

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

## Analyse von Kernresonanzspektren in Einkristallen niedriger Symmetrie. I

Von

H. HARTMANN, M. FLEISSNER und H. SILLESCU

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Tensoren der Kernquadrupolkopplung und der paramagnetischen Hyperfeinstruktur in Einkristallen beliebiger Symmetrie aus Kernresonanzmessungen in mittleren Magnetfeldern zu bestimmen gestattet. Mögliche Anwendungen des Verfahrens in der paramagnetischen Elektronenresonanz werden diskutiert.

A method is given, to determine the tensors of nuclear quadrupole coupling and paramagnetic hyperfine structure in single crystals of any symmetry from nuclear magnetic resonance measurements in intermediate fields. Possible applications in electron paramagnetic resonance are discussed.

On décrit une méthode pour calculer les tenseurs de couplage quadripolaire nucléaire et de la structure hyperfine paramagnétique dans les monocristaux de toute symétrie, étant mesurées les résonances nucléaires dans les champs moyens. On discute l'application éventuelle de cette méthode à la résonance paramagnétique électronique.

Bei unserer Untersuchung der magnetischen Kernresonanz in Einkristallen von *trans*-[Co en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl·HCl·xH<sub>2</sub>O und *trans*-[Cr en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl·HCl·xH<sub>2</sub>O haben wir eine Anpassungsmethode verwendet, um den Kernquadrupolkopplungstensor und den Hyperfeinstrukturtensor aus experimentellen Kernresonanzdaten zu bestimmen. Ähnliche Verfahren, bei denen gewisse Parameter des Hamiltonoperators so lange variiert werden, bis das berechnete mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt, sind in der Spektroskopie lange bekannt. In der magnetischen Kernresonanz sind uns nur Anwendungen zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen und Spin-Kopplungskonstanten in hochaufgelösten Flüssigkeitsspektren bekannt [2].

Nach einer allgemeinen Formulierung des Problems beschreiben wir in Teil I unserer Arbeit die Analyse der magnetischen Kernresonanz in Einkristallen mit Hilfe einer speziellen Anpassungsmethode. Dabei wird der Spin-Hamiltonoperator an eine gewisse Auswahl von Kernresonanzlinien angepaßt, die alle zur gleichen Frequenz, aber zu verschiedenen Magnetfeldern gehören (Methode der konstanten Frequenzen). In Teil II\* wenden wir diese Methode an, um den Kernquadrupolkopplungstensor in *trans*-[Cr en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl·HCl·xH<sub>2</sub>O und *trans*-[Co en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl·HCl·xH<sub>2</sub>O zu bestimmen. In einem späteren dritten Teil werden wir die zur Zeit noch nicht abgeschlossene Bestimmung des Hyperfeinstrukturensors in *trans*-[Cr en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl·HCl·xH<sub>2</sub>O veröffentlichen.

\* Siehe die nachfolgende Veröffentlichung [6].

### A. Allgemeine Betrachtungen

Wir betrachten den allgemeinen Spin-Hamiltonoperator mit linearen und quadratischen Gliedern in den Spinoperatoren:

$$\mathcal{H} = \sum_{jqq'} A_{qq'}^{(j)} H_q J_q^{(j)} + \sum_{jqq'} B_{qq'}^{(j)} J_q^{(j)} J_q^{(j)} + \sum_{\substack{j < k \\ qq'}} C_{qq'}^{(jk)} J_q^{(j)} J_q^{(k)}. \quad (1)$$

$J_q^{(j)}$  sind die Komponenten von  $N$  Kern- oder Elektronenspinoperatoren ( $j, k = 1, 2, \dots, N$ ).  $H_q$  sind die Komponenten eines statischen homogenen Magnetfeldes.  $A_{qq'}^{(j)}$ ,  $B_{qq'}^{(j)}$  und  $C_{qq'}^{(jk)}$  sind die Komponenten von Kopplungstensoren. Der Einfachheit halber bezeichnen wir diese Tensorkomponenten im folgenden mit  $c_\alpha$ . Die Übergangsfrequenzen  $\nu_\beta$  zwischen den Eigenwerten von  $\mathcal{H}$  sind Funktionen der Tensorkomponenten  $c_\alpha$  und der Komponenten  $H_q$  des Magnetfeldes.

Nur in einfachen Fällen, wenn in einer passend gewählten Darstellung die Matrix von  $\mathcal{H}$  diagonal oder wenigstens fast diagonal ist, gelingt es, die Funktionen  $\nu_\beta(c_\alpha, \vec{H})$  in geschlossener Form anzugeben oder mit Hilfe der Störungsrechnung Näherungsausdrücke für sie zu finden. In schwierigeren Fällen nimmt man [2] für die Tensorkomponenten  $c_\alpha$  geschätzte Näherungswerte  $c_\alpha^0$  an, setzt diese in Gl. (1) ein und berechnet die Frequenzen  $\nu_\beta(c_\alpha^0, \vec{H})$ , indem man die Matrix von  $\mathcal{H}$  diagonalisiert. Durch Variation der  $c_\alpha^0$  sind dann die  $\nu_\beta(c_\alpha^0, \vec{H})$  an gemessene Frequenzen  $\nu_\beta(\vec{H})$  so anzupassen, daß das durch (1) gegebene Frequenzspektrum mit dem gemessenen übereinstimmt. Das mathematische Verfahren für die Anpassung richtet sich nach dem interessierenden Spezialfall und den experimentellen Gegebenheiten.

Bei der Analyse unsrer Kernresonanzdaten haben wir zur Anpassung der berechneten an die gemessenen Frequenzen die Methode der kleinsten Quadrate verwandt. Dabei wird die Summe der Abweichungsquadrate

$$f(c_\alpha^0) = \sum_{\beta} [\nu_\beta(\vec{H}^\delta) - \nu_\beta(c_\alpha^0, \vec{H}^\delta)]^2 + \sum_{\beta'} [\nu_{\beta'}(\vec{H}^{\delta'}) - \nu_{\beta'}(c_\alpha^0, \vec{H}^{\delta'})]^2 + \dots \quad (2)$$

durch Variation der  $c_\alpha^0$  zu einem Minimum gemacht. Der Index  $\delta$  kennzeichnet das Magnetfeld, bei dem die Frequenz  $\nu_\beta(\vec{H}^\delta)$  gemessen wird.  $\sum_{\beta} \dots$  läuft über eine gewisse Zahl von ausgewählten Magnetfeldern, bei denen die Frequenz des Übergangs  $\beta$  gemessen wird. Entsprechend läuft  $\sum_{\beta'} \dots$  über eine andere Auswahl von Feldern, bei denen die Frequenz eines anderen Übergangs  $\beta'$  gemessen wird.

Zur Minimierung von  $f(c_\alpha^0)$  benutzen wir die Methode des „steilsten Abstieges“ (steepest descent) [7].

Dabei wird zunächst grad  $f$  im Punkte  $\{c_\alpha^{00}\}$  der Ausgangsparameter  $c_\alpha^{00}$  berechnet und die Minimalstelle  $\{c_\alpha^{01}\}$  von  $f$  auf einer Geraden durch  $\{c_\alpha^{00}\}$  in Gradientenrichtung aufgesucht. Darauf wird grad  $f$  in  $\{c_\alpha^{01}\}$  berechnet, wiederum auf einer Geraden in Richtung des neuen Gradienten die Minimalstelle  $\{c_\alpha^{02}\}$  aufgesucht und das Verfahren solange fortgesetzt, bis  $f$  nur noch durch die Meßgenauigkeit der Frequenzen gegeben ist. Die Minimalstellen wurden jeweils nur näherungsweise bestimmt, indem  $f$  in drei Punkten auf der Geraden in Gradientenrichtung berechnet und durch diese drei Funktionswerte eine Parabel gelegt wurde. Der Scheitel dieser Parabel wurde näherungsweise als Minimum von  $f$  auf der Geraden angesehen. Diese parabolische Annäherung wurde von MÜLLER [3] zum Aufsuchen von Nullstellen verwandt.

Bei der Auswahl der experimentellen Frequenzen  $\nu_\beta (\vec{H}^\beta)$ , die in (2) eingesetzt werden, ist folgendes zu beachten:

1. Die Zahl der Frequenzen soll so klein sein, daß sich das Minimum von  $f(c_\alpha^0)$  mit einem nicht zu großen Rechenaufwand numerisch bestimmen läßt.

2. Die Auswahl der Frequenzen soll so beschaffen sein, daß durch die Minimierung von  $f(c_\alpha^0)$  eine eindeutige Bestimmung all derjenigen  $c_\alpha$  möglich ist, die sich prinzipiell aus dem Frequenzspektrum entnehmen lassen.

3. Die Frequenzen sollen experimentell leicht zugänglich sein und ohne Rechnung schon möglichst viel über die Größen  $c_\alpha$  aussagen, damit gute Näherungswerte  $c_\alpha^0$  gefunden werden können.

In jedem Spezialfall muß geprüft werden, wie sich diese Forderungen am besten erfüllen lassen.

In (2) wird vorausgesetzt, daß die Zuordnung der gemessenen Frequenzen  $\gamma_\beta (\vec{H}^\beta)$  zu dem Termsystem des Hamiltonoperators bekannt ist. Die Frage der richtigen Zuordnung wird ebenso wie die Wahl der Ausgangsparameter  $c_\alpha^{00}$  in Teil II unserer Arbeit an einem Beispiel diskutiert.

## B. Tensorkopplung in der magnetischen Kernresonanz

### 1. Eigenwerte des Hamiltonoperators

In paramagnetischen Kristallen wird die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes  $\gamma \hbar \vec{I}$  und des elektrischen Quadrupolmomentes  $Q$  eines Atomkerns mit seiner Umgebung durch den Hamiltonoperator  $[H]$

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{H} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I} + \frac{e^2 q Q}{4 I (2 I - 1)} [3 I_z^2 - I (I + 1) + \eta (I_x^2 - I_y^2)] \quad (3)$$

beschrieben.  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  sind die Komponenten des Kernspins  $\vec{I}$  im Hauptachsensystem  $x$ ,  $y$ ,  $z$  des Feldgradiententensors (FGT), dessen Komponenten durch  $eq = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0}$  und  $\eta = \left[ \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{r=0} - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_{r=0} \right] / \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0}$  gegeben sind.  $V$  ist das elektrostatische Potential, das am Kern von der elektrischen Ladung in seiner Umgebung erzeugt wird.  $\vec{H}$  ist ein von außen angelegtes Magnetfeld.  $\mathcal{A}$  ist der magnetische Kopplungstensor mit den Elektronen in den paramagnetischen Ionen. (Demnach ist  $\mathcal{A} = -1$  die chemische Verschiebung gegen einen freien Kern.)

Im System  $x$ ,  $y$ ,  $z$  lautet die Kopplung  $\vec{H} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I}$  in Komponenten

$$\vec{H} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I} = \sum_j \sum_k H_j A_{jk} I_k \quad j, k = 1, 2, 3 \text{ (bzw. } x, y, z) \quad (4)$$

Da die Komponenten von  $\vec{H}$  zunächst nur in einem Laborsystem  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  bekannt sind, ist noch die Transformation

$$H_j = \sum_l T_{jl} H'_l \quad (5)$$

einzuführen, so daß sich

$$\vec{H} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I} = \sum_j \sum_k \sum_l T_{jl} A_{jk} H'_l \quad (6)$$

ergibt. Die Transformation  $T_{jl}$  ist durch die drei Eulerschen Winkel bestimmt, die die Lage der Hauptachsen des FGT im Kristall festlegen.

Führen wir die Operatoren  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$  ein, so erhalten wir aus (1) und (6) den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = DI_z + B(I_+ + I_-) - iC(I_+ - I_-) + FI_z^2 + G(I_+^2 + I_-^2) \quad (7)$$

mit\*

$$\begin{aligned} B &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar (H_x A_{xx} + H_y A_{xy} + H_z A_{xz}) \\ C &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar (H_x A_{xy} + H_y A_{yy} + H_z A_{yz}) \\ D &= -\gamma \hbar (H_x A_{xz} + H_y A_{yz} + H_z A_{zz}) \\ F &= \frac{1}{2} \hbar \nu_Q \\ G &= \frac{1}{12} \hbar \nu_Q \eta \end{aligned} \quad \text{mit } \nu_Q = \frac{3 e^2 q Q}{h 2 I (2I - 1)}.$$

Der Summand  $-\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} I(I+1)$  in (3) wurde weggelassen, da er die Kernresonanzfrequenzen nicht beeinflusst.

Wir bestimmten die Eigenwerte von  $\mathcal{H}$  für den Spezialfall des Kernspins  $I = \frac{3}{2}$ , indem wir die Wurzeln der Säkulargleichung 4. Grades

$$|\langle m | \mathcal{H} | m' \rangle - \delta_{mm'} \varepsilon| = 0 \quad (8)$$

berechneten. Die Entwicklung der Determinante ergibt dann das charakteristische Polynom

$$\begin{aligned} \varepsilon^4 - 2[F^2 + \frac{5}{4}D^2 + 5(B^2 + C^2) + 12G^2]\varepsilon^2 \\ + \{4F[2(B^2 + C^2) - D^2] - 48G(B^2 - C^2)\}\varepsilon + |\mathcal{H}| = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

wobei

$$\begin{aligned} |\mathcal{H}| = 144G^4 + (B^2 + C^2)[9(B^2 + C^2) + 2F^2 + \frac{9}{2}D^2 - 72G^2] \\ + (B^2 - C^2)48GF + 12G^2(2F^2 + \frac{3}{2}D^2) + (F^2 - \frac{3}{4}D^2)^2 - D^2F^2 \end{aligned}$$

die Determinante der Matrix darstellt.

Die Wurzeln der Gleichung 4. Grades (9) bestimmten wir bei unseren Rechnungen nach der Methode von BROWN [4], bei der intermediär eine kubische Gleichung auftritt, die nach dem Cardano-Verfahren gelöst wurde. Zunächst hatten wir die Matrix  $\langle m | H | m' \rangle$  nach dem Jacobi-Verfahren diagonalisiert; dieses Verfahren benötigte jedoch mehr als die 100fache Rechenzeit. Als Elektronenrechner stand uns eine Zuse Z23 zur Verfügung.

## 2. Bestimmung der Kopplungstensoren aus Kurven konstanter Frequenz

Für die Kernresonanzuntersuchungen\*\* wurde ein Goniometer konstruiert, das beliebige Orientierungen des Kristalls zum Magnetfeld gestattet. Fig. 1 gibt den wesentlichen Teil des Goniometers wieder. Alle Teile, die sich in der Nähe der Hochfrequenzspulen befinden, bestehen aus Plexiglas. Den Durchmesser des Plexiglasstabes  $S$  mußten wir auf 16 mm beschränken, da die Bohrung im Kernresonanzprobenkopf zur Aufnahme der Proben nur eine lichte Weite von 17 mm hat. Senkrecht zur Achsenrichtung des Stabes befindet sich in  $S$  eine Bohrung, die einen drehbaren Plexiglasring  $R$  aufnehmen kann, wie das aus Fig. 1 hervorgeht. Der Innendurchmesser von  $R$  beträgt 13 mm und bestimmt die Größe des Kristalls, der somit höchstens die Maße  $13 \times 13 \times 17$  mm haben darf.  $R$  kann durch einen Perlonfaden  $F$  um die Achse  $z'$  gedreht werden. Bei der Drehung von  $S$  beschreibt der Magnetfeldvektor  $\vec{H}$  Groß-

\* In unserem Rechenprogramm wird  $\mathcal{H}$  symmetrisch angenommen. Diese Annahme ist berechtigt, solange der  $g$ -Tensor isotrop ist.

\*\* Die Messungen wurden mit einem Breitlinienspektrometer (VF-16) der Firma Varian Associates, Palo Alto, U. S. A. durchgeführt.

kreise, bei der Drehung von  $R$  Kleinkreise in einem mit dem Kristall verbundenen Polarkoordinatensystem, in dem der Äquator durch den Ring festgelegt wird.

Der Polwinkel  $\vartheta$  wird wie üblich außerhalb des Probenkopfes auf einer mit  $S$  verbundenen Winkelskala mit Hilfe eines Nonius auf  $0,1^\circ$  genau abgelesen. Zur Bestimmung des Azimutwinkels  $\varphi$  ist auf dem Ring  $R$  eine Gradeinteilung von  $2$  zu  $2^\circ$  eingeritzt. Mittels eines auf  $S$  angebrachten Nonius kann  $\varphi$  auf  $0,2^\circ$  genau abgelesen werden. Die Ablesung des Winkels geschieht von unten durch die Bohrung des Probenkopfes über einen Spiegel und ein Ablesefernrohr. Dazu wird der Stab  $S$  über denselben Spiegel von unten beleuchtet.

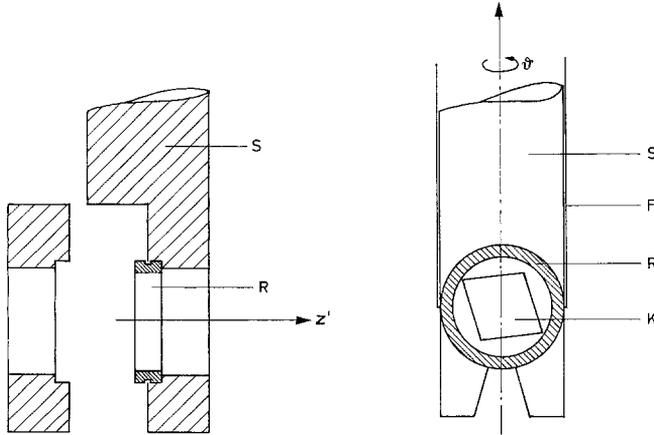


Fig 1.

Zur Bestimmung der Kurven konstanter Frequenz in einem Kristall gehen wir wie folgt vor:

Zunächst wird bei irgendeiner Orientierung  $\vartheta_0, \varphi_0$  des Magnetfeldes  $\vec{H}$  eine Kernresonanzlinie  $\nu(\vartheta_0, \varphi_0)$  aufgesucht. Daraufhin wird die Richtung von  $\vec{H}$  derart verändert, daß bei jeder neuen Orientierung  $\vartheta_k, \varphi_k$  die Gleichung

$$\nu(\vartheta_y, \varphi_k) = \nu(\vartheta_0, \varphi_0) = \text{const.} \quad (10)$$

erfüllt ist.  $\vec{H}$  beschreibt dabei auf der Kugel, die das Polarkoordinatensystem  $\vartheta, \varphi$  definiert, eine Kurve konstanter Frequenz.

An Stelle einer allgemeinen Diskussion der Kurven konstanter Frequenz wollen wir zwei Beispiele betrachten, deren Zahlenwerte im Hinblick auf unsere Messungen an *trans*-[Cr en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl · HCl · xH<sub>2</sub>O und *trans*-[Co en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] Cl · HCl · xH<sub>2</sub>O (Teil II) ausgewählt wurden.

Beispiel 1:

$$\text{Kernspin: } I = \frac{3}{2}$$

$$\text{Larmorfrequenz: } \nu_L = \gamma H/2\pi = 5,000 \text{ MHz}$$

$$\text{Hyperfeinstrukturtenor: } \mathcal{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Quadrupolkopplungskonstante: } e^2 qQ/h = 6,000 \text{ MHz}$$

$$\text{Asymmetrieparameter: } \eta = 0.$$

Die Kurven konstanter Frequenz sind in diesem Fall ( $\eta = 0$ ) Kleinkreise um die  $z$ -Achse des FGT. In Fig. 2 sind für die angegebenen Zahlenwerte die Kernresonanzfrequenzen der ( $\Delta m = \pm 1$ )-Übergänge in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel

$\Theta$  des Kleinkreises (Winkel der  $z$ -Achse des FGT mit der Magnetfeldrichtung) angegeben.  $m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$  sind die Quantenzahlen im Grenzfall verschwindender Quadrupolkopplung. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, gibt es für den Übergang ( $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) bei Frequenzen unterhalb 5 MHz jeweils zwei konzentrische Kleinkreise zu jeder Frequenz, die bei etwa 4,430 MHz zusammenfallen.

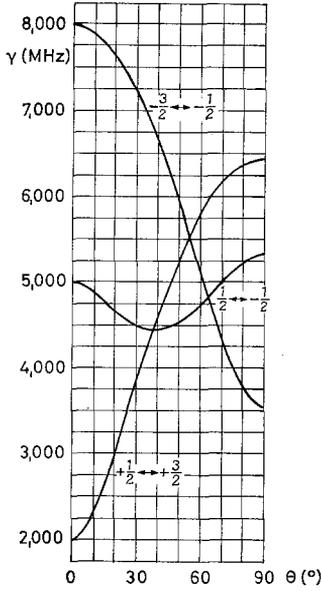


Fig. 2

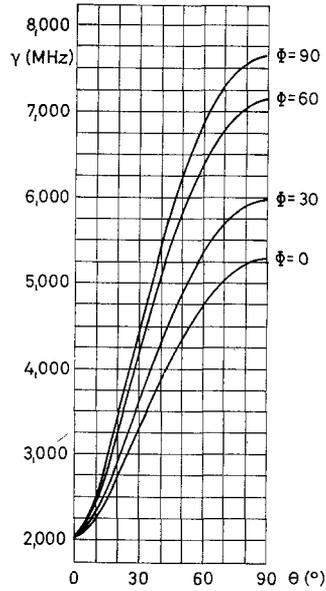


Fig. 3

Fig. 2. Resonanzfrequenzen der ( $\Delta m = \pm 1$ )-Übergänge in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel  $\Theta$  ( $\eta = 0$ )  
 Fig. 3. Resonanzfrequenzen des ( $+ 3/2 \leftrightarrow + 1/2$ )-Übergangs in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel  $\Theta$  für die Drehwinkel  $\Phi = 0, 30, 60, 90^\circ$  ( $\eta = 0,8$ )

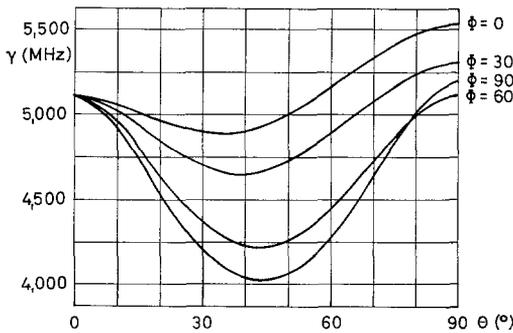


Fig. 4

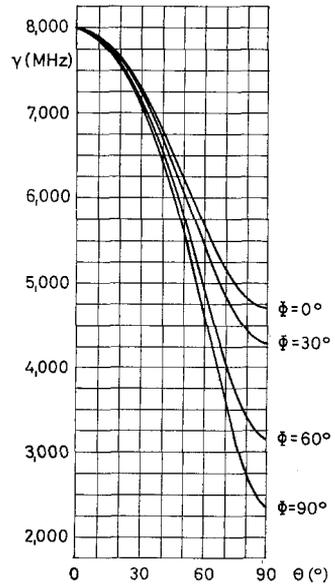


Fig. 5

Fig. 4. Resonanzfrequenzen des ( $- 1/2 \leftrightarrow + 1/2$ )-Übergangs in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel  $\Theta$  für die Drehwinkel  $\Phi = 0, 30, 60, 90^\circ$  ( $\eta = 0,8$ )

Fig. 5. Resonanzfrequenzen des ( $- 3/2 \leftrightarrow - 1/2$ )-Übergangs in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel  $\Theta$  für die Drehwinkel  $\Phi = 0, 30, 60, 90^\circ$  ( $\eta = 0,8$ )

Unterhalb dieser Frequenz ist der Übergang bei der gewählten Feldstärke ( $\gamma H/2\pi = 5$  MHz) nicht mehr zu beobachten.

Beispiel 2:

$\eta = 0,8$ ; übrige Zahlenwerte wie in Beispiel 1.

Bei nicht verschwindendem Asymmetrieparameter wird der Öffnungswinkel  $\Theta$  eine Funktion des Drehwinkels  $\Phi$  um die  $z$ -Achse des FGT. In den Fig. 3 — 5 sind

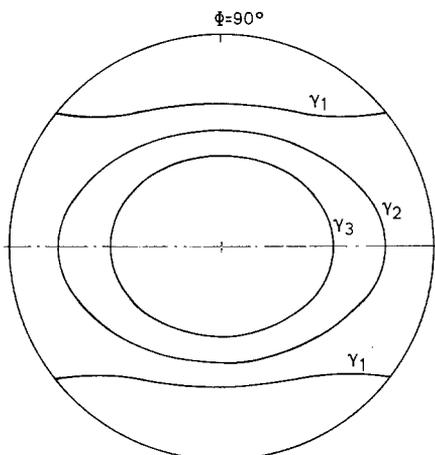


Fig. 6

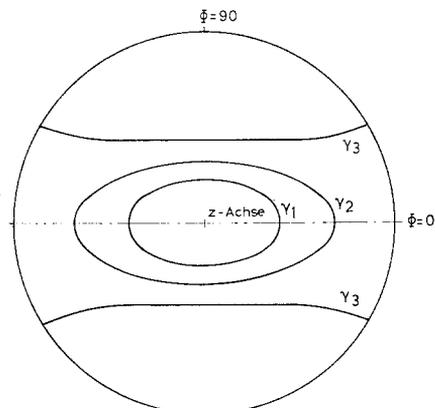


Fig. 7

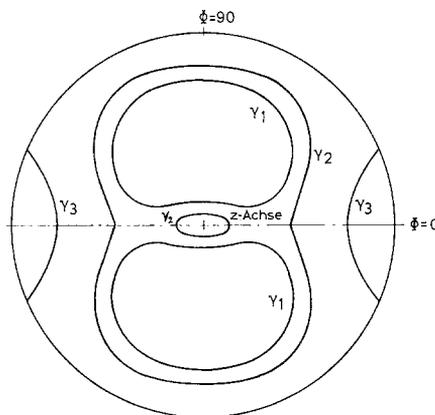


Fig. 8

Fig. 6. Kurven konstanter Frequenz des  $(-3/2 \leftrightarrow -1/2)$ -Übergangs für die Resonanzfrequenzen  $\nu_1 = 4,000$ ;  $\nu_2 = 5,000$ ;  $\nu_3 = 6,000$  MHz

Fig. 7. Kurven konstanter Frequenz des  $(+3/2 \leftrightarrow +1/2)$ -Übergangs für die Resonanzfrequenzen  $\nu_1 = 4,000$ ;  $\nu_2 = 5,000$ ;  $\nu_3 = 6,000$  MHz

Fig. 8. Kurven konstanter Frequenz des  $(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$ -Übergangs für die Resonanzfrequenzen  $\nu_1 = 4,800$ ;  $\nu_2 = 5,000$ ;  $\nu_3 = 5,400$  MHz

die Resonanzfrequenzen der ( $\Delta m = \pm 1$ )-Übergänge für einige Werte von  $\Phi$  in Abhängigkeit von  $\Theta$  aufgetragen. In den Fig. 6 — 8 sind die Kurven konstanter Frequenz für verschiedene Frequenzen in der stereographischen Projektion gezeichnet. Es ist zu beachten, daß sich auch die Kurven schließen, die auf den Rand der Projektion zulaufen. Da es sich um die Kopplung durch symmetrische Tensoren handelt, ist das Spektrum invariant gegen eine Umkehr der Magnetfeldrichtung, so daß sich auf der Rückseite der projizierten Kugel dasselbe Muster wie auf der Vorderseite befindet.

Im allgemeinen Fall wird man bei der magnetischen Kernresonanz in paramagnetischen Verbindungen meist davon ausgehen können, daß  $\mathcal{A}$  näherungsweise gleich der Einheitsmatrix ist. Aus diesem Grund charakterisieren die beiden Beispiele hinreichend die Kurven konstanter Frequenz, die bei der magnetischen Kernresonanz in paramagnetischen Verbindungen auftreten können.

Wir diskutieren die mögliche Anwendung unserer Methode in der paramagnetischen Elektronenresonanzspektroskopie an einem einfachen Beispiel. Der Spin-Hamiltonoperator für die Elektronenresonanz in *trans*-  $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (verdünnt mit dem isomorphen diamagnetischen Co-Komplex) hat die Form [5]

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot g \cdot \vec{S} + D [S_z^2 - S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad \text{mit } S = \frac{3}{2}. \quad (11)$$

Dieser Hamiltonoperator ist mit dem Operator (3) formal identisch. Daher kann das gleiche Minimierungsprogramm wie im Fall I =  $\frac{3}{2}$  der magnetischen Kernresonanz verwandt werden. Die Bestimmung der Kurven konstanter Frequenz ist experimentell leichter als bei der magnetischen Kernresonanz, da man meist mit drehbaren Magneten arbeitet und somit der Kristall selbst im Resonator nur um eine Achse drehbar sein muß.

MCGARVEY [5] hat die paramagnetische Elektronenresonanz in *trans*-  $[\text{Cren}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Er justierte unter der Annahme eines isotropen  $g$ -Tensors den Kristall an dem ( $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ )-Übergang des Resonanzspektrums so lange, bis die Richtung der Drehachse mit einer Hauptachse des Tensors der Spin-Spin-Wechselwirkung übereinstimmte. Auf diese Weise konnte er  $g$ ,  $D$  und  $E$  bestimmen und nachträglich bestätigen, daß  $g$  in guter Näherung isotrop ist. Bei der Untersuchung dieser Verbindung mit der Methode der Kurven konstanter Frequenz würde das Justieren des Kristalls mit Hilfe des Spektrums wegfallen und sich der Spin-Spin-Kopplungstensor und der  $g$ -Tensor sofort ergeben.

### Literatur

- [1] ABRAGAM, A.: The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford: Clarendon Press 1961.
- [2] CASTELLANO, S., and A. A. BOTHNER-BY: J. chem. Physics **41**, 3863 (1964).
- [3] FOX, L.: An introduction to numerical linear Algebra, Oxford: Clarendon Press 1964.
- [4] MCCORMICK, J. M., and M. G. SALVADORI: Numerical Methods in Fortran, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc. 1964.
- [5] MCGARVEY, B. R.: J. chem. Physics **41**, 3743 (1964).
- [6] HARTMANN, H., M. FLEISSNER, G. GANN, H. SILLESCU: Theoret. chim. Acta **3**, 355 (1965).
- [7] TODD, J.: Survey of numerical analysis, New York: McGraw-Hill 1962.

(Eingegangen am 27. Mai 1965)