

3.3.2.3.	Systeme mit $S > 1/2$ und $I = 0$	59	8.1.1.	Vorbereitung und Lösungsmittel	119
3.3.3.	Apparatives und Anforderungen an die Probe	60	8.1.2.	Chemische Methoden zur Radikalerzeugung.	119
4.	Relaxationsprozesse und ESR-Spektrum	64	8.1.3.	Elektrochemische Erzeugung von Radikalen	120
4.1.	Elektronen-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1	65	8.1.4.	Darstellung von Radikalen durch Bestrahlung	121
4.2.	Inhomogene Linienverbreiterung	67	8.1.5.	Spezielle Methoden zur Erzeugung und zum Nachweis kurzlebiger Radikale	121
4.3.	Homogene Linienverbreiterung	67	8.1.5.1.	Das Durchflußsystem	122
4.4.	Weitere zur Linienverbreiterung führende Mechanismen	67	8.1.5.2.	Die „stopped-flow“-Methode	123
4.4.1.	Nichtideale Mittelung winkelabhängiger Teile des Spin-HAMILTON-Operators	68	8.2.	ESR-Untersuchungen in Lösungen — π -Radikale	123
4.4.2.	Chemische Mechanismen	69	8.2.1.	Einfache Hyperfeinstrukturen	124
5.	Anwendungen der ESR-Spektroskopie — Allgemeine Vorbemerkungen	71	8.2.2.	Komplizierte Hyperfeinstrukturen und zufällige Entartung	126
6.	Anwendungen in der Koordinationschemie — Übergangsmetallkomplexverbindungen	73	8.2.3.	Zuordnung der Kopplungskonstanten	129
6.1.	Energieniveaus der d -Elektronen im Kristallfeld.	73	8.2.4.	Theoretische Grundlagen der isotropen hfs in π -Radikalen	132
6.2.	Spin-Bahn-Wechselwirkung und Spin-HAMILTON-Operator	76	8.2.4.1.	Hfs -Wechselwirkungen mit α -Protonen	132
6.3.	Struktur, Symmetrie und chemische Bindung	79	8.2.4.2.	Hfs -Wechselwirkungen mit β - und γ -Protonen	136
6.3.1.	ESR-Einkristalluntersuchungen	79	8.2.4.3.	Hfs -Wechselwirkung mit dem „Zentralatom“	139
6.3.1.1.	Das Kristallfeld-Modell	79	8.2.5.	Intramolekulare, zeitabhängige Prozesse	141
6.3.1.2.	Grenzen des Kristallfeld-Modells — Liganden-Hyperfeinstruktur	86	8.3.	ESR-Untersuchungen an σ -Radikalen in Lösungen und polykristallinen Proben	143
6.3.1.3.	Das Molekülorbital(MO)-Modell	89	8.4.	Nachweis kurzlebiger Radikale in Lösungen durch Radikalfänger	144
6.3.2.	Untersuchungen an polykristallinen Proben.	95	8.5.	Spinmarkierung	149
6.3.3.	Untersuchungen an flüssigen Lösungen.	98	8.6.	ESR-Einkristalluntersuchungen an Radikalen.	150
6.3.4.	Instabile, nichtisolierbare Komplexspezies	99	8.6.1.	Einkristalluntersuchungen an π -Radikalen	151
6.4.	Chemische Gleichgewichte	100	8.6.1.1.	α -Protonen- hfs	151
6.4.1.	Ligandenaustauschreaktionen	100	8.6.1.2.	β -Protonen- hfs	152
6.4.2.	Adduktbildungsreaktionen	102	8.6.1.3.	^{13}C - und ^{14}N - hfs „Zentralatom“- hfs	153
6.5.	Untersuchungen zur Kinetik von Reaktionen an Übergangsmetall-Komplexverbindungen	104	8.6.1.4.	Der g -Tensor	154
6.6.	„Low-spin — high-spin“-Verhalten von $3d$ -Übergangsmetallionen	106	8.6.2.	Einkristalluntersuchungen an σ -Radikalen	155
6.7.	Besonderheiten der $4d$ -, $5d$ -Ionen; Lanthanide, Aktinide	108	8.7.	Organische Moleküle im Triplett-Zustand.	157
6.8.	Austauschgekoppelte Metall-Metall-Paare	109	8.7.1.	„Angeregte“ Triplett-Zustände	158
7.	ESR-Untersuchungen an Festkörpern	114	8.7.2.	Triplett-Excitonen	160
7.1.	ESR-Untersuchungen an amorphen Festkörpern und Festkörperoberflächen	114	8.7.3.	Systeme mit einem Triplett-Grundzustand	161
7.2.	Untersuchungen an Störstellen in einkristallinen Festkörpern	115	8.7.4.	Biradikale	163
7.2.1.	Ionen der Übergangselemente	115	8.8.	ESR-Untersuchungen an anorganischen Radikalen	165
7.2.2.	Farbzentren	116	8.8.1.	Solvatisierte und „isolierte“ Elektronen	165
7.2.3.	ESR-Untersuchungen an Halbleitern	117	8.8.2.	Einatomige Radikale	166
8.	ESR-Untersuchungen an Radikalen	118	8.8.3.	Zweiatomige Radikale	167
8.1.	Erzeugung von Radikalen	119	8.8.4.	Drei- und mehratomige Radikale	169
			9.	Quantitative Bestimmung paramagnetischer Spezies	170
			10.	Doppelresonanzmethoden — ENDOR-Spektroskopie.	171
			10.1.	Der ENDOR-Effekt	172
			10.2.	ENDOR-Spektren und deren Informationsgehalt	173
			11.	Literatur	178
			12.	Sachregister	185