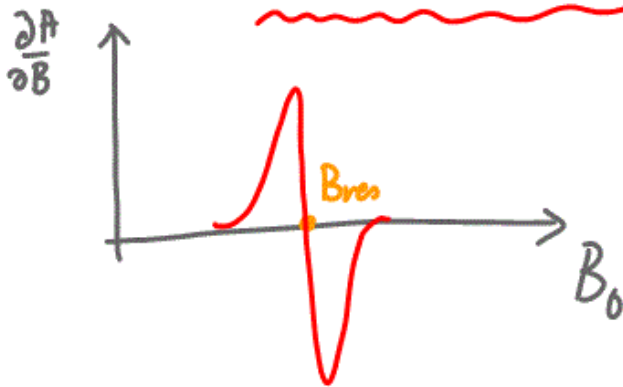


Basics of CW-EPR in Liquids



ν_{MW} fest

$$h \cdot \nu_{MW} = g \cdot \beta_e \cdot B_{res}$$

\downarrow Exp \downarrow Exp

$$\beta_e = \text{Bohr Magneton} = \frac{h e}{2 m_e} = 9.2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

→ Bestimmung von g -Faktor des Moleküls

Abweichung vom g -Faktor des freien e^- ($g = 2.0023$)
kommt durch Spin-Bahn WW

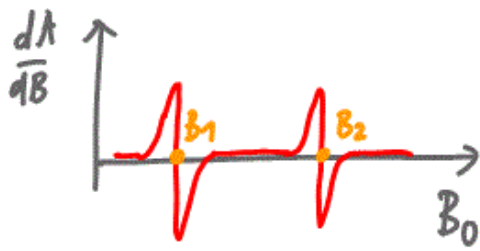
Änderungen für org. Radikale im ‰ Bereich

| | |
|-----------------------------|----------|
| Bsp: Benzoesaminium-Radikal | 2.004665 |
| TEMPOL | 2.006 |
| Triptyl-Radikal | 2.0053 |

Um g -Wert exakt zu bestimmen muß B_0 am
Probenort kalibriert werden. Das geschieht über

g -Standard (DPPH-Feststoff-Probe) $g = 2.0037$

Bemerkung: g -Werte org. Radikale können heutzutage sehr
genau mit DFT berechnet werden.



Spektrum mit Hyperfein-Aufspaltung

Für g -Wert Bestimmung

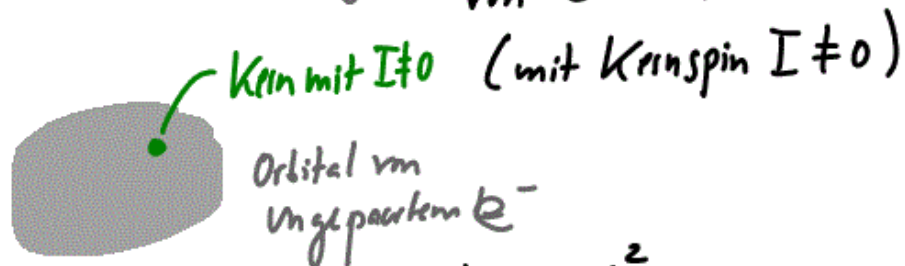
$$B_{res} = \frac{B_2 + B_1}{2}$$

Für Hyperfeinkopplungs-Konstante

$$A_{iso} = B_2 - B_1 \quad [mT, G]$$

Umrechnung in J: $A_{iso} [J] = g_e \beta_e A_{iso} [T]$

Ursache von hfi-Splitting: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von e^- am Kernort

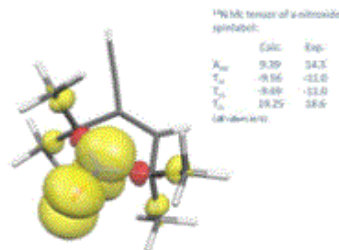


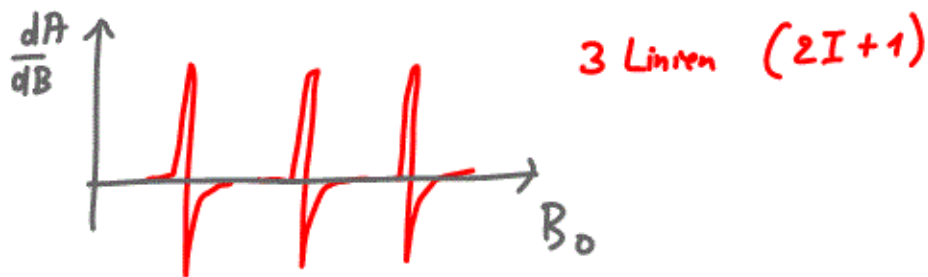
$$A_{iso} = \frac{2}{3} \mu_0 \cdot g \cdot \beta_e \cdot \gamma_I \cdot |\psi_e(I)|^2$$

Menge bekannt

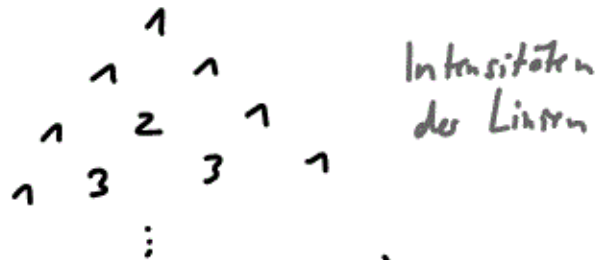
Erlaubt, das Orbital abzutesten

Bsp: TPA-Radikal (Nitroxid)
 QC-Rechnung zeigt Haupt-Aufenthaltswahrscheinlichkeit an $^{14}N (I=1)$ & $^{16}O (I=0)$

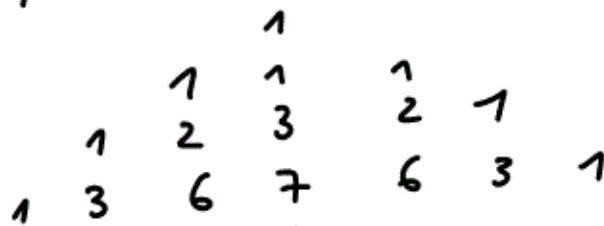




Bei mehreren äquivalenten Kernen ($\bar{I} = 1/2$)



Bei mehreren äquivalenten Kernen ($\bar{I} = 1$)



Hyperfein-Pattern & g-Wert erlauben eine
eindeutige Charakterisierung von Radikalen (in Lösung)

Literatur: Gerson/Huber Electron Spin Resonance Spectroscopy
of Organic Radicals (Wiley-VCH)