

Zusammenfassung

Das ESR-Spektrum von Gd^{3+} im $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird durch einen Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + B_2^0 \mathbf{O}_2^0 + B_4^0 \mathbf{O}_4^0 + B_2^2 \mathbf{O}_2^2$$

mit $S = 7/2$ charakterisiert. Die von uns ermittelten Werte für die Konstanten betragen (für $T = 293^\circ \text{K}$)

$$\begin{aligned} g_x &= 1,988 \pm 0,004, \\ g_y &= 1,993 \pm 0,004, \\ g_z &= 1,999 \pm 0,004, \\ 3 \cdot B_2^0 &= - (0,0534 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}, \\ 120 \cdot B_4^0 &= - (0,0006 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1}, \\ B_2^2 &= + (0,0256 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit diesen Konstanten errechnen wir die Nullfeldaufspaltung: $0,257 \text{ cm}^{-1}$; $0,236 \text{ cm}^{-1}$ und $0,372 \text{ cm}^{-1}$, wobei der Abstand $0,372 \text{ cm}^{-1}$ oben liegt. (Die entsprechenden Werte aus ³ sind $0,255 \text{ cm}^{-1}$, $0,220 \text{ cm}^{-1}$ und $0,350 \text{ cm}^{-1}$.)

Die Autoren danken Herrn Prof. ELSCHNER für ausführliche Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit; Herrn Prof. KAHLE (Karlsruhe) für wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Manuskriptes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken sie für die Bereitstellung der Q-Band-Ausrüstung.

Eine einfache Methode zur Analyse spezieller überlagerter EPR-Spektren

ANTON BARTL

Institut für Metallphysik und Reinstmetalle der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft

(Z. Naturforsch. 23 a, 1975—1979 [1968]; eingegangen am 26. Juli 1968)

Es wird eine einfache Methode zur Zerlegung überlagerter EPR-Spektren beschrieben unter der Voraussetzung, daß der Anfangsteil einer Komponente unverfälscht vorliegt und deren analytische Form bestimmt werden kann. Mit Hilfe dieser Methode konnte das EPR-Spektrum von an Luft bestrahltem Polyvinylchlorid in zwei Einzelspektren zerlegt werden, die einem Kohlenstoffradikal und einem Peroxyradikal entsprechen.

1. Einleitung

Es ist bekannt, daß die Interpretation wenig aufgelöster oder überlagerter Elektronenresonanz(EPR)-Spektren sehr kompliziert ist. Auf einem der Hauptanwendungsgebiete der EPR, der Chemie, kann man aus den EPR-Spektren erst dann eine Vielzahl wertvoller Informationen über die Struktur von Radikalen und Ionen, über die Kinetik chemischer Prozesse bei Teilnahme dieser Teilchen und über den Charakter der Wechselwirkung im Inneren der Moleküle und zwischen den Molekülen in Festkörpern und Flüssigkeiten erhalten, wenn es möglich ist, folgende Spektrenparameter für jede beteiligte paramagnetische Teilchenart zu bestimmen:

- a) die Fläche unter der Absorptionskurve,
- b) die Linienbreite der einzelnen Linien,

- c) die Linienform,
- d) die Linienanzahl, Linienabstände und das Intensitätsverhältnis der Linien eines Spektrums (Hyperfeinstruktur).

Bei überlagerten Spektren ist die Bestimmung dieser Parameter mit Ausnahme der Summe der Radikalkonzentrationen sehr schwierig. Auf Grund der vielfältigen Möglichkeiten der Entstehung überlagerter oder verschmierter Spektren gelten die bisher veröffentlichten und bekannten Methoden zur Spektrenanalyse immer nur für eine spezielle Gruppe von EPR-Spektren.

Für die Bestimmung der Spektrenparameter aus Spektren mit unaufgelöster Hyperfeinstruktur unter der Voraussetzung symmetrischer Komponenten mit binomialer Intensitätsverteilung sowie gleicher Linienbreite und -abstände sind bereits recht gute Ver-



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.

fahren und Hilfsmittel entwickelt worden¹⁻⁶. Hierzu zählen die EPR-Spektren einer großen Zahl freier Radikale und Ionenradikale in Lösungen.

Ionen und Radikale in strukturierten Flüssigkeiten und in amorphen Polymeren können Spektren mit wenig oder aufgelöster Hyperfeinstruktur liefern, deren Komponenten unterschiedliche Linienbreiten besitzen.

Diese Fälle werden u. a. in ⁷ und ⁸ behandelt.

Für die Berechnung der Spektrenparameter für den sehr häufig bei Ionen und Radikalen in Kristallen, Polymeren und biologischen Objekten auftretenden Fall der Anisotropie des *g*-Faktors und Hyperfeinaufspaltung existieren ebenfalls zahlreiche Arbeiten, z. B. ⁸⁻¹³.

In dem vorliegenden Artikel wird eine einfache Methode der Spektrenanalyse angegeben, die zur Identifizierung zweier überlagerter Spektren beitragen soll. Diese Methode gestattet z. B. die Trennung der bei der Bestrahlung von Polyvinylchlorid (PVC) an Luft entstehenden Spektren der Kohlenstoff- und Peroxyradikale, die einander überlagert sind. Diese Methode der Spektrenanalyse ist auch auf zahlreiche andere überlagerte Spektrenarten anwendbar, wenn die dafür notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind.

2. Spektrenanalyse

Die Voraussetzungen für die Anwendung der nachfolgend beschriebenen Methode zur Analyse von überlagerten EPR-Spektren sind folgende:

1. Die erste Ableitung des Summenspektrums muß an einem Rand eine bis zum ersten Extremum unverfälschte symmetrische Komponente enthalten.

2. Aus dem unverfälschten Teil des Spektrums muß der analytische Ausdruck dieser Komponente

bestimmbar sein. Eine mögliche Änderung der Linienformfunktion an den Ausläufern dieser Komponente beeinflusst die Genauigkeit der Analyse nicht.

Enthält die erste Ableitung des Summenspektrums einen Teil einer unverfälschten Lorentz-Linie, die durch den analytischen Ausdruck^{14, 15}

$$f'_L(H) = -\frac{32}{9} J'_{0L} \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_{\max L}} \right) \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_{\max L}} \right)^2 \right]^{-2} \quad (1)$$

dargestellt werden kann, so läuft die Bestimmung der unbekannten Größen $\Delta H_{\max L}$ und H_0 aus zwei Punkten des unverfälschten Kurventeiles auf die zeitraubende Lösung zweier Gleichungen vierten Grades hinaus. Es ist deshalb zweckmäßig, das Koordinatensystem so festzulegen, daß mit

$$H = \hat{H} + \bar{H}, \quad (2)$$

$$f'_L(\hat{H}) = f'_L(\bar{H} = 0) \equiv J'_{0L} \quad (3)$$

gilt (Abb. 1). Die Größen \bar{H} beziehen sich auf das gewählte Koordinatensystem, dessen Ordinate das Summenspektrum in den unverfälschten Teil bekannter Linienformfunktion und in einen Teil, in dem sich die Spektren überlagern, aufteilt (Abb. 2). Außerdem wird festgelegt, daß zur Berechnung von $\Delta H_{\max L}$ immer ein bestimmter f'_L -Wert der unverfälschten Kurve benutzt wird. Mit $f'_L(\bar{H}_1) = \frac{1}{2} \cdot J'_{0L}$ erhält man aus (1) für $\Delta H_{\max L}$ folgende Bestimmungsgleichung:

$$\left(\frac{\bar{H}_1}{\Delta H_{\max L}} - \frac{1}{2} \right)^4 + \frac{3}{2} \left(\frac{\bar{H}_1}{\Delta H_{\max L}} - \frac{1}{2} \right)^2 + 4 \left(\frac{\bar{H}_1}{\Delta H_{\max L}} - \frac{1}{2} \right) + \frac{9}{16} = 0. \quad (4)$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert neben zwei konjugiert komplexen Wurzeln die Ausdrücke

¹ J. S. LEBEDEV, D. M. ČERNIKOVA u. N. N. TICHOMIROVA, Spektrenatlas der paramagnetischen Elektronenresonanz, Moskau 1962.

² J. S. LEBEDEV u. N. N. TICHOMIROVA, Spektrenatlas der paramagnetischen Elektronenresonanz, II. Teil, Moskau 1964.

³ B. L. BARTON u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **41**, 695 [1964].

⁴ J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **41**, 699 [1964].

⁵ P. KOTTIS u. R. LEFEBVRE, J. Chem. Phys. **39**, 393 [1963].

⁶ J. W. H. SCHREURS u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **34**, 756 [1961].

⁷ J. G. POWLES u. M. H. MOSLEY, Proc. Phys. Soc. London **77**, 729 [1959].

⁸ J. D. CVETKOV, J. N. MOLIN u. V. V. VOEVODSKIJ, Visokomolek. soed. **1**, 1805 [1959].

⁹ J. W. H. SCHREURS, G. E. BLOMGREN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **32**, 1861 [1960].

¹⁰ J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 326 [1963].

¹¹ A. A. ČIRKOV u. A. K. KOKIN, Z. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 1381 [1960].

¹² W. GORDY u. H. SCHIELDS, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **46**, 1124 [1961].

¹³ D. LIBBY u. M. G. ORMEROD, J. Phys. Chem. Solids **18**, 316 [1961].

¹⁴ C. P. POOLE JR., Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Interscience Publishers 1967.

¹⁵ L. A. BLJUMENFELD, W. W. WOJEWODSKI u. A. G. SEMJONOW, Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1966.

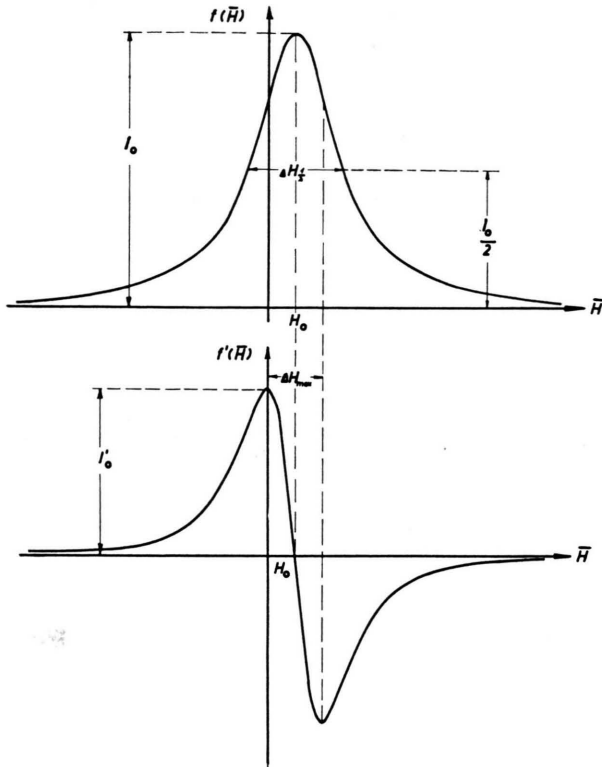


Abb. 1. Erklärung der bei der Rechnung verwendeten Größen.

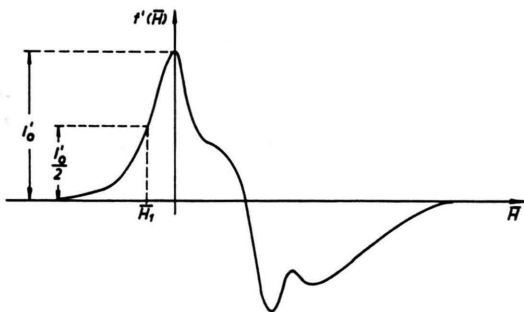


Abb. 2. Summenspektrum.

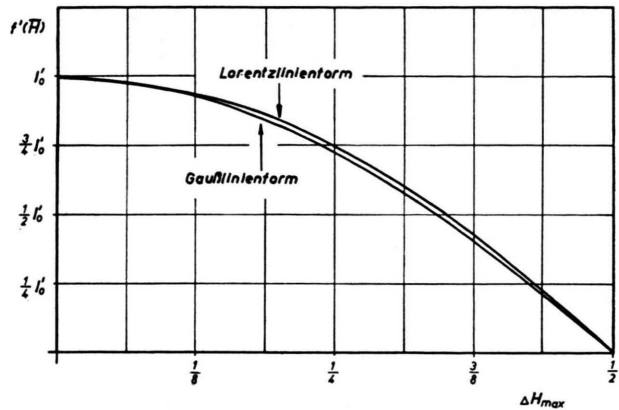
$$\Delta H_{\max L} = 2,86 \bar{H}_1 \quad (5)$$

und $\Delta H_{\max L} = -1,43 \bar{H}_1 \quad (6)$

Wegen $\Delta H_{\max L} > 0$ und $\bar{H}_1 < 0$ ergibt (6) den gesuchten Wert für $\Delta H_{\max L}$.

Mit dieser Größe und unter Zuhilfenahme des Diagrammes auf Abb. 3 ist es nun einfach, die vorher nur teilweise bekannte erste Ableitung einer Komponente auch im Überlagerungsbereich des Spektrums vollständig zu zeichnen. Durch graphische Subtraktion dieser Komponente vom Summen-

spektrum erhält man die wahre Linienform der zweiten Komponente, aus der dann deren Spektrumparame-ter ohne weiteres bestimmt werden können.

Abb. 3. Diagramm zur Bestimmung des Verlaufes der ersten Ableitung der Gauß- und Lorentz-Resonanzfunktion im Bereich $0 \leq \bar{H} \leq \frac{1}{2} \Delta H_{\max}$.

Besitzt dagegen der unverfälschte Teil einer Komponente des Summenspektrums Gauß-Linienform

$$f'_G(H) = -2 \sqrt{e} J'_{0G} \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_{\max G}} \right) \exp \left\{ -2 \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_{\max G}} \right)^2 \right\}, \quad (7)$$

so erhält man unter analogen Voraussetzungen wie oben für $\Delta H_{\max G}$ die Bestimmungsgleichung

$$\left(\frac{\sqrt{2} \bar{H}_1}{\Delta H_{\max G}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \exp \left\{ - \left(\frac{\sqrt{2} \bar{H}_1}{\Delta H_{\max G}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2\sqrt{2}e} = 0. \quad (8)$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt

$$\Delta H_{\max G} = -2,17 \bar{H}_1 \quad (9)$$

für die gesuchte Linienbreite der ersten Ableitung der Gauß-Linie.

3. Analyse des EPR-Spektrums von an Luft bestrahltem Polyvinylchlorid (PVC)

3.1. Experimentelles

Gereinigtes PVC-Suspensionspolymerisat wurde an Luft und bei Zimmertemperatur in einer Co-60-Gammastrahlenquelle mit einer Dosis von $1,4 \cdot 10^7$ rad bei einer Dosisleistung von $3 \cdot 10^5$ R/h bestrahlt. Die Spektren wurden mit einem EPR-Spektrometer vom Typ ERS-X von den Akademiewerkstätten für Forschungsbedarf, Berlin-Adlershof, aufgenommen.

Das Gerät ist als Überlagerungsspektrometer für 3,2 cm aufgebaut und arbeitet mit 70-Hz-Niederfrequenzmodulation. Die Messungen wurden in einem rechteckigen H_{102} -Resonator ausgeführt. Abb. 4 zeigt ein unter diesen Bedingungen erhaltenes EPR-Spektrum des bestrahlten PVC-Pulvers.

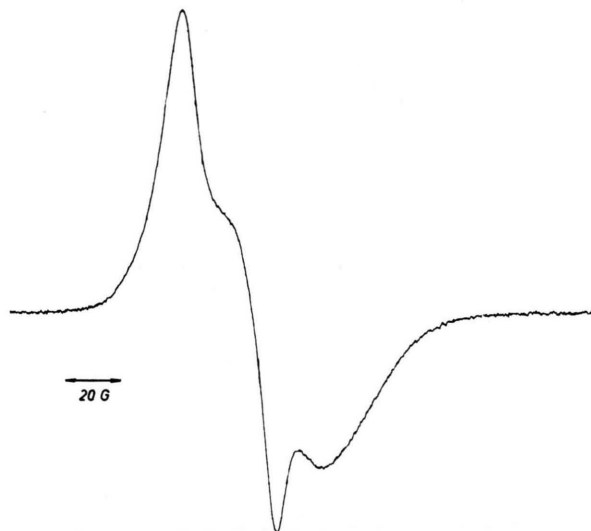


Abb. 4. EPR-Spektrum von bestrahltem PVC-Pulver. Dosis: $1,4 \cdot 10^7$ rad, Dosisleistung $3 \cdot 10^5$ R/h. Modulationsamplitude 3 G, Feldsweep 20 G/min, Papiervorschub 1200 mm/h, Zeitkonstante 1 s, Mikrowellenleistung ≈ 2 mW.

3.2. Spektrenzerlegung

Unter der Voraussetzung, daß der linke Teil des Summenspektrums ein Stück einer unverfälschten Komponente darstellt, wird die Zerlegung in der

beschriebenen Weise vorgenommen. Die Nullstelle der ersten Ableitung der unverfälschten Komponente liegt bei Voraussetzung einer Gauß-Linienform nach Gl. (9) bei $1/2 \Delta H_{\max G} = 10,9$ und bei Voraussetzung einer Lorentz-Linienform nach Gl. (6) bei $1/2 \Delta H_{\max L} = 7,1$. Durch Eichung des Magnetfeldmaßstabes können die in willkürlichen Einheiten angegebenen \bar{H} - und ΔH_{\max} -Werte leicht in die entsprechenden Feldstärkegrößen umgerechnet werden.

Die mit Hilfe dieser Werte für beide Linienformen ausgeführte lineare Anamorphose¹⁶ zeigt (Abb. 5), daß die betrachtete Komponente im wesentlichen Lorentz-Linienform besitzt, während ihre Ausläufer etwa ab \bar{H}_2 , das durch die Beziehung $f'(\bar{H}_2) = 0,23 J'_{0L}$ bestimmt wird, Gauß-Linienform aufweisen. Mit $\Delta H_{\max L} = 7,1$ und einigen zusätzlichen Punkten, die dem Diagramm Abb. 3 entnommen werden, läßt sich nun eine Komponente vollständig zeichnen, wobei man wegen der Mischung der Linienformen die zweite Hälfte der Komponente zweckmäßigerweise symmetrisch zur ersten darstellt. Durch Subtraktion dieser Komponente vom Summenspektrum erhält man die zweite Komponente, die das typische Spektrum eines Peroxyradikals polymerer Substanzen zeigt (Abb. 6).

Als Ergebnis der Analyse des EPR-Spektrums von an Luft bestrahltem PVC-Pulver mit der eingangs beschriebenen Methode konnte festgestellt werden, daß dieses Spektrum von zwei verschiedenen Radikalarten erzeugt wird. Die symmetrische Komponente entspricht einem Kohlenstoffradikal

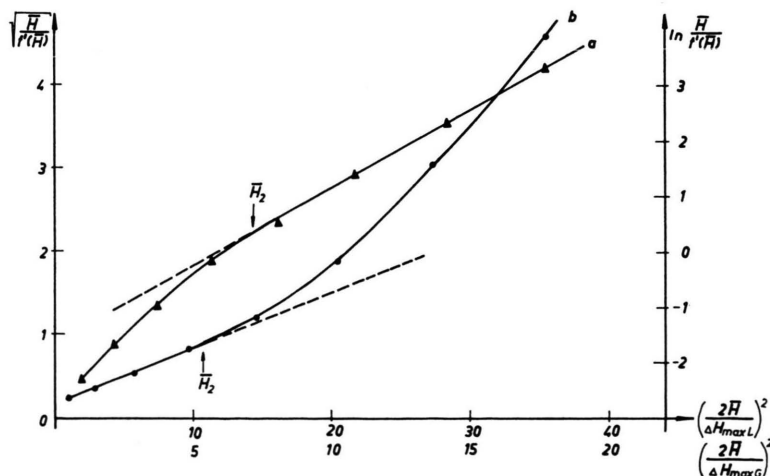


Abb. 5. Lineare Anamorphose des unverfälschten Teiles des PVC-Spektrums. a: für Gauß-Linienform, b: für Lorentz-Linienform.

¹⁶ N. N. TICHOMIROVA u. V. V. VOEVODSKIJ, Opt. Spektroskop. 7, 829 [1959].

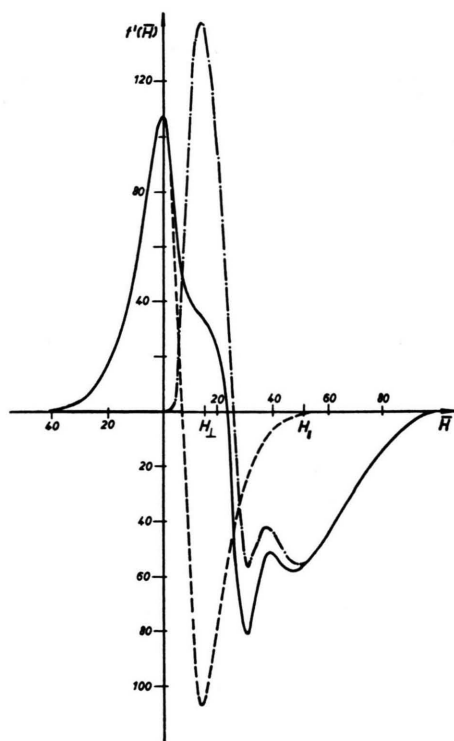
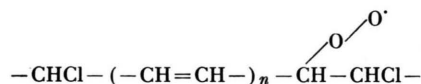


Abb. 6. Zerlegung des Summenspektrums — in das Spektrum der Kohlenstoffradikale - - - - - und der Peroxyradikale - · - · - ·.

der Art $-\text{CHCl}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}-$, wobei n die Werte 1 bis 10 annehmen kann¹⁷.

Die zweite Komponente des Spektrums rührt von willkürlich orientierten Kettenmolekülen mit paramagnetischen Zentren her, deren Achsen mit den Kettenachsen einen bestimmten Winkel bilden. Da-

mit besitzen die Kettenmoleküle eine Vorzugsrichtung bezüglich des äußeren Magnetfeldes, und es entsteht eine Abhängigkeit der Form des Spektrums von der Orientierung der Probe im Magnetfeld. Derartige Moleküle werden von Polymerketten repräsentiert, die eine Peroxyradikalstelle der Form



besitzen. Das asymmetrische EPR-Spektrum eines solchen Radikals wird u. a. durch die Größen H_{\parallel} und H_{\perp} charakterisiert. H_{\parallel} entspricht der Lage der Absorptionslinie bei paralleler Orientierung der $\text{R}-\text{O}-\text{O}'$ -Achsen der Polymerketten bezüglich des H -Feldes, während H_{\perp} der Lage der Absorptionslinie bei senkrechter Orientierung der $\text{R}-\text{O}-\text{O}'$ -Achsen zum äußeren Magnetfeld zugeschrieben wird.

Für das Peroxyradikal des PVC ergibt sich

$$H_{\parallel} - H_{\perp} \approx 37 \text{ G.}$$

Der Abstand des Zentrums H_0 des Kohlenstoffradikalspektrum von H_{\perp} beträgt etwa 6 G.

Besteht das Summenspektrum aus drei und mehr überlagerten Einzelspektren, wobei jedes Summenspektrum niedrigerer Ordnung wieder den eingangs angegebenen Bedingungen entspricht, so ist auch in diesem Fall die Trennung der einzelnen Linien durch eine wiederholte Anwendung der beschriebenen Methode möglich.

Herrn Dr. M. BALARIN und Herrn Dr. K. POSSELT möchte ich meinen Dank für die kritische Durchsicht des Manuskriptes aussprechen.

¹⁷ S. OHNISHI, Y. NAKAJIMA u. I. NITTA, J. Appl. Polymer Sci. 6, 629 [1962].