

where  $\varphi_n(\xi) = N_n r^{n-1} e^{-\xi r}$ ,  $N_n$  being the normalization constant. Table 3, on the other hand, gives the values of these integrals as a function of their internuclear distance.

### Appendix

In a recent study<sup>1</sup> we reported a general formulation for the evaluation of two-center moment integrals, and presented therein a computer program for the coding of the said formulation. Unfortunately, however, for some unexplicable reason, the part that dealt with the coding of the one-center integrals, the right-hand side of the flow chart of Fig. 2, seems to be totally erroneous. Consequently, we would like herewith to present the correct version in Fig. 2 (see p. 1703).

Distance (Å)	$\gamma = 0$	$\gamma = 1$
1.2	0.4080	0.4628
1.3	0.3618	0.4446
1.4	0.3197	0.4231
1.5	0.2817	0.3994
1.6	0.2475	0.3743
1.7	0.2169	0.3486
1.8	0.1897	0.3228
1.9	0.1656	0.2975
2.0	0.1443	0.2729
2.1	0.1256	0.2493
2.2	0.1091	0.2269
2.3	0.0946	0.2058
2.4	0.0820	0.1861
2.5	0.0710	0.1678
2.6	0.0614	0.1509
2.7	0.0530	0.1355
2.8	0.0458	0.1213
2.9	0.0395	0.1084
3.0	0.0341	0.0967
3.1	0.0293	0.0861
3.2	0.0253	0.0765
3.6	0.0138	0.0472

<sup>12</sup> E. CLEMENTI, IBM J. Res. Develop. **9**, 2 [1965].

## Wie genau kann man heute in der EPR-Spektroskopie $g$ -Faktoren messen?

E. KLEIN und K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

H. WINTERHOFF

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/M.-Niederrad

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1704—1710 [1967]; eingegangen am 22. Juni 1967)

In the past few years theoretical aspects of the  $g$ -factors of aromatic hydrocarbon radicals have been developed. Since the  $g$ -factor variation of these radicals is only of the order of  $10^{-4}$  precise measurements of these quantities are clearly called for. Absolute  $g$ -factor measurements are performed according to the equation  $g = C \omega / \omega_p$ . A survey of the different determinations of the conversion factor  $C = 2 \gamma_p' m c / e$  is given and a value of  $C = 3.0419890 \times 10^{-3} \pm 0.5$  ppm is proposed for a well defined proton NMR probe. The most important effects are discussed which may shift the measured EPR and NMR frequencies  $\omega$  and  $\omega_p$ .

In der paramagnetischen Elektronenresonanz(EPR)-Spektroskopie der Übergangselemente wird bereits seit geraumer Zeit der  $g$ -Faktor der Elektronenhülle theoretisch und experimentell ausführlich untersucht<sup>1</sup>. Im Gegensatz zu den Ionen der Übergangsmetalle liegen bei den aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikalen die Variationen des  $g$ -Faktors nur in der Grö-

ßenordnung von  $10^{-4}$  (100 ppm). Zur Untersuchung von Gesetzmäßigkeiten ist also eine beträchtliche Meßgenauigkeit erforderlich. Da es nunmehr — zumindest im Prinzip — möglich geworden ist, die  $g$ -Faktoren selbst sehr komplizierter organischer Radikale theoretisch vorherzusagen<sup>2</sup>, sind auch vom experimentellen Standpunkt aus diese Größen inter-

<sup>1</sup> Literaturübersicht in: M. BERSOHN u. J. C. BAIRD, An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin, New York 1966.

<sup>2</sup> A. J. STONE, Proc. Roy. Soc. London A **271**, 424 [1963]; Mol. Phys. **6**, 509 [1963]; **7**, 311 [1964].



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.

essant geworden. Eine erste kritische Untersuchung der Fehlerquellen, die  $g$ -Faktormessungen einer Genauigkeit von 10 ppm verfälschen können, wurde von Blois et al.<sup>3</sup> im Jahre 1960 durchgeführt. Die Weiterentwicklung der experimentellen Techniken gestattet heute eine um eine Größenordnung gesteigerte Meßgenauigkeit. Bei Genauigkeitsforderungen von wenigen ppm wird jedoch eine ganze Reihe von zusätzlichen systematischen Fehlerquellen bedeutsam, die den Vergleich zwischen Ergebnissen verschiedener Autoren erschweren. Es ist das Ziel dieser Arbeit, die systematischen Einflüsse auf die *absoluten* Werte der  $g$ -Faktoren zu diskutieren, denn erst bei ihrer Berücksichtigung kann die heute erreichbare Genauigkeit voll ausgenutzt werden. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeit von Segal et al.<sup>4</sup> hingewiesen, in der einige dieser Einflüsse ebenfalls diskutiert werden.

### 1. Zur Definition des $g$ -Faktors

Der  $g$ -Faktor der Elektronenhülle ist ein Maß für das effektive magnetische Moment  $\mu_J$  der Elektronen. Bezeichnet man mit  $\mathbf{J}$  den Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle, so ist der  $g$ -Faktor durch

$$g = |\mu_J|/|\mathbf{J}| \quad (1)$$

definiert, wenn  $|\mu_J|$  in Einheiten des BOHRschen Magnetons  $\mu_B$  und  $|\mathbf{J}|$  in Einheiten von  $\hbar$  gemessen werden. Der so definierte  $g$ -Faktor wird bei genügend hohen Magnetfeldern feldabhängig, weil dann einzelne Elektronen entkoppelt werden. Bei freien Atomen werden solche Feldstärken im Labor leicht erreicht, nicht dagegen bei organischen Radikalen und Ionen der Übergangsmetalle. Felder von 3 kOe können aber ausreichen, den Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle von dem des einzelnen Kerns nahezu vollständig zu entkoppeln („Grenzfall des starken Feldes“). Da gerade bei den organischen Radikalen das Bedürfnis nach präzise gemessenen  $g$ -Faktoren besteht, wollen wir uns im folgenden auf  $\pi$ -Elektronenradikale von gelösten Kohlenwasserstoffen beschränken.

Für diese Moleküle lassen sich die für die EPR-Spektroskopie wesentlichen Wechselwirkungsenergien der  $2p_z$ -Elektronen in einem HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$

zusammenfassen, der die Form hat

$$\mathcal{H} = \mu_B H_0 (g_s \mathbf{S}_z + \mathbf{L}_z) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \sum_i a_i' \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten  $H_0$  das äußere, in  $z$ -Richtung angelegte Magnetfeld,  $g_s$  den  $g$ -Faktor des freien Elektrons,  $\lambda$  den Spin-Bahn-Kopplungsparameter,  $\mathbf{I}_i$  den Kernspin des  $i$ -ten Kerns im Molekül und  $a_i'$  die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante.

Der vollständige HAMILTON-Operator der  $2p_z$ -Elektronen läßt sich in der Form  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'$  schreiben.  $\mathcal{H}^0$  enthält neben kinetischen und potentiellen Energien alle elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen einschließlich der Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld. In aromatischen Kohlenwasserstoff-Molekülen wird — ebenso wie in mit Ionen der Eisengruppe dotierten Kristallen — die Feinstrukturaufspaltung durch das Potential  $V_1$  des Liganden bzw. Kristallfeldes bestimmt, d. h.  $e V_1 \gg \lambda$ . Nehmen wir an, daß  $V_1$  die Bahnentartung des Grundzustandes aufhebt [die  $(2S+1)$ -fache Spinentartung wird erst im Magnetfeld aufgehoben], so ist als Folge das Bahnmoment der  $\pi$ -Elektronen weitgehend unterdrückt, und der gemessene  $g$ -Faktor liegt sehr nahe bei  $g_s = 2,002319$  („orbital quenching“). Für diesen Fall lassen sich in (2) der Bahn-ZEEMAN-Term  $\mu_B H_0 \mathbf{L}_z$  und das Spin-Bahn-Kopplungsglied  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  zu einem Störoperator zusammenfassen. Die Störungsrechnung zeigt<sup>5</sup>, daß in zweiter Näherung das Zusammenspiel von Bahn-ZEEMAN- und Spin-Bahn-Kopplungsenergie für die restliche Abweichung  $\Delta g$  verantwortlich ist, die experimentell beobachtet wird, wenn man die EPR-Resonanzbedingung — wie üblich — durch das angelegte Magnetfeld  $H_0$  ausdrückt. Die der EPR-Spektroskopie gelöster  $\pi$ -Elektronenradikale angemessene Formulierung des HAMILTON-Operators (2) lautet also

$$\mathcal{H}' = g \mu_B H_0 \mathbf{S}_z + \sum_i a_i' \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}. \quad (3)$$

Hierin ist der  $g$ -Faktor durch

$$g = g_s + \Delta g \quad (4)$$

gegeben und bestimmt den Schwerpunkt des EPR-Spektrums, wo sich alle Hfs-Zusatzfelder kompensieren.  $\Delta g$  mißt somit direkt die Größe der Spin-Bahn-Kopplung. Für ein gelöstes Radikal bedeutet der  $g$ -Faktor den Mittelwert der Hauptwerte des  $g$ -Tensors.

<sup>3</sup> M. S. BLOIS JR., H. W. BROWN u. J. E. MALING in: M. S. BLOIS JR., Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1961.

<sup>4</sup> B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **43**, 4191 [1965].

<sup>5</sup> C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963.

Auch in der Molekülphysik ist also der  $g$ -Faktor eine charakteristische Größe des Systems und ist – wenigstens im Prinzip – quantenmechanisch berechenbar wie etwa die  $g_J$ -Faktoren freier Atome. Im Jahre 1964 hat STONE<sup>2</sup> eine Theorie des  $g$ -Faktors aromatischer Radikale angegeben, nach der sich die  $g$ -Faktoren aus HÜCKELschen Energiekoeffizienten der halbbesetzten  $\pi$ -Molekülbahn berechnen lassen. Aber gerade bei den Aromaten sind die Anforderungen an die Meßgenauigkeit besonders groß, da die Variation der  $g$ -Faktoren nur wenige  $10^{-4}$  beträgt. Aus diesem Grund kommen die bekannten Verfahren zur Relativmessung der  $g$ -Faktoren<sup>6</sup> für diesen Problemkreis nicht in Frage<sup>7</sup>, vielmehr ist man für Genauigkeitsanforderungen von wenigen ppm auf Absolutmessungen angewiesen.

Im Grenzfall des starken Feldes (bezüglich der Kopplung zwischen **I** und **S**) folgt aus den EPR-Auswahlregeln  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0$  die Lage der Hfs-Linien bis zu Gliedern zweiter Ordnung<sup>8</sup> zu:

$$H_0^{\text{res}} = \frac{\hbar \omega}{g \mu_B} - \sum_p x_p m_{I_p} - \sum_p \frac{a_p^2}{2 H_0} [I_p(I_p + 1) - m_{I_p}^2]. \quad (5)$$

Der Index  $p$  kennzeichnet die Gruppen aus jeweils  $n_p$  äquivalenten Kernen,  $m_s$  bzw.  $m_l$  sind die magnetischen Elektronen- bzw. Kernspinquantenzahlen,  $a$  ist die Hfs-Aufspaltungskonstante und  $\omega$  die Mikrowellenfrequenz. Im X-Band lassen sich die Zusatzlinien zweiter Ordnung von Aromaten im allgemeinen nicht auflösen, wodurch eine Verschiebung des gesamten Spektrums zu kleineren Feldern stattfindet. Für Protonen-Hfs wird Gl. (5) nämlich dann<sup>9</sup>

$$H_0^{\text{res}} = \frac{\hbar \omega}{g \mu_B} - \sum_p a_p m_{I_p} - \frac{1}{4 H_0} \cdot \sum_p n_p a_p^2. \quad (6)$$

Zur Absolutbestimmung des  $g$ -Faktors muß man also  $\omega$  und das Magnetfeld des Spektrumschwerpunkts messen, wobei dessen Wert um die Verschiebung durch Effekte zweiter Ordnung zu korrigieren ist<sup>10</sup>. Für die Magnetfeldmessung mit der erstrebten Genauigkeit kommt allein die Methode der magneti-

schen Kernresonanz (NMR) in Frage, durch die gemäß  $\omega_p = \gamma_p' H_0$  das Magnetfeld in die Protonenresonanzfrequenz  $\omega_p$  umgesetzt wird ( $\gamma_p'$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Protons bezogen auf die Meßlösung der Protonenresonanzsonde)<sup>11</sup>.

Damit ist der  $g$ -Faktor durch das Verhältnis aus Mikrowellen- und Protonenresonanzfrequenz bestimmt:

$$\begin{aligned} g &= (\gamma_p' \hbar / \mu_B) \cdot (\omega / \omega_p) \\ &= (2 \gamma_p' \cdot m c / e) \cdot (\omega / \omega_p) \\ &\equiv C \cdot (\omega / \omega_p). \end{aligned} \quad (7)$$

## 2. Bestimmung des $g$ -Faktors

Will man den  $g$ -Faktor absolut angeben, muß der Konversionsfaktor  $C$  mit einer Genauigkeit bekannt sein, die der des gemessenen Frequenzverhältnisses vergleichbar ist.

### 2.1. Konversionsfaktor $C$

Nach Gl. (7) erscheint es naheliegend,  $C$  aus den Konstanten  $\gamma_p'$ ,  $e$ ,  $m$  und  $c$  zu berechnen. Die modernste Zusammenstellung der Naturkonstanten-Messungen stammt von COHEN und DUMOND<sup>13</sup>. Dabei ist zu beachten, daß die angegebenen Werte aus einem überbestimmten Satz von Gleichungen zusammen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden, ihre Fehler sind daher nicht unabhängig. Für  $C$  bewirkt diese Korrelation, daß der statistische Fehler viel kleiner wird als die Ungenauigkeit, welche durch die Abrundung der einzelnen, jeweils nur bis zur letzten gültigen Stelle angegebenen Konstanten entsteht. Der Grund für diese Korrelation ist, daß es Messungen gibt, welche die Bestimmung von  $C$  auf Frequenzverhältnisse zurückführen und damit den Umweg über die absolute Messung magnetischer Feldstärken vermeiden. Es ist daher sinnvoll,  $C$  direkt diesen Messungen zu entnehmen.

<sup>6</sup> K. SCHEFFLER u. H. B. STEGMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 864 [1963].

<sup>7</sup> Der Grund liegt darin, daß man das Vergleichsradikal und das zu untersuchende Radikal in konzentrischen Probenröhrchen nahezu am gleichen Ort messen muß, will man die Schwierigkeiten bei Verwendung von auswechselbaren Proben bzw. von Doppelresonatoren umgehen. In den meisten Fällen überlagern sich dann aber die Spektren der beiden Radikale, so daß sich die Linienpositionen nur ungenau bestimmen lassen.

<sup>8</sup> W. A. ANDERSON, Phys. Rev. **102**, 151 [1956].

<sup>9</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20 a**, 1093 [1965].

<sup>10</sup> Bei aromatischen Radikalen beträgt diese Korrektur im Mittel  $-2$  ppm<sup>9</sup>.

<sup>11</sup> Protonenresonanz-Magnetfeldmesser, die eine Meßgenauigkeit von wenigen ppm ermöglichen, werden bereits kommerziell angeboten, in Deutschland z. B. von der Firma AEG<sup>12</sup>.

<sup>12</sup> H. WINTERHOFF, AEG-Mitt. **53**, 277 [1963].

<sup>13</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965]; vgl. dazu auch W. H. PARKER, B. N. TAYLOR u. D. N. LANGENBERG, Phys. Rev. Letters **18**, 287 [1967].

Aus dem Verhältnis der Kernresonanzfrequenz von Protonen  $\omega_p$  und der Zyklotronfrequenz freier Elektronen

$$\omega_c = (e/mc) \cdot H_0 \quad (8)$$

ergibt sich unmittelbar die Konstante  $C$  zu

$$C = 2 \omega_p / \omega_c, \quad (9)$$

wenn beide Resonanzen bei gleichem Magnetfeld beobachtet werden. Es liegen mehrere Messungen dieses Frequenzverhältnisses vor<sup>14-18</sup>; die letzte und zugleich genaueste durch KLEIN<sup>18</sup> liefert

$$C = 3,0419890 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \text{ ppm} \quad (10)$$

( $H_2O$ , 0,2-m.  $CuSO_4$ , unendl. Zylinder).

Die Angaben unter dem Zahlenwert kennzeichnen die verwendete NMR-Sonde. Dieser Wert ist mit den Ergebnissen der Messungen<sup>14-17</sup> verträglich und wegen seines kleinen Fehlers praktisch identisch mit dem gewogenen Mittel aller Resultate. Er liegt um 9 ppm tiefer als der häufig benutzte Konversionsfaktor von LIEBES und FRANKEN<sup>15</sup> (bezogen auf die gleiche NMR-Sonde).

Ein zweiter Weg zur Bestimmung von  $C$  führt über den Vergleich der NMR-Frequenz von Protonen mit der Spinresonanzfrequenz  $\omega$  von atomarem Wasserstoff (bzw. Deuterium) im Grundzustand (l. c.<sup>19-22</sup>). Aus  $\omega_p/\omega$  erhält man durch Anbringen einer relativistischen Korrektur<sup>19</sup> und nach Multiplikation mit  $\mu_e/\mu_B$  die Größe  $C$ . Das Verhältnis des magnetischen Moments des Elektrons  $\mu_e$  zum Böhrschen Magneton  $\mu_B$  ist durch quantenelektrodynamische Rechnungen<sup>23</sup> bzw. direkte Messung<sup>24</sup> bekannt.

Die Autoren<sup>19-21</sup> erreichen eine Genauigkeit der Größenordnung 1 ppm, jedoch sind ihre Ergebnisse mit einer zusätzlichen Unsicherheit von 1–2 ppm behaftet, da Mineralöle als protonenhaltige Substanz verwendet wurden (s. u.). Nach Angabe von COHEN und DUMOND<sup>13</sup> hat LAMBE<sup>22</sup>  $\omega_p$  an Wasser gemessen und eine Genauigkeit von  $\pm 0,05$  ppm für  $\omega_p/\omega$  erreicht; das von ihnen zitierte Ergebnis liefert nach

Umrechnung auf  $C$  einen Wert, der von (10) nur um  $-0,1$  ppm abweicht. LAMBES Arbeit ist jedoch unveröffentlicht geblieben, so daß Einzelheiten über die NMR-Sonde nicht bekannt sind.

Aus diesem Grunde, und da keine der Messungen ein von (10) signifikant verschiedenes Ergebnis liefert, schlagen wir (10) als Konversionsfaktor vor. Seine Genauigkeit von  $\pm 0,5$  ppm ist für praktische  $g$ -Faktor-Messungen als ausreichend anzusehen, da es beträchtliche Anforderungen an Aufbau und Durchführung des Experimentes stellt, wenn diese Genauigkeit ausgenutzt werden soll. Im folgenden werden die wichtigsten Punkte, die bei Präzisionsmessungen zu beachten sind, besprochen.

## 2.2. EPR-Resonanzfrequenz

Die Messung der Mikrowellen-Resonanzfrequenz  $\omega$  ist ebenso wie die der Protonen-Resonanzfrequenz  $\omega_p$  unproblematisch, sie ist allein eine Kostenfrage. Größte Genauigkeit verbunden mit hohem Meßkomfort bieten elektronische Zähler, die zur Messung von  $\omega$  mit Transferoszillatoren bzw. Teilergeräten ergänzt werden. Der Spektrumschwerpunkt, dessen  $\omega/\omega_p$ -Wert nach (6) den  $g$ -Faktor bestimmt, kann durch verschiedene Einflüsse verschoben werden (vgl. dazu auch<sup>4</sup>).

Die Genauigkeit, mit der sich der Nulldurchgang einer differenzierten Absorptionslinie messen läßt, hängt vom Signal-Rausch-Verhältnis  $S/R$  und von der Linienbreite ab. In hochaufgelösten EPR-Spektren haben die Einzelkomponenten im allgemeinen LORENTZ-Linienform, sind dagegen die Komponenten durch unaufgelöste Hyperfeinstruktur inhomogen verbreitert, so ist ihre Linienform vom GAUSS-Typ. Die relative Unsicherheit des Nulldurchgangs ist gegeben durch

$$\delta H_0/H_0 = \pm 0,56 (S/R)^{-1} \Delta H/H_0 \quad (11)$$

(LORENTZ-Linien),

$$\delta H_0/H_0 = \pm 0,61 (S/R)^{-1} \Delta H/H_0 \quad (12)$$

(GAUSS-Linien).

<sup>14</sup> J. H. GARDNER, Phys. Rev. **83**, 996 [1951].

<sup>15</sup> S. LIEBES u. P. FRANKEN, Phys. Rev. **116**, 633 [1959].

<sup>16</sup> W. A. HARDY, Thesis, Harvard University 1959, unveröffentlicht.

<sup>17</sup> J. H. SANDERS, K. F. TITTEL u. J. F. WARD, Proc. Roy. Soc. London A **272**, 103 [1963].

<sup>18</sup> E. KLEIN, Dissertation Freie Universität Berlin 1967 (Veröffentlichung in Vorbereitung).

<sup>19</sup> S. H. KOENIG, A. G. PRODELL u. P. KUSCH, Phys. Rev. **88**, 191 [1952].

<sup>20</sup> R. BERINGER u. M. A. HEALD, Phys. Rev. **95**, 1474 [1954].

<sup>21</sup> J. S. GEIGER, V. W. HUGHES u. H. E. RADFORD, Phys. Rev. **105**, 183 [1957].

<sup>22</sup> E. B. D. LAMBE, Thesis, Princeton University 1959, unveröffentlicht.

<sup>23</sup> Vgl. z. B. S. D. DRELL u. H. R. PAGELS, Phys. Rev. **140**, B 397 [1965].

<sup>24</sup> D. T. WILKINSON u. H. R. CRANE, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].

Hierin bedeutet  $\Delta H$  die volle Wendepunktsbreite. Man sieht, daß für  $\Delta H \leq 100$  mOe im X-Band ( $H_0 \approx 3300$  Oe)  $S/R \approx 20$  ausreicht, um diesen Fehler unterhalb von 1 ppm zu halten. Andererseits lassen sich aus schlecht aufgelösten Spektren, in denen die Linienbreiten mehrere Oerstedt betragen, die  $g$ -Faktoren noch sehr genau bestimmen, wenn es nur gelingt,  $S/R$  genügend groß zu machen.

Welche Einflüsse können nun den Nulldurchgang systematisch verschieben? Da ist einmal die bereits erwähnte Verschiebung zu tiefen Feldern durch Effekte zweiter Ordnung, die gemäß Gl. (6) korrigiert werden kann. Zum anderen bewirken Unsymmetrien der Linienform eine Verschiebung des Nulldurchgangs. Es sind hauptsächlich zwei Effekte, die zu unsymmetrischen Linien führen: 1. Dispersionssignale, die dem Absorptionssignal zugemischt sind. Bei den heute üblichen EPR-Spektrometern, in denen die Klystronfrequenz automatisch auf die Resonatorfrequenz geregelt wird, läßt sich der Dispersionsanteil durch geeigneten Abgleich der Mikrowellenbrücke zum Verswinden bringen. 2. Unabhängig vom Brückenabgleich sind dagegen Linienasymmetrien, die durch die Leitfähigkeit der EPR-Probe hervorgerufen werden. Auf Grund des Skineffekts sind äußere und innere Probenbereiche Mikrowellenfeldern ausgesetzt, die sich in Amplitude und Phase unterscheiden, so daß keine reine Absorption beobachtet werden kann<sup>25</sup>. Diese Linienasymmetrien treten bereits stark an Proben auf, die Elektrolyte oder konzentrierte Schwefelsäure enthalten. Sie lassen sich dadurch minimieren, daß man die Proben an Stellen des Resonators bringt, an denen die elektrische Komponente des Mikrowellenfeldes verschwindet. Aus diesem Grund eignen sich für leitende Proben besonders schmale Küvetten als Gefäße (Plattenabstand ca. 0,5 mm für  $H_{102}$ -Rechteckresonatoren<sup>25</sup>), die sich im Resonator gut justieren lassen.

Selbstverständlich kann man auch durch einen zu schnellen Feldvorschub Linienasymmetrien hervorrufen. Aber selbst bei symmetrischen Linien muß das Nachhinken der Schreiberanzeige hinter der Signalspannung berücksichtigt werden, wenn man die Linien nicht statisch einmißt. Die dadurch bedingte relative Feldverschiebung des Nullpunkts beträgt  $\delta H_0/H_0 = (RC/H_0) \cdot dH/dt$ , worin  $RC$  die Zeitkon-

stante hinter dem phasenempfindlichen Gleichrichter und  $dH/dt$  den Feldvorschub bedeuten. Dieser Fehler wird am besten dadurch eliminiert, daß man die Spektren mit fallendem und steigendem Feldvorschub gleicher Größe registriert und die Ergebnisse mittelt.

Endlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß es für die Vergleichbarkeit von  $g$ -Faktoren erforderlich ist, die Umgebung anzugeben, in der sich die Radikale befinden, da sowohl die Energie als auch die Verteilung der Elektronen vom Lösungsmittel und von anwesenden Gegenionen abhängen können<sup>26</sup>. Offenbar wird das  $\pi$ -Elektronensystem durch das von den teilweise ausgerichteten Lösungsmitteldipolen bzw. Gegenionen erzeugte elektrische Feld polarisiert. Ausgeprägte Abhängigkeiten von der speziellen Art der Wechselwirkung zwischen Radikal und Umgebung liegen bei Radikalen mit funktionellen Gruppen oder Heteroatomen vor. Besonders wenn Sauerstoff im Molekül enthalten ist, sind starke Wechselwirkungen zwischen den polaren Gruppen und polaren Lösungsmitteln bzw. Gegenionen zu erwarten. Bei Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, tritt zusätzlich zur Polarisation des  $\pi$ -Systems eine Veränderung der  $\sigma$ -Elektronenenergien ein. Da die nichtbindenden  $\sigma$ -Elektronen des Sauerstoffs stark zur Spin-Bahn-Kopplung beitragen, erklärt sich somit die große  $g$ -Faktorverschiebung von 360 ppm, die an Semichinon-Ionen beim Übergang von Wasser zum aprotischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd gemessen wurde<sup>27</sup>. Auch die Hfs-Aufspaltungskonstanten der Semichinon-Ionen unterscheiden sich sehr stark in diesen beiden Lösungsmitteln<sup>28</sup>.

Die Polarisation des  $\pi$ -Systems durch die Lösungsmittel läßt sich im Rahmen der Molekülbahn-Theorie durch Anpassung des COULOMB-Integrals des Sauerstoffs beschreiben<sup>29</sup>. Von den reinen Kohlenwasserstoff-Radikalen wurde bisher nur an den ungeradzahlig alternierenden neutralen Radikalen Triphenylmethyl und Perinaphthyl eine stärkere Lösungs-mittelabhängigkeit der  $g$ -Faktoren beobachtet. Die  $g$ -Faktoren der Radikationen der unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind dagegen praktisch unabhängig vom Lösungsmittel<sup>4</sup>. Wählt man also die Versuchsbedingungen so, daß die Ra-

<sup>25</sup> L. G. STOODLEY, J. Electron. Control. **14**, 531 [1963]; J. Sci. Instr. **43**, 672 [1966].

<sup>26</sup> Literaturübersicht über Umgebungseinflüsse in K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

<sup>27</sup> P. J. ZANDSTRA, J. Chem. Phys. **41**, 3655 [1964].

<sup>28</sup> E. W. STONE u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. **36**, 1944 [1962].

<sup>29</sup> J. GENDELL, J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1962].

dikationen stabil solvatisiert sind — benutzt man also Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante, oder mißt man bei tieferen Temperaturen —, läßt sich auch der Einfluß der Gegenionen im allgemeinen unter die Nachweisgrenze drücken.

### 2.3. NMR-Sonde

Die Sorgfalt bei der Bestimmung der EPR-Resonanzfrequenz ist nur dann sinnvoll, wenn gleichzeitig eine wohldefinierte und der experimentellen Anordnung angepaßte NMR-Sonde verwendet wird. Kommerzielle Sonden sind häufig nach anderen Gesichtspunkten (z. B. möglichst geringe Abmessungen) konstruiert und für Präzisionsmessungen meist weniger geeignet.

Der in (10) angegebene Konversionsfaktor bezieht sich auf eine 0,2-*m*. Lösung von  $\text{CuSO}_4$  in Wasser bei Zimmertemperatur und die Probenform des unendlich langen Zylinders (Achse senkrecht zur Feldrichtung). Andere Ausführungsformen der NMR-Sonde sind denkbar und üblich; nicht alle erfüllen jedoch die folgenden Forderungen, die für Präzisionsmessungen zu stellen sind.

Die protonenhaltige Substanz sollte eindeutig sein — Mineralöle können um einige ppm in ihren NMR-Frequenzen differieren — und nur äquivalente Protonen besitzen, damit sie nur eine, schmale, symmetrische Absorptionslinie liefert. Unaufgelöste Feinstruktur kann zu asymmetrischen Linien und dadurch zu einer Abhängigkeit der gemessenen Resonanzfrequenz von apparativen Parametern (z. B. Modulationsamplitude, HF-Feldstärke) führen.

Zur Anpassung der Linienbreite an die experimentellen Bedingungen (z. B. die Feldinhomogenität) kann die Relaxationszeit durch den Zusatz paramagnetischer Ionen herabgesetzt werden. Die gemessene Resonanzfrequenz hängt dann von der Konzentration der Lösung ab. Die häufig verwendeten Eisensalze sind schlecht geeignet, da die Konzentration ihrer wäßrigen Lösungen durch Ausflocken von Oxyhydraten zeitlich variiert. Bei der oben beschriebenen Sonde nimmt  $\omega_p$  und damit  $C$  mit wachsender Kupfersulfat-Konzentration  $k$  ab, die relative

Änderung beträgt<sup>18</sup>

$$\Delta C/C = (-4,8 \pm 0,1) \cdot k \text{ ppm mol}^{-1} \text{ l.} \quad (13)$$

Das Magnetfeld  $H_i$  im Innern einer Probe mit der Suszeptibilität  $\chi$  unterscheidet sich im allgemeinen vom äußeren Feld  $H_0$ ; es gilt

$$(H_i - H_0)/H_i = -N\chi. \quad (14)$$

Der Entmagnetisierungsfaktor  $N$  hängt von der Form der Probe ab und kann zwischen 0 und  $4\pi$  variieren<sup>30</sup>. Deshalb ist es notwendig, eine definierte Form zu verwenden; die Forderung homogenen Feldes in der Probe beschränkt die Auswahl auf Ellipsoide und deren Grenzfälle.

Präzisionsmessungen wurden häufig an kugelförmigen Proben durchgeführt, weil die damit gemessene NMR-Frequenz unabhängig von der Suszeptibilität (und somit der Konzentration des paramagnetischen Zusatzes) mit der des freien Moleküls übereinstimmen sollte. Voraussetzung dafür ist jedoch die regellose Anordnung benachbarter Moleküle. Die Assoziation über Wasserstoffbrücken führt für reines Wasser dicht oberhalb des Gefrierpunktes zu einer Abweichung von 5 ppm<sup>31</sup>. In ähnlicher Weise bewirkt die Bildung von Hydrathüllen um die paramagnetischen Ionen auch bei kugelförmiger Probe eine der Konzentration proportionale Verschiebung der NMR-Frequenz, sie beträgt z. B. für eine 1-*m*.  $\text{FeCl}_2$ -Lösung 15 ppm<sup>32, 33</sup>.

Da deshalb die Verwendung kugelförmiger Proben keine grundsätzlichen Vorteile bringt, wird man der konstruktiv wesentlich einfacher zu realisierenden Form des „unendlich“ langen Zylinders den Vorzug geben. Dabei sollte die Länge der Flüssigkeitssäule mindestens das Fünffache, für sehr präzise Messungen das Zehnfache ihres Durchmessers betragen; für ein Rotationsellipsoid mit diesem Achsenverhältnis betragen die Abweichungen der Entmagnetisierungsfaktoren von  $2\pi$  6% bzw. 2% (vgl. dazu auch<sup>32</sup>). Die wirksame Länge, über welche die Feldmessung mittelt, wird durch die Verteilung des HF-Feldes bestimmt. Die Enden der Flüssigkeitssäule sollten außerhalb dieses Bereiches liegen.

Die Überlegungen zur NMR-Probenform gelten selbstverständlich in gleicher Weise auch für die EPR-Probe.

<sup>30</sup> Für Wasser ist  $4\pi\chi = -9 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>31</sup> W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN u. J. A. POPE, J. Chem. Phys. **28**, 601 [1958].

<sup>32</sup> D. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

<sup>33</sup> Diese Effekte sind temperaturabhängig, der Temperaturkoeffizient von  $\omega_p$  liegt in der Größenordnung  $10^{-8} \text{ grd}^{-1}$  (siehe Anm. <sup>34</sup>).

<sup>34</sup> C. FRANCONI u. F. CONTI, in: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry (herausgeg. von D. PESCE), Academic Press, New York 1965, p. 349.

#### 2.4. Magnetfeldmessung am Ort der EPR-Probe

Präzisionsmessungen wird man im allgemeinen nach dem Substitutionsverfahren durchführen. Die zeitliche Drift des Magnetfeldes — oder der Feldvorschub bei nicht-statischer Messung — machen es notwendig, EPR und NMR mit einer Hilfssonde gleichzeitig, aber an verschiedenen Orten zu messen. In experimentell zu ermittelnden Abständen ist dann die EPR-Probe durch die NMR-Bezugssonde zu substituieren und die Felddifferenz, genauer der Unterschied in den NMR-Frequenzen von Hilfs- und Bezugssonde, zu bestimmen<sup>35</sup>. Ein Beispiel: an einem Elektromagneten mit 30 cm Polschuhdurchmesser betrug im Dauerbetrieb mit konstanter Feldstärke die Drift der Felddifferenz zwischen zwei 5 cm entfernten Punkten 0,1–0,3 ppm in der Stunde (bezogen auf die gesamte Feldstärke), wenn stärkere Schwankungen der Raumtemperatur und das Bewegen magnetischer Teile vermieden wurden<sup>18</sup>. Nach Abschalten des Magnetstroms und Wiedereinschalten mit ähnlichem Programm variierte die Felddifferenz um einige 10 ppm, bei unterschiedlichem Programm um über 100 ppm.

Der Idealfall, daß EPR und NMR das Magnetfeld über das gleiche Volumen in gleicher Weise mitteln, läßt sich auch bei homogenen Proben nur näherungsweise erfüllen, da hierin die räumliche Verteilung von Amplitude und Phase der Mikrowellen-, Kernresonanz- und Modulationsfelder eingeht. Es ist daher unbedingt erforderlich, die Feldhomogenität durch punktweise Messung der Feldverteilung zu prüfen und nötigenfalls durch Shimspulen zu verbessern. Wenn die Feldverteilung symmetrisch zu Achse und Mittelebene des Polspaltes ist, genügt es, etwa den radialen Verlauf durch den Mittelpunkt zu messen; die gesamte Verteilung läßt sich daraus berechnen<sup>36</sup>. Bei hohen Anforderungen an die Homogenität über ein größeres Volumen sind diese Voraussetzungen jedoch im allgemeinen nicht erfüllt. Es wird leicht übersehen, daß dann die Meßpunkte zur Homogenitätsprüfung das gesamte Volumen erfüllen müssen. An dem oben erwähnten Magneten wurden Feldverteilungen beobachtet, bei denen eine auf die drei Koordinatenachsen durch den Mittel-

punkt beschränkte Messung eine um den Faktor 20 zu kleine Feldvariation für das aufgespannte Volumen ergeben hätte.

Sämtliche verwendeten Materialien sind auf magnetische Reinheit zu prüfen, damit die erzielte Homogenität nicht wieder verlorengeht. Messing ist häufig ungeeignet; eine 4 mm-Messingschraube kann Feldstörungen von über 100 ppm verursachen. Aluminium hat den Vorzug, Eisen und Nickel in nicht-ferromagnetischer Form einzubauen.

Doch auch der Dia- bzw. Paramagnetismus reiner Materialien kann zu meßbaren Effekten führen. Dabei ist folgendes zu beachten: bei Konstanz der polarisierenden Feldstärke ist die relative Feldänderung in einem Punkt, der mit einer Hohlkugel der Suszeptibilität  $\chi$  ( $|\chi| \ll 1$ ) umgeben wird, nur von der Größenordnung  $\chi^2$ . Beim Einbringen von Materie in den Polspalt ist jedoch nicht die polarisierende Feldstärke, sondern näherungsweise ihr Linienintegral über den Polspalt konstant. Dadurch verursacht auch eine abschirmende Hohlkugel eine Feldänderung proportional zu  $\chi$ . Wird eine Aluminiumplatte, deren Dicke 1/10 der Spaltweite beträgt, parallel zu den Polflächen eingebracht, so steigt die Feldstärke um 2 ppm. Deshalb ist es wichtig, einmal bei der Substitution die NMR-Bezugssonde an die Stelle der EPR-Sonde in den Resonator zu bringen und zum anderen die Durchmesser der EPR- und NMR-Proben klein gegen die Breite des Luftspaltes zu halten.

Zur Beantwortung der im Titel dieser Arbeit gestellten Frage läßt sich zusammenfassend folgendes sagen: der Konversionsfaktor  $C$  ist für eine wohldefinierte NMR-Sonde auf  $\pm 0,5$  ppm bekannt; Mikrowellen- und NMR-Frequenzen lassen sich ohne Schwierigkeiten mit der gleichen Genauigkeit messen. Die  $g$ -Faktoren sind aber erst dann mit dieser Genauigkeit vergleichbar, wenn verschiedene systematische Effekte berücksichtigt und Einzelheiten des experimentellen Aufbaus mitgeteilt werden.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Für klärende Diskussionen danken wir Herrn Dr. R. TISCHER. E. K. und K. M. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten.

<sup>35</sup> Da sich bei diesem Verfahren die Eigenschaften der Hilfs- sonde herausheben, sind die in 2.3 genannten Forderungen lediglich an die Bezugssonde zu stellen.

<sup>36</sup> H. PRIMAS u. H. H. GÜNTARD, *Helv. Phys. Acta* **30**, 331 [1957].