

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Zur Hyperfeinstruktur in Molekülen mit mehreren äquivalenten Kernen
Autor: Weber, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739604>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Hyperfeinstruktur in Molekülen mit mehreren äquivalenten Kernen

G. WEBER

Theoretisch-Physikalisches Institut, Jena

R. NEUBERT

Physikalisches Institut, Jena

Bei der Untersuchung der Hyperfeinstruktur (Hfs.) des EPR-Signales aromatischer, freier Radikale im Bereich der *m*-Wellen erhält man kompliziertere Spektren als im *cm*-Wellen-Gebiet. Im Zusammenhang mit *m*-Wellen-Messungen am Parabenzosemichinon-Ion [1] haben wir die Hfs.-Spektren, die durch äquivalente Kerne hervorgerufen werden, theoretisch näher untersucht.

Die Systeme mit äquivalenten Kernen verhalten sich ganz ähnlich wie die Mehrelektronen-Systeme (z. B. He-Atom): Die Energieniveaus zerfallen in mehrere Gruppen, die zu den verschiedenen Werten des resultierenden Kernspin *I* gehören, und Terme mit verschiedenen *I* kombinieren nicht miteinander (Auswahlregel $\Delta I = 0$). Für $S = \frac{1}{2}$ erhält man die Energieniveaus für beliebige Stärke des Magnetfeldes aus der Breit-Rabi-Formel. Der Übergang vom Fall des starken Magnetfeldes zum schwachen Feld vollzieht sich folgendermassen: Mit schwächer werdendem Magnetfeld (niedrigere Frequenzen) beobachtet man eine Aufspaltung der $2NI_k + 1$ Hfs.-Komponenten als Effekt 2. Ordnung. Bei gegebener Übergangsfrequenz ν erhält man Resonanz bei der Feldstärke [2]:

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} - Am_I - \frac{g\beta}{h\nu} \frac{A^2}{2} \left\{ I(I+1) - m_I^2 \right\} \quad \left(S = \frac{1}{2} \right)$$

Es bedeuten:

N: Zahl der äquivalenten Kerne.

I_k: Kernspin eines einzelnen Kernels.

I: Totaler Kernspin.

A: Hfs.-Kopplungskonstante in Oe.

Zu gegebenem m_I kann dabei I die Werte $|m_I|$, $|m_I|+1$, ..., NI_k annehmen, so dass eine zu m_I gehörende Hfs.-Linie in $NI_k+1 - |m_I|$ Komponenten aufspaltet.

Bei 2 äquivalenten Protonen erhält man z. B. im starken Feld 3 Linien mit den Intensitäten [1, 2, 1], im schwächeren Feld dagegen 4 gleich starke Linien. Im allgemeinen richten sich die Intensitäten nach den statistischen Gewichten $D_w(N, I_k, I)$ der Niveaus mit verschiedenem I .

Diese Gewichte erhält man am einfachsten aus einem verallgemeinerten Verzweigungsschema [3]. Für Kerne mit $I_k = \frac{1}{2}$ gilt:

$$D_w(N, \frac{1}{2}, I) = \left(\frac{N}{2} - I - 1 \right) \frac{\frac{N}{2} - I}{2I + 1}$$

Sind die für die Hfs. verantwortlichen Kerne nicht mehr alle äquivalent, dann ist die Auswertung der Spektren schwieriger, aber wenn nur 2 verschiedene Gruppen von Kernen vorhanden sind, dann lassen sich die Nullfeld-Niveaus in übersichtlicher Weise berechnen. Aus Messungen im schwachen Feld kann man dann die relativen Vorzeichen der Hfs.-Kopplungskonstanten bestimmen und dadurch die eventuelle Existenz negativer Spindichten nachprüfen.

1. R. NEUBERT, Tagung "Hochfrequenzspektroskopie", Leipzig 1960, Tagungsband: Akademie-Verlag Berlin 1961, S. 179.
2. S. z. B.: MULLER, K. A., *ibid.*, S. 138.
3. S. z. B.: CORSON, Perturbation Methods in the Quantum Mechanics of n -Electron Systems, London 1951, S. 189.