 38 [1967].
¹¹ J. H. FREED, in: *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L. T. MUUS u. P. W. ATKINS, Eds., Plenum Press, New York 1972.

- ¹² A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford 1961.
¹³ R. BOSCAINO, I. CICCARELLO, C. CUSUMANO u. M. W. P. STRANDBERG, *Phys. Rev. B* **3**, 2675 [1971].
¹⁴ R. BRÄNDLE, G. J. KRÜGER u. W. MÜLLER-WARMUTH, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1 [1970].
¹⁵ P. L. NORDIO, G. RIGATTI u. U. SEGRE, *J. Chem. Phys.* **56**, 2117 [1972].
¹⁶ Da für $I=1/2$ kein KK-Kohärenzeffekt möglich ist, wurde in dieser Fall der sonst vernachlässigte Kern-Elektron-Zweiquantenübergang berücksichtigt.
¹⁷ L. C. SNYDER u. T. AMOS, *J. Chem. Phys.* **42**, 3670 [1965].
¹⁸ M. R. DAS, S. B. WEGNER u. J. H. FREED, *J. Chem. Phys.* **52**, 5404 [1970].