

# Hyperfeinstruktur und Relaxationsmechanismus der Elektronenresonanz in Lösung\*

Von KARL H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 14 a, 425–436 [1959]; eingegangen am 29. Dezember 1958)

Die Hyperfeinstruktur (HFS) der Elektronenresonanz von einigen Radikalen, von einem Diradikal und von einem Metallkomplex wurde in verschiedenen Lösungsmitteln unter Variation der Temperatur untersucht. Die dabei beobachteten Linienbreiten werden vom Standpunkt einer Theorie der paramagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten diskutiert. Es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen man optimale Auflösung der HFS erhält.

Eine ebenfalls durchgeführte Untersuchung des photochromen Zustandes des Bianthrins ergab kein Resonanzsignal.

In einem magnetischen Gleichfeld  $H_0$  stellen sich die Spins von ungepaarten Elektronen „parallel“ oder „antiparallel“ zum äußeren Feld ein. Zwischen den diesen beiden Einstellungen entsprechenden Energieniveaus mit dem Abstand  $\Delta E$  können durch ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld  $H_1$  magnetische Dipolübergänge induziert werden, wenn dessen Frequenz  $\nu$  der Resonanzbedingung genügt:

$$\hbar \nu = \Delta E = g_e \mu_B H_0 \quad (1)$$

( $\mu_B$  = BOHRsches Magneton,  $g_e = 2,0023 = g$ -Faktor des freien Elektrons). Zum experimentellen Nachweis dient die Absorption von Energie aus dem  $H_1$ -Feld; man bezeichnet diese Erscheinung als Elektron-(Spin)-Resonanz oder Paramagnetische Resonanz (EPR).

Da die gepaarten Elektronen diamagnetischer Substanzen keine Resonanzen ergeben, ist die Elektronenresonanz ein empfindliches Nachweismittel für paramagnetische Substanzen. Der  $g$ -Faktor von in Atomen oder Molekülen gebundenen Elektronen kann infolge der Spin-Bahn-Kopplung erheblich von demjenigen des freien Elektrons abweichen und in Kristallen stark anisotrop sein. Fast alle freien Radikale befinden sich im Grundzustand in einem  $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand, die Spin-Bahn-Kopplung ist vernachlässigbar und der  $g$ -Faktor sehr nahe bei demjenigen des freien Elektrons. Eine allgemeine Einführung in das Gebiet geben die zusammenfassenden Berichte von WERTZ<sup>1</sup> und HAUSSER<sup>2</sup> sowie die Monographie von INGRAM<sup>3</sup>.

Enthält das Radikal Kerne mit einem Spin  $I \neq 0$  und einem magnetischen Moment  $\mu_I \neq 0$ , so ergibt die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und diesen Kernen eine Hyperfeinstruktur (HFS) der Elektronenresonanz. Diese HFS besteht aus einem anisotropen und einem isotropen Anteil.

Der anisotrope Anteil beruht auf der direkten magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen dem Elektron und dem betreffenden Kernspin; er mittelt sich in Flüssigkeiten und Lösungen infolge der schnellen Umorientierung der Moleküle auf Grund der Wärmebewegung heraus. Auf die Gründe für das Verschwinden des anisotropen Anteils der HFS in flüssigen und gasförmigen Systemen wird im Abschnitt II im Zusammenhang mit der Diskussion des Relaxationsmechanismus eingegangen.

Der isotrope Anteil der HFS ist einmal dem magnetischen Moment des betreffenden Kernes, geteilt durch seinen Spin,  $\mu_I/I$ , proportional, und zum anderen dem Quadrat der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons in der Nähe des Kernes ( $\psi^2$  über  $1/R^3$  gemittelt;  $R$  = Kernradius). Der Spin  $I$  und das magnetische Moment  $\mu_I$  der in freien Radikalen vorkommenden Kerne sind im allgemeinen bekannt. Eine Analyse der HFS liefert also Informationen über die Ausdehnung der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons im Molekül, oder, anders ausgedrückt, über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in der Nähe der einzelnen Kerne.

Ein solches HFS-Spektrum kann aus vielen Linien bestehen. Um zu einer befriedigenden Deutung der

\* Auszugsweise vorgetragen auf der BUNSEN-Tagung in Würzburg am 17. Mai 1958 und auf dem Kolloquium Spectroscopicum Internationale in Lüttich am 12. September 1958.

<sup>1</sup> J. E. WERTZ, Chem. Rev. 55, 829 [1955].

<sup>2</sup> K. H. HAUSSER, Angew. Chem. 68, 729 [1956].

<sup>3</sup> D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth Scient. Pub., London 1958.



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

einzelnen Linien zu gelangen, erstrebt man wie bei jeder HFS-Analyse eine möglichst gute Auflösung der einzelnen Linien, d. h. eine möglichst geringe Linienbreite. Es ist das Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, auf welche Weise man experimentell eine optimale Auflösung erhalten kann, und dies theoretisch zu begründen. Nach kurzer Skizzierung der Meßapparatur werden im Abschnitt I die experimentellen Ergebnisse mitgeteilt und im Zusammenhang damit eine Analyse der einzelnen HFS-Spektren versucht, soweit eine solche mit dem bis jetzt vorliegenden experimentellen Material möglich ist. Im Abschnitt II schließlich wird gezeigt, wie man mit Hilfe einer Theorie der paramagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten zu einem Verständnis der experimentellen Ergebnisse gelangt.

**Meßapparatur:** Alle Messungen wurden mit einem Varian-EPR-Spektrometer mit 12 Zoll-Magnet durchgeführt. Die Frequenz des  $H_1$ -Feldes betrug 9500 MHz, die Feldstärke des mit 400 Hz modulierten  $H_0$ -Feldes

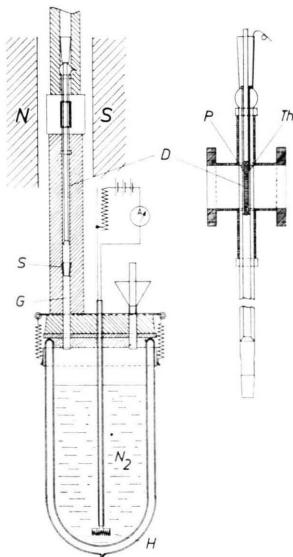


Abb. 1. Erste Anordnung zur Variation der Temperatur.  
Einzelheiten s. Text.

war dementsprechend ca. 3400 Oe. Die in dieser Apparatur verwendete Mikrowellen-Brückenschaltung arbeitet mit ziemlich hoher HF-Leistung (Größenordnung 100 mW). Diese lässt sich nur auf Kosten der Empfindlichkeit herabsetzen, was sich in einigen Fällen als notwendig erwies, vgl. Abschnitt III b.

Die zur Variation der Temperatur benutzte Anordnung zeigt Abb. 1: Der Hohlraum-Resonator ist symmetrisch mit einer Öffnung von 8 mm  $\varnothing$  versehen, an die oben und unten je ein „Schornstein“ aus Messing von 25 mm Länge zur Vermeidung der Abstrahlung von HF aufgesetzt ist. Durch diese Öffnung wird ein langes,

dünnwandiges Dewar D von 4 mm lichter Weite gesteckt, das unten über einen Schliff S und ein mit Isoliermaterial umgebenes Glasrohr G mit einem luftdicht verschlossenen großen Dewar verbunden ist. In letzterem befindet sich flüssiger Stickstoff  $N_2$  und eine Heizwicklung H. Durch Veränderung des Heizstromes lässt sich der durch das Dewar aufsteigende Strom kalten Stickstoffs und damit die Temperatur in dem mit der Meßlösung gefüllten und von oben in das Dewar D eingebrachten Proberöhrchens P im Bereich von etwa 120 K

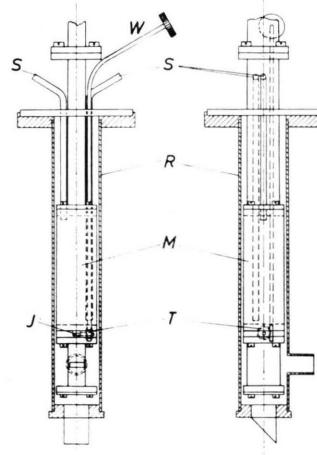


Abb. 2. Zweite Anordnung zur Variation der Temperatur.  
Einzelheiten s. Text.

bis Z. T. regulieren. Ersetzt man das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewar durch einen Behälter mit kochendem Wasser, in dem sich eine Metallrohrschnalle befindet, und leitet aus einer Druckflasche Stickstoff durch diese Schnalle in das Dewar D, so kann man auch den Temperaturbereich von Z. T. bis etwa 80 °C erfassen, wobei die Temperatur durch Veränderung des Stickstoffstromes eingestellt wird. Die Temperaturnmessung erfolgt mittels des Kupfer-Konstantan-Thermoelements Th.

Diese Anordnung hat folgende Vorteile: 1. Jeder gewünschte Zwischenwert lässt sich leicht einstellen, nach etwa 10 Minuten ist Temperaturregleichgewicht erreicht. 2. Nur die Substanz selbst wird abgekühlt bzw. erwärmt, der Hohlraumresonator mit seiner großen Wärmekapazität und seiner starken Wärmeableitung bleibt auf Z. T. 3. Die Proberöhrchen mit der Meßsubstanz lassen sich leicht und schnell auswechseln.

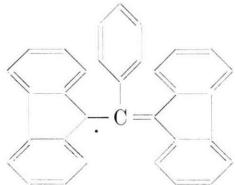
Die mit dieser Anordnung gewonnenen Ergebnisse wurden mit einer zweiten Apparatur bestätigt, mit der im Temperaturbereich eines Umlaufthermostaten von etwa -30 °C bis +90 °C die Temperatur auf weniger als  $\pm 0,1$  °C konstant gehalten werden konnte. Den Aufbau zeigt Abb. 2 schematisch: Der untere Teil des Wellenleiters war von einem Mantel M umgeben, durch den über zwei Stutzen S die Kühlflüssigkeit des Thermostaten geleitet wurde. Die zur Anpassung des Hohlraumresonators notwendige Iris I konnte über einen Schneckentrieb T und eine biegsame Welle W von oben

bedient werden. Dieser ganze Teil der Apparatur konnte mit einem Dewar umgeben werden; in dem Temperaturbereich bis  $-30^{\circ}\text{C}$  genügte auch ein einfaches Schutzrohr R aus Isoliermaterial, das mit getrocknetem Stickstoff gefüllt war.

Bei beiden Anordnungen konnte während der Messung Licht eingestrahlt werden unter Verwendung eines Hohlraumresonators, dessen Ende offen und nur durch eine Reihe schmaler Metallbrücken parallel zum elektrischen Vektor in etwa 2 mm Abstand voneinander elektrisch abgeschlossen war. Zu diesem Zweck war bei der zweiten Apparatur in der das Schutzrohr unten verschließenden Deckplatte ein Quarzprisma angebracht.

## I. Experimentelle Ergebnisse und Deutung der Hyperfeinstruktur

### a) 1,3'-Bis-diphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) \*\*



Am übersichtlichsten sind die an BPA gewonnenen Resultate; bei diesem Radikal kann jede gefundene HFS nur von Protonen verursacht werden. BPA

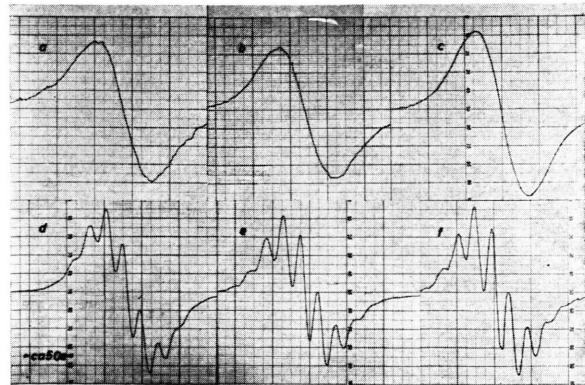


Abb. 3. EPR-Spektrum von 1,3-Bis-diphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) bei Z. T.,  $c=10^{-3}$  Mol/l in Benzol (a), in Äthanol (b), in Schwefelkohlenstoff (c), in Paraffin (d), in Äthanol : Glycerin = 1 : 1 (e), in Dimethylsulfoxid (f).

wurde zuerst von KOELSCH<sup>4</sup> dargestellt. Der Nachweis der Radikalanatur durch Messung der Elektronenresonanz gelang WERTZ<sup>1</sup>. Es ist besonders da-

\*\* Für die Überlassung von BPA, Wursters Blau und N-Äthylphenazyl spreche ich Herrn Dipl.-Chem. R. WÖLGAST meinen Dank aus.

<sup>4</sup> C. F. KOELSCH, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4439 [1957].

durch bemerkenswert, daß es als Kohlenstoffradikal unempfindlich gegen Sauerstoff ist. Das EPR-Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Abb. 3. Während man in Benzol, Hexan, Alkohol und

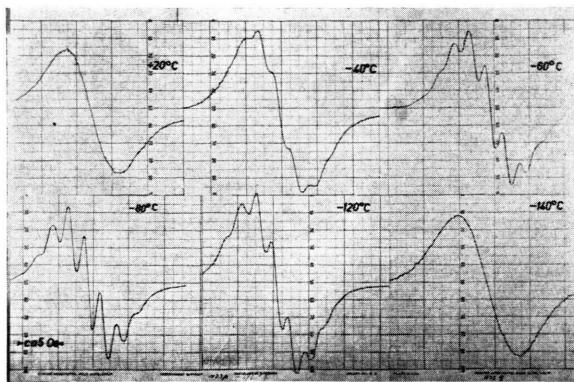


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des EPR-Spektrums von 1,3-Bis-diphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) in Äthanol,  $c=10^{-3}$  Mol/l.

Schwefelkohlenstoff nur eine breite Absorptionslinie erhält, tritt in Paraffin, Äthanol : Glycerin = 1 : 1 und Dimethylsulfoxid eine Aufspaltung in mehrere HFS-Linien auf.

Abb. 4 enthält das EPR-Spektrum von BPA in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  beginnt sich eine Struktur des Spektrums bemerkbar zu machen, bei  $-80^{\circ}\text{C}$  hat die Linienbreite der Einzellinien ein Minimum und die Auflösung der HFS ist demnach optimal; bei  $-120^{\circ}\text{C}$  ist die Aufspaltung schon weniger ausgeprägt und bei  $-140^{\circ}\text{C}$  ist sie ganz verschwunden. In Abb. 5 ist schließlich das EPR-Spektrum von BPA in Hexan bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Auch in diesem Lösungsmittel ist bei Z. T. keine HFS vorhanden, jedoch tritt schon bei  $-10^{\circ}\text{C}$  eine deutliche Auflösung der HFS auf, die bei ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  ihr Maximum erreicht hat.

Die HFS des BPA besteht bei optimaler Auflösung aus 9 Linien im Abstand von 2,2 Oe., deren Intensitätsverhältnis mit dem bei der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit 8 äquivalenten Protonen zu erwartenden übereinstimmt ( $1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 1$ ). Daraus folgt, daß die 5 Protonen der Phenylgruppe an der Entstehung der HFS nicht beteiligt sind. Eine sehr geringe Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der Phenylgruppe mit dem übrigen  $\pi$ -Elektronensystem ist auch theoretisch zu erwarten, weil diese Gruppe aus sterischen Gründen annähernd

senkrecht zu dem restlichen Molekül orientiert sein muß. Acht von den 16 übrigen Protonen haben nach dem experimentellen Befund einen sehr viel größeren Kopplungsparameter mit dem ungepaarten Elektron als die anderen acht; die durch letztere hervorgerufene HFS-Aufspaltung ist so klein, daß sie nicht

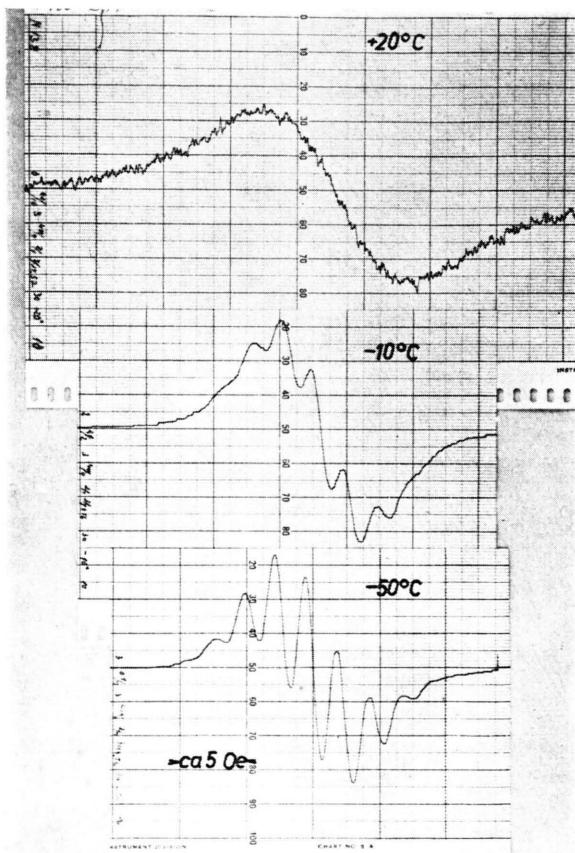


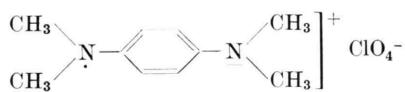
Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des EPR-Spektrums von 1,3-Bis-diphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) in Hexan,  $c=10^{-3}$  Mol/l.

aufgelöst werden konnte. Eine experimentelle Entscheidung darüber, welche die 8 Protonen mit dem größeren Kopplungsparameter sind, wäre nur durch Messung an BPA-Radikalen möglich, bei denen verschiedene Protonen durch Deuterium ersetzt sind.

#### b) Wursters Blau-Perchlorat

In Abb. 6 ist ein Ausschnitt aus dem EPR-Spektrum von Wursters Blau bei Z.T. in Wasser (a) und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in Methanol (b) dargestellt. Eine  $10^{-3}$ -molare Lösung in Wasser ergibt nach WEISS-

MANN<sup>5</sup> 13 Gruppen von je 3 Linien. Dabei beträgt



der Abstand der Gruppenschwerpunkte 7,4 Oe, derjenige zwischen den Einzellinien einer Brücke 2,1 Oe. Die 13 Liniengruppen können nur durch die 12 äquivalenten Protonen der Methylgruppe verursacht werden; damit steht auch das Intensitätsverhältnis in

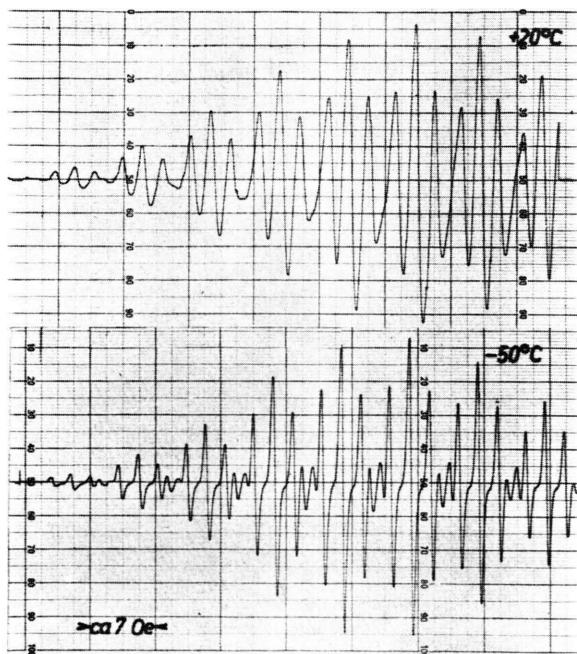


Abb. 6. EPR-Spektrum von Wursters Blau Perchlorat in Wasser bei  $+20^{\circ}\text{C}$  und in Methanol bei  $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $c=6 \cdot 10^{-4}$  Mol/l.

Übereinstimmung. Weniger klar war der Ursprung der 3 Einzellinien jeder Gruppe. Diese könnten einmal von den 4 äquivalenten Ringprotonen oder von den beiden ebenfalls äquivalenten Stickstoffatomen herrühren. In beiden Fällen wären 5 Linien zu erwarten, allerdings mit verschiedenem Intensitätsverhältnis. Die 4 Protonen sollten ein Intensitätsverhältnis  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$  ergeben, die 2 Stickstoffatome dagegen  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ . Die Auflösung wird dadurch erschwert, daß sich die schwächeren äußeren Linien benachbarter Gruppen überlappen. Die in Abb. 6 b gelungene Auflösung zeigt die Richtigkeit dieser Überlegungen und entscheidet gleichzeitig auf Grund

<sup>5</sup> S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **22**, 1135 [1954].

des Intensitätsverhältnisses für die Ringprotonen. Dabei ist es unklar, warum die Stickstoffatome in diesem Fall, im Gegensatz etwa zum DPPH, nur einen so kleinen Kopplungsparameter besitzen, daß die daraus resultierende HFS nicht aufgelöst werden kann.

### c) *Porphyrexid (I) und Porphyrindin (II)*

Die nächsten Abbildungen zeigen die an Porphyrexid und an dem in der Struktur ähnlichen Doppelradikal Porphyrindin gewonnenen Resultate. Abb. 7

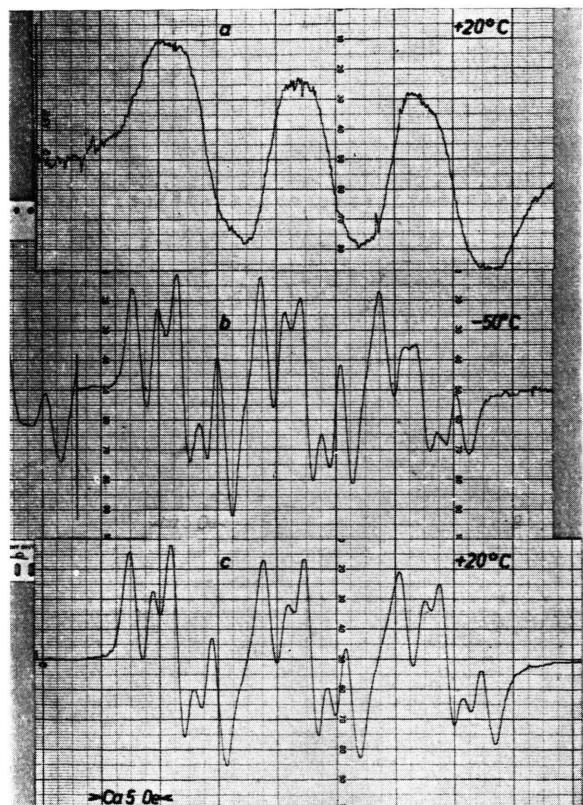
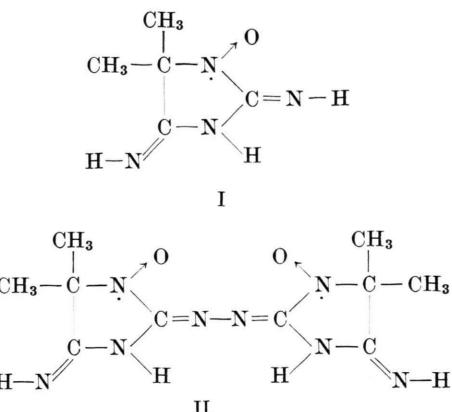


Abb. 7. EPR-Spektrum von Porphyrexid in Methanol bei  $+20^{\circ}\text{C}$  (a) und  $-50^{\circ}\text{C}$  (b) sowie in Dimethylsulfoxid bei  $+20^{\circ}\text{C}$  (c),  $c=10^{-3} \text{ Mol/l}$ .

enthält die EPR-Spektren von Porphyrexid in Methanol bei Z. T. und  $-50^{\circ}\text{C}$  sowie in Dimethylsulfoxid, ebenfalls bei Z. T. In Abb. 8 sind diejenigen von Porphyrindin in Dimethylsulfoxid bei  $+80^{\circ}\text{C}$  wiedergegeben.

Die bei geringer Auflösung der HFS der Elektronenresonanz des Porphyrexids auftretenden 3 äqui-



distanten Linien gleicher Intensität im Abstand von ca. 11 Oe. können nur durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit einem Stickstoffatom entstehen. Dabei ist anzunehmen, daß es sich um ein Stickstoffatom handelt, an das keine Protonen ge-

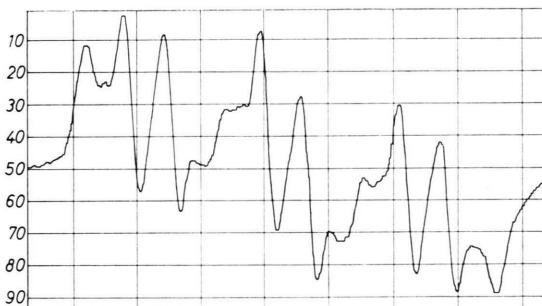
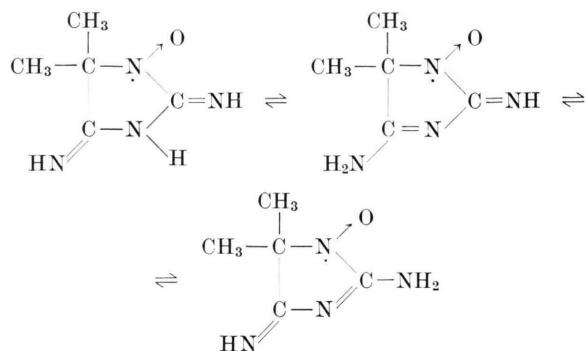


Abb. 8. EPR-Spektrum von Porphyrindin in Dimethylsulfoxid bei  $+80^{\circ}\text{C}$ ,  $c=10^{-3} \text{ Mol/l}$ .

bunden sind. Eine sichere Zuordnung des größten Kopplungsparameters zu einem bestimmten Stickstoffatom könnte jedoch nur durch Messung an Verbindungen erfolgen, bei denen das gewöhnliche Stickstoffisotop  $\text{N}^{14}$  ( $I=1$ ) an definierten Stellen durch das seltene Isotop  $\text{N}^{15}$  ( $I=1/2$ ) ersetzt ist.

Bei besserer Auflösung zeigt sich, daß jede der 3 Hauptgruppen aus 5 Linien besteht. Von der mittleren Linie gemessen beträgt der Abstand zu den beiden benachbarten, schwächeren Linien ca. 1,8 Oe., und zu den beiden äußeren, stärkeren ca. 3,6 Oe. Eine HFS mit dem hier gefundenen Intensitätsverhältnis läßt sich mit einer einzigen Strukturformel nicht in Einklang bringen; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß das Porphyrexid in zwei oder drei tautomeren Formen vorliegt, etwa in folgender Weise:



Die angegebenen Strukturen sind in jedem Fall nur eine von mehreren isomeren Grenzstrukturen, über deren statistische Gewichte nur eine vollständige Analyse der HFS Aufschluß geben könnte.

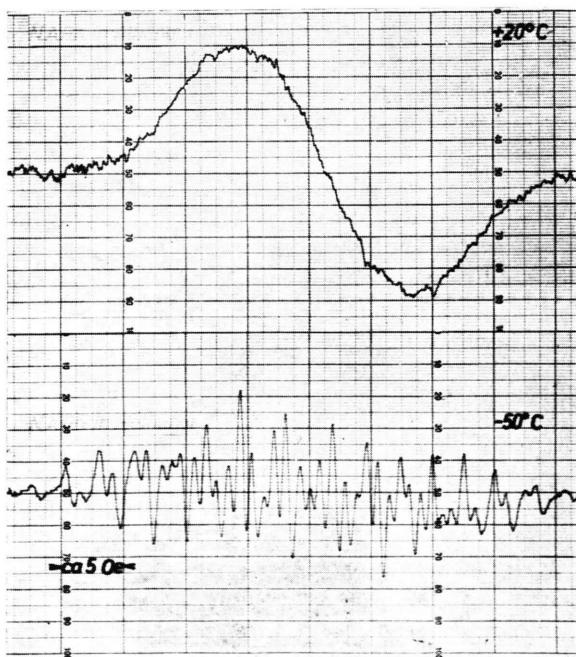


Abb. 9. EPR-Spektrum von N-Äthyl-phenazyl in Methanol bei  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $c = 10^{-3} \text{ Mol/l}$ .

Der Paramagnetismus des Doppelradikals Porphyrindin nimmt nach Messungen mit der magnetischen Waage<sup>6</sup> mit sinkender Temperatur ab. Die Elektronens resonanz einer  $10^{-3}$ -molaren Lösung in

<sup>6</sup> E. MÜLLER u. I. MÜLLER-RÖDLOFF, Liebigs Ann. Chem. **521**, 81 [1935].

<sup>7</sup> C. A. HUTCHISON, R. C. PASTOR u. A. G. KOWALSKY, J. Chem. Phys. **20**, 534 [1952].

<sup>8</sup> Y. HIRSHBERG, C. R. Hebd. Scéances Acad. Sci. **231**, 903 [1950]. — E. D. BERGMANN u. E. FISCHER, Bull. Soc. Chim.

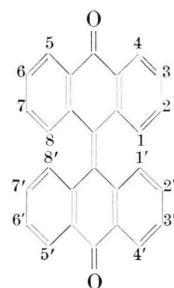
Äthanol bei Z. T. ergab in Übereinstimmung mit HUTCHISON<sup>7</sup> nur je eine Schulter vor und nach der Hauptlinie. In Dimethylsulfoxid erhält man 3 Liniengruppen mit einem Schwerpunktabstand von ca. 10 Oe., offenbar wieder durch Kopplung zwischen dem Elektronenspin und einem Stickstoffatom. Jede Gruppe besteht aus 4 Linien im Abstand von etwa 3 Oe., wobei sich die beiden äußeren Linien der mittleren Gruppe mit den jeweils benachbarten Linien der äußeren Gruppen überschneiden.

#### d) *N-Äthyl-phenazyl*

Besonders auffallend ist der Einfluß der Temperatur auf die Auflösung der HFS beim N-Äthyl-phenazyl in Alkohol. Während bei Z. T. in Abb. 7 a nur eine breite Absorptionslinie beobachtet wird, ist dieselbe bei  $-50^{\circ}\text{C}$ , Abb. 7 b, in über 40 HFS-Linien aufgelöst. Die große Anzahl von Linien hängt mit der geringen Symmetrie des Moleküls zusammen. Eine Analyse der HFS von N-Äthyl-phenazyl soll hier noch nicht versucht werden, zumal quantitative Angaben über die Reinheit des von uns benutzten Präparates nicht gemacht werden können.

#### e) *Dehydrodianthon*

Diese Substanz zeigt neben der Thermochromie auch eine Photochromie<sup>8</sup>, der photochrome Zustand ist nach KORTÜM und LITTMANN<sup>9</sup> paramagnetisch.



Unter den von diesen Autoren angegebenen Bedingungen ließ sich der photochrome Zustand leicht herstellen; trotzdem konnte weder beim Dehydrodianthon\* noch beim 1,3,6,8'-Tetramethyl-dehydrodianmethylester\* ein Absorptionsignal beobachtet wer-

France (5) **17**, 1084 [1950]; vgl. G. KORTÜM, Angew. Chem. **70**, 14 [1958].

<sup>9</sup> G. KORTÜM, G. LITTMANN u. W. THEILACKER, Z. Naturforsch. **12 a**, 401 [1957].

\* Herrn Prof. Dr. G. KORTÜM und Herrn Prof. Dr. W. THEILACKER bin ich für die Überlassung von Substanzen zu Dank verpflichtet.

den. Dasselbe negative Resultat wurde inzwischen von HIRSCHBERG und WEISSMAN<sup>10</sup> berichtet.

Dieses experimentelle Ergebnis ist nicht unverständlich, wenn man annimmt, daß es sich beim photochromen Zustand des Dianthrone um einen Triplettzustand handelt. Bei einem solchen ist im Gegensatz zu einem Dublettzustand eine starke Anisotropie der Elektronenresonanz zu erwarten und daher bei statistischer Verteilung der Moleküllachsen auf alle Raumrichtungen eine Verbreiterung der Resonanzlinien bis unterhalb der Nachweisgrenze. Tatsächlich ist der Nachweis der Elektronenresonanz eines optisch angeregten Triplettzustandes nach zahlreichen vergleichbaren Versuchen verschiedener Autoren erst in allerneuester Zeit gelungen<sup>11</sup>, indem auf einen Vorschlag des Verfassers ein Mischkristall von Naphthalin in Durol verwendet wurde, bei dem die Naphthalinmoleküle durch Einbau in den Duolkristall in bestimmten Winkeln zum äußeren Feld orientiert sind.

Die lange Lebensdauer des photochromen Zustandes bei tiefen Temperaturen (einige 1000 sec) scheint zunächst gegen diese Annahme zu sprechen, da die Lebensdauer der bekannten Triplettzustände im Bereich von etwa  $10^{-3}$  bis 10 sec liegen. Dabei muß man jedoch folgendes berücksichtigen: Sind die beiden Hälften des Moleküls gegeneinander verdreht<sup>9</sup>, so ist der Triplettzustand der energetisch niedrigste, also der Grundzustand. Betrachtet man andererseits im Triplettzustand die Energie als Funktion des Drehwinkels, so befindet sich bei  $90^\circ$  ein Minimum. Damit ein Übergang in den normalen Singulettzustand erfolgen kann, müssen also die beiden Molekülhälften zunächst eine annähernd parallele Lage zueinander einnehmen, wozu wegen der sterischen Hinderung eine nicht unerhebliche Aktivierungsenergie notwendig ist. Aus diesem Grunde ist bei Z. T., wo die thermische Energie zur Überwindung der Potentialschwelle der sterischen Hinderung ausreicht, die Lebensdauer so gering, daß eine Anreicherung des photochromen Zustandes nicht gelingt, während bei tiefer Temperatur die thermische Energie zu klein zur Überwindung der Potentialschwelle ist und die Lebensdauer des angeregten Triplettzustandes infolgedessen sehr lang wird, bei genügend tiefer Temperatur theoretisch unendlich lang.

<sup>10</sup> Y. HIRSHBERG u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **28**, 739 [1958].

<sup>11</sup> C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **29**, 952 [1958].

Solche Systeme mit sterisch gehinderter Drehung um eine Äthylenbindung erscheinen daher zur langfristigen Speicherung absorbiert Energie besonders geeignet.

#### f) *Dibenzyl-chromium-jodid* \*\*\*

Um zu prüfen, ob sich Komplexverbindungen in verdünnter Lösung ähnlich verhalten wie organische Radikale, wurde Dibenzyl-chromium-jodid in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Eine

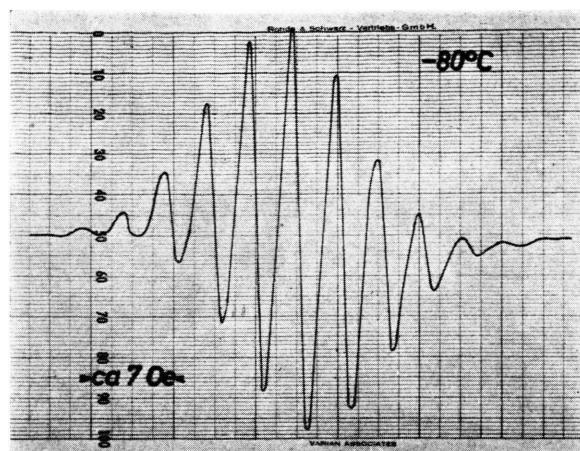


Abb. 10. EPR-Spektrum von Dibenzyl-chromium-jodid in Äthanol bei  $-80^\circ\text{C}$ ,  $c=10^{-3}$  Mol/l.

offenbar auf der Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Spins der 12 Protonen der beiden Benzolringe berührende HFS wurde zuerst von CALVIN<sup>12</sup> und Mitarbb. beobachtet. Das Ergebnis unserer Messungen ist in Abb. 10 dargestellt. Die HFS stimmt bei Z. T. mit der Messung von CALVIN überein; ebenso wie bei den im gleichen Lösungsmittel untersuchten Radikalen erreicht man jedoch bei  $-80^\circ\text{C}$  fast vollständige Auflösung.

## II. Paramagnetische Relaxation und Linienbreite in Lösung

### a) Theorie

Eine Reihe von Arbeiten haben sich mit der Theorie der paramagnetischen Relaxation in festen Körpern beschäftigt. OVERHAUSER<sup>13</sup> untersuchte speziell

\*\*\* Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danke ich für die Überlassung einer Substanzprobe.

<sup>12</sup> R. D. FELTHAM, P. SOGO u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **26**, 1354 [1957].

<sup>13</sup> A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **87**, 689 [1953].

die Relaxationsmechanismen in Metallen. Eine der neuesten Publikationen stammt von PINES, BARDEEN und SLICHTER<sup>14</sup>; dort findet man auch die vorausgegangene Literatur. Mit der paramagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten hat sich nach Kenntnis des Verfassers noch niemand ausführlich beschäftigt. Es existiert jedoch eine Theorie der Kernrelaxation in flüssigen Systemen, die auf BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND<sup>15</sup> zurückgeht. Da es sich bei der paramagnetischen Relaxation im Prinzip um denselben Mechanismus handelt und die Unterschiede mehr quantitativer (bedingt durch das um den Faktor ca. 10<sup>3</sup> größere magnetische Moment des Elektrons) als grundsätzlicher Art sind, soll im folgenden die Theorie der Kernrelaxation auf die paramagnetische Relaxation übertragen und die sich daraus für die Interpretation der experimentellen Resultate ergebenden Folgerungen diskutiert werden.

Man unterscheidet bei der paramagnetischen Relaxation zwei Teile. Die Besetzung der beiden Energieniveaus folgt im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung der BOLTZMANN-Verteilung; es ist also

$$N^+ = N^- e^{-\Delta E/k T} \quad (2)$$

( $N^+$  und  $N^-$  = Anzahl der Elektronen im oberen bzw. unteren Energieniveau). Durch Gl. (2) wird eine Temperatur definiert, die man gewöhnlich als „Spin-Temperatur  $T_s$ “ bezeichnet. Der erste Teil der paramagnetischen Relaxation hält bei äußeren Störungen, z. B. der Einstrahlung von HF der Frequenz  $\nu_L$ , das Temperaturgleichgewicht zwischen dem Spin-System und der Umgebung aufrecht, die man üblicherweise als Gitter bezeichnet, auch in flüssigen oder gasförmigen Systemen. Er umfaßt alle Vorgänge, bei denen Energie zwischen dem Spin-System und dem Gitter übertragen wird und wird durch die „Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ “ beschrieben. Bezeichnen wir mit  $n = N^- - N^+$  die Besetzungsdifferenz zwischen dem unteren und dem oberen Energieniveau, mit  $n_0$  dieselbe Größe im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, mit  $n_a \neq n_0$  einen beliebigen Ausgangswert und schließlich mit  $t$  die Zeit, so ist  $T_1$  durch folgende Beziehung

<sup>14</sup> D. PINES, J. BARDEEN u. C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **106**, 489 [1957].

<sup>15</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

<sup>16</sup> Die nicht besonders glückliche Numerierung der Relaxationszeiten bei der magnetischen Kern-Resonanz ist historisch bedingt. Wegen der Ähnlichkeit der Verhältnisse bei

definiert:

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)/T_1 \quad (3)$$

$$\text{bzw. } n_0 - n = (n_0 - n_a) \cdot e^{-t/T_1}. \quad (4)$$

Der zweite Teil der paramagnetischen Relaxation umfaßt alle diejenigen Vorgänge, bei denen sich nur die Phasenbeziehungen zwischen den präzidierten Elektronenspins bei konstanter Gesamtenergie des Spin-Systems ändern. Dieser Teil wird durch die „Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2'$ “ beschrieben, für die auch die anschauliche Bezeichnung „Phasengedächtniszeit“ verwendet wird.

Außer diesen beiden führt man üblicherweise noch eine dritte Relaxationszeit  $T_2$  ein.

$$T_2 = C/\Delta\nu \quad (5)$$

ist ein Maß für die Linienbreite; dabei ist  $C$  eine Konstante von der Größenordnung 1, deren Wert von der speziellen Linienform abhängt. Zwischen diesen drei Relaxationszeiten besteht die Beziehung<sup>16</sup>:

$$1/T_2 = 1/2 T_1 + 1/T_2'. \quad (6)$$

Auf eine wichtige Konsequenz aus Gl. (6) sei hier besonders hingewiesen. Sind  $T_1$  und  $T_2'$  voneinander verschieden, so ist die kürzere von beiden der für die Größe von  $T_2$  und damit für die Linienbreite entscheidende Faktor.

Nach dieser formalen Beschreibung der Relaxationszeiten soll jetzt der Mechanismus der paramagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten betrachtet werden. Die bisherigen Untersuchungen über Relaxationsmechanismen in festen Körpern haben gezeigt, daß die Spin-Bahn-Kopplung eine entscheidende Rolle bei der Spin-Gitter-Relaxation spielt. Bei den Salzen und Komplexverbindungen der Übergangselemente kann die Spin-Bahn-Kopplung auch in Lösung wesentlich sein; sie kann jedoch bei solchen Verbindungen vernachlässigt werden, die aus Elementen der ersten Querreihe des periodischen Systems bestehen, wie das bei freien Radikalen ganz überwiegend der Fall ist. Auf solche Substanzen wollen wir uns hier beschränken; die Relaxation

der paramagnetischen Resonanz sollen hier dieselben Bezeichnungen gewählt werden, um die Parallelität der Erscheinungen deutlich zu machen. Dabei muß aber unbedingt im Sinne obiger Definitionen zwischen  $T_2$  und  $T_2'$  unterschieden werden, was in der Literatur über Kernrelaxation leider nicht immer mit wünschenswerter Klarheit geschieht.

wird bei ihnen durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem zu relaxierenden Elektron und den magnetischen Momenten von anderen Elektronen oder Kernen bestimmt. Dabei ist es wesentlich, wie gleich gezeigt wird, ob die miteinander gekoppelten magnetischen Dipole im Raum starr angeordnet sind, wie das im Festkörper der Fall ist, oder ob sie sich wie in Flüssigkeiten und Gasen in fortlaufender Bewegung befinden.

Bei einer starren Anordnung führt die magnetische Dipol-Dipol-Kopplung zum Verlust der Phasenbeziehung und bestimmt somit  $T_2'$ . Dies kommt folgendermaßen zustande: Der Einfluß eines Teilchens mit einem magnetischen Moment  $\mu$  auf ein anderes Teilchen im Abstand  $r$  besteht in einem zusätzlichen Magnetfeld, das dem äußeren Feld  $H_0$  überlagert wird. Die  $z$ -Komponente dieses lokalen Zusatzfeldes in Richtung von  $H_0$  beträgt klassisch<sup>17</sup>

$$H_{\text{lok}} = \pm \frac{\mu_z(3 \cos^2 \Theta - 1)}{r^3} \quad (7)$$

( $\Theta$  = Winkel zwischen  $r$  und  $H_0$ ). In die Resonanzgleichung (1) für die LARMOR-Frequenz  $\nu_L$  muß also statt  $H_0$

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_{\text{lok}} \quad (8)$$

eingesetzt werden. Diese direkte Spin-Spin-Wechselwirkung verursacht in bestimmten Spezialfällen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, den anisotropen Anteil der HFS (s. Einleitung). Im allgemeinen führt jedoch die Überlagerung vieler, nur durch eine sehr kleine Frequenzdifferenz unterschiedener Resonanzen zu einer Verkürzung von  $T_2'$  und  $T_2$  und damit zu einer Erhöhung der Linienbreite  $\Delta\nu$ .

Andere Verhältnisse liegen in Flüssigkeiten und Gasen vor. Bei diesen ändert sowohl der Winkel  $\Theta$  als auch der Abstand  $r$  auf Grund der Wärmebewegung der Moleküle fortlaufend seinen Wert. Infolgedessen entsteht ein magnetisches Rauschen, dessen Frequenzspektrum sich von der Frequenz 0 bis zu sehr hohen Frequenzen erstreckt. Dadurch wird das magnetische Zusatzfeld  $H_{\text{lok}}$  weitgehend herausgemittelt; sein Wert wechselt so schnell, daß das einzelne Teilchen nur einen Mittelwert „sieht“. Nur die einer sehr langsam Bewegung entsprechenden „nahe Null“-Frequenzen des magnetischen Rausch-

spektrums, wobei unter „nahe Null“ etwa ein Frequenzbereich von der Größenordnung der Linienbreite  $\Delta\nu$  zu verstehen ist, bestimmen in derselben Weise wie im festen Aggregatzustand  $T_2'$ . Je schneller die mittlere Bewegung und je geringer damit die Intensität der „nahe Null“-Frequenzen ist, um so länger ist  $T_2'$ .

Das magnetische Rauschen enthält auch eine FOURIER-Komponente in der LARMOR-Frequenz  $\nu_L$ , durch die Übergänge zwischen den Energieniveaus der Elektronenpins induziert werden können. Durch diesen Mechanismus ist die Energie des Spinsystems mit derjenigen der Umgebung gekoppelt; ein Maß für diese Kopplung ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ .

Während also der Anteil der „nahe Null“-Frequenzen des magnetischen Rauschspektrums für die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2'$  maßgebend ist, bestimmt die Intensität der FOURIER-Komponente in der LARMOR-Frequenz  $\nu_L$  die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ .

Eine zur Messung der Intensität  $I$  des magnetischen Rauschspektrums als Funktion der Frequenz  $\nu$  geeignete Größe ist nach BLOEMBERGEN<sup>15</sup> und Mitarbb. die Korrelationszeit. Sie ist von der Größenordnung der Zeit, die ein Molekül braucht, um sich um den Winkel 1 zu drehen ( $\tau_c, \text{rot}$ ) bzw. eine mit seinen Dimensionen vergleichbare Strecke zurückzulegen ( $\tau_c, \text{trans}$ ). Bezeichnet man mit  $\eta$  die Viskosität, mit  $a$  den Radius und mit  $r$  den mittleren Abstand der Moleküle, so gilt in erster Näherung:

$$\tau_{c, \text{rot}} = \frac{4 \pi \eta a^3}{3 k T}; \quad \tau_{c, \text{trans}} = \frac{\pi \eta a r^2}{2 k T} \quad (9 \text{ a, b})$$

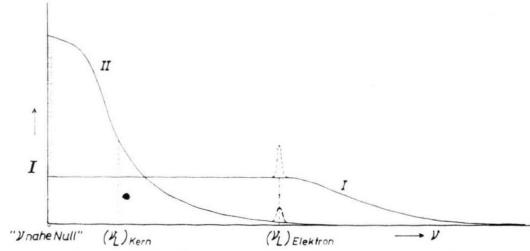


Abb. 11. Schematische Darstellung der Intensität  $I$  des magnetischen Rauschens als Funktion der Frequenz  $\nu$  für kurzes  $\tau_c$  (I) und langes  $\tau_c$  (II).

Abb. 11 veranschaulicht schematisch die Intensität des magnetischen Rauschens als Funktion der Frequenz  $\nu$  für kurzes und langes  $\tau_c$ . Man kann 2 Grenzfälle unterscheiden: 1.  $2 \pi \nu_L \tau_c \ll 1$ . Bei sehr kurzer Korrelationszeit ist die Intensität der FOURIER-

<sup>17</sup> Bei Wechselwirkung zwischen gleichen Teilchen ergibt eine quantenmechanische Rechnung noch einen Faktor  $3/2$ ; dieser Fall ist aber, wie später gezeigt wird, für die hier durchgeführten Überlegungen nicht von Bedeutung.

Komponente in der LARMOR-Frequenz groß,  $T_1$  kurz, die Intensität der „nahe Null“-Frequenzen dagegen klein,  $T_2'$  lang. 2.  $2\pi\nu_L\tau_c \gg 1$ . In diesem Fall sind die Verhältnisse umgekehrt,  $T_1$  lang und  $T_2'$  kurz. Dazwischen gibt es natürlich alle Übergänge.

Auf einen wesentlichen Unterschied zwischen der Kern-Relaxation und der hier betrachteten paramagnetischen Relaxation sei noch hingewiesen. Bei der kernmagnetischen Resonanz beträgt die LARMOR-Frequenz  $\nu_L$  meist einige  $10^6 - 10^7$  Hz. — Rechnet man mit  $\nu_L = 3 \cdot 10^7$  und mit einem Wert von  $\tau_c = 2,7 \cdot 10^{-12}$ , den man für Wasser bei Z.T. durch Einsetzen der Zahlenwerte in Gl. (9) erhält, so ergibt sich  $2\pi\nu_L\tau_c \approx 0,0005$ . Mit Ausnahme von extrem hochviskosen Flüssigkeiten bleibt man bei der Kernrelaxation also stets im Bereich von Fall 1. Bei den paramagnetischen Substanzen der hier gegebenen Molekülgröße von etwa  $3 - 5 \text{ \AA}$  Radius und normalen Lösungsmitteln, wie Benzol, Heptan, Methanol, mit mittleren  $\eta = 0,005$  ergibt die Rechnung (mit  $r = 4 \text{ \AA}$  und  $\nu_L = 10^{10}$ )  $2\pi\nu_L\tau_c \approx 2$ . Man befindet sich also im Übergangsgebiet und bei Lösungsmitteln höherer Viskosität schon ganz im Bereich von Fall 2.

Es soll jedoch betont werden, daß Gl. (9) nur eine sehr grobe Näherung darstellt. Einmal verliert die Definition eines Radius bei den meisten Molekülen wegen der erheblichen Abweichung von der Kugelgestalt ihren Sinn; vor allem ist aber die Verwendung der makroskopischen Viskosität  $\eta$  sehr problematisch. Die Korrelationszeit  $\tau_c$  wird nämlich nicht nur von  $\eta$ , sondern von der intermolekularen Wechselwirkung bestimmt. Diese Wechselwirkung kann zu einer Nah-Orientierung zwischen den gelösten paramagnetischen Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen sowie zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander führen. Eine so entstehende quasikristalline Flüssigkeitsstruktur behindert die Bewegung der einzelnen Moleküle und führt damit zu längeren Korrelationszeiten.

Zu der intermolekularen Wechselwirkung können verschiedene Faktoren je nach gelöster Substanz und Lösungsmittel verschiedenen großen Beitrag liefern. Einige dieser Faktoren sind:

1. Die elektrostatische Wechselwirkung Ion-Dipol, Dipol-Dipol (Richtkräfte) und Dipol-induzierter Dipol (Induktionskräfte).

2. Wasserstoffbrücken der Lösungsmittelmoleküle untereinander und zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel.

3. Molekülkomplexe zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen. Auf die bei freien Radikalen besonders günstigen Verhältnisse zur Ausbildung solcher Molekülkomplexe wurde schon früher hingewiesen<sup>18</sup>.

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  hängt also in ziemlich differenzierter Form von der intermolekularen Wechselwirkung im einzelnen Fall ab, die nur zu einem Bruchteil von der in der üblichen Weise definierten Viskosität  $\eta$  erfaßt wird.

Das magnetische Rauschen, das auf ein ungepaartes Elektron in einem bestimmten Radikal einwirkt, kann man entsprechend seiner Ursache in 3 Teile zerlegen. Teil 1 wird durch die magnetischen Momente der Elektronen der nächstliegenden Radikale hervorgerufen, Teil 2 durch die in dem betreffenden Radikal selbst enthaltenen Kerne, die ein magnetisches Moment  $\mu_I$  besitzen, und Teil 3 durch diejenigen des Lösungsmittels. In konzentrierten Lösungen, also bei im Mittel kleinem  $r$  in Gl. (7), überwiegt Teil 1 wegen des viel größeren Moments der Elektronen. Dies hat zur Folge, daß die Linienbreite sehr groß ist und eine HFS in konzentrierten Lösungen nicht auftritt, wie seit langem bekannt ist. Man ist daher gezwungen, zu verdünnten Lösungen von etwa  $10^{-4}$  bis höchstens  $10^{-3} \text{ Mol/l}$  Konzentration überzugehen. Bei dieser Verdünnung werden die Abstände zwischen den gelösten Radikalen im Mittel so groß, daß Teil 1 weder der 3. Potenz von  $r$  in Gl. (7) keinen bemerkbaren Einfluß mehr auf die Relaxation hat.

Eine Berechnung der Relaxationszeiten soll hier nicht versucht werden, einmal wegen der oben erwähnten Unsicherheit in der Berechnung von  $\tau_c$ , ferner weil die Angabe des Abstandes zwischen dem zu relaxierenden Elektron und den die Relaxation bewirkenden Kernen, der in der 6. Potenz in eine solche Berechnung eingeht, wegen der Delokalisation des Elektrons auf Schwierigkeiten stößt. Auf einen zur qualitativen Abschätzung der Bedeutung des intramolekularen Teils 2 und des intermolekularen Teils 3 wichtigen Punkt soll jedoch noch hingewiesen werden. Im allgemeinen wird der intramolekulare Teil 2 wegen des kleineren Wertes von  $r$  überwiegen. Es wird jedoch nicht selten vorkommen, daß die gelösten Radikale größer sind als die Moleküle des Lösungsmittels und wegen des Faktors  $a^3$  in Gl. (9) deren Korrelationszeit  $\tau_{c,\text{Rad}}$  wesentlich größer als die Korrelationszeit

<sup>18</sup> K. H. HAUSSER u. J. N. MURRELL, J. Chem. Phys. **27**, 500 [1957].

der Lösungsmittelmoleküle  $\tau_{c,LM}$  ist. Dann kann in bestimmten Viskositätsbereichen  $2\pi\nu_L\tau_{c,Rad} > 1$  sein; infolgedessen hat der durch die Bewegung der Radikale verursachte Anteil 2 des magnetischen Rauschens nur eine geringe Intensität in der  $T_1$  bestimmenden LARMOR-Frequenz  $\nu_L$ , während umgekehrt  $2\pi\nu_L\tau_{c,LM} < 1$  ist und daher der intermolekulare Teil 3 wegen seiner größeren Intensität in der LARMOR-Frequenz  $\nu_L$  trotz des größeren  $r$  von vergleichbarer Bedeutung für die Bestimmung von  $T_1$  wird.

Bei diesen Betrachtungen ist eine evtl. Sättigungsverbreiterung stillschweigend vernachlässigt worden, d. h. es ist angenommen worden, daß die für die Sättigung charakteristische Größe  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  ist. Bei den kleinen  $T_1$ -Werten, wie sie in den üblichen Lösungsmitteln kleiner Viskosität ( $\eta < 10^{-2}$ ) auftreten, ist diese Bedingung in der Regel angenähert erfüllt. Wegen des Einflusses der Sättigung in anderen Fällen wird auf den nächsten Abschnitt verwiesen.

Die Amplitude des  $H_1$ -Feldes kann aber die Relaxationszeit  $T_1$  und damit in den Fällen, wo diese die Linienbreite bestimmt, auch  $\Delta\nu$  noch in anderer Weise beeinflussen als durch die Sättigungsverbreiterung. Mit dem hochfrequenten  $H_1$ -Magnetfeld ist stets auch ein elektrisches Feld  $E_1$  gleicher Frequenz verbunden. Man bringt zwar die Meßprobe im Hohlraumresonator an einen Ort maximaler magnetischer und minimaler elektrischer HF-Feldstärke; trotzdem ist letztere natürlich keinesfalls über das ganze Probenvolumen gleich Null. Dieses hochfrequente elektrische Feld veranlaßt polare Moleküle zu erzwungenen Schwingungen und verstärkt somit die Intensität des magnetischen Rauschens selektiv gerade in der Umgebung der LARMOR-Frequenz und verkürzt somit  $T_1$ ; vgl. die gestrichelte Kurve in Abb. 10.

Dazu ist allerdings notwendig, daß die polaren Moleküle den hochfrequenten Schwingungen folgen können. Bei den leichten Lösungsmittelmolekülen, wie Wasser, Methanol und dergleichen, ist dies im Gebiet von 10 000 MHz im allgemeinen noch der Fall, allerdings liegt diese Frequenz bereits im Dispersionsgebiet; die Moleküle können dem elektrischen Wechselfeld nur mit einer Phasenverschiebung und dementsprechenden Verlusten folgen. Infolgedessen ist zu erwarten, daß  $T_1$  von der Frequenz und der Intensität des Hochfrequenzfeldes abhängig ist.

Eine entsprechende Abhängigkeit von der Inten-

sität des HF-Feldes bei der kernmagnetischen Resonanz tritt aus Gründen, die durch die Meßtechnik bedingt sind, nicht auf. Eine Abhängigkeit von der Frequenz kommt hier im allgemeinen nicht in Frage, weil die viel niedrigeren Frequenzen der kernmagnetischen Resonanz unter dem Dispersionsgebiet der Orientierungspolarisation liegen. An Stelle des Hohlraumresonators wird bei der Kernresonanz ein aus einer Spule und einem Kondensator bestehender Schwingungskreis verwendet; dabei ist das magnetische HF-Feld in der Spule und das elektrische im Kondensator konzentriert und beide räumlich soweit voneinander getrennt, daß das elektrische HF-Feld nicht auf die Meßproben wirkt. Läßt man jedoch, z. B. durch Anbringung eines zusätzlichen Kondensators, ein elektrisches HF-Feld in der LARMOR-Frequenz auf die Meßprobe einwirken, so müßte eine Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  von der Intensität dieses Feldes auch bei der kernmagnetischen Resonanz nachweisbar sein.

### b) Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Eine wesentliche Voraussetzung für den Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist, daß die beobachtete Linienbreite wirklich durch den dargestellten Relaxationsmechanismus bestimmt wird und nicht durch die Apparatur und das Meßverfahren bedingt ist. Dazu ist vor allem eine ausreichende Homogenität des statischen Magnetfeldes  $H_0$  notwendig. Die Linienbreite der schmalsten HFS-Linien, etwa im Spektrum von Wursters Blau, Abb. 6, beträgt etwa 0,4 Oe. bei einer Gesamtfeldstärke von ca. 3400 Oe. Die erforderliche Feldhomogenität ist also besser als ein Teil in  $10^4$ , was bei Verwendung des 12 Zoll-Varian-Magnets und einem Pol-Abstand von 2,5 Zoll auf jeden Fall gegeben ist.

Schwieriger ist in manchen Fällen der Ausschluß der Sättigungsverbreiterung. Die Mikrowellenbrücke des Varian-Spektrometers arbeitet mit ziemlich hoher HF-Leistung, wie bereits im experimentellen Teil erwähnt wurde. Sie ist so konstruiert, daß bei vernachlässigbarer Sättigung die Signalamplitude mit abnehmender Mikrowellenintensität stark abnimmt. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Mikrowellenintensität mit Hilfe eines Dämpfungsgliedes so lange geschwächt, bis 1. die Signalamplitude mit abnehmender Intensität abnahm, und 2. ein Einfluß auf die Linienbreite nicht mehr festgestellt werden konnte. Auf diese Weise konnte eine wesentliche Beeinflussung der Resultate durch Sättigungs-

verbreiterung empirisch ausgeschlossen werden; eine genauere Prüfung evtl. noch vorhandener geringer Sättigungseinflüsse ist nach entsprechender Abänderung der Meßapparatur geplant.

Die in Abb. 2 a – e dargestellten Ergebnisse sind mit Hilfe der entwickelten theoretischen Vorstellungen verständlich. Bei den üblichen Lösungsmitteln niedriger Viskosität ist die Korrelationszeit  $\tau_c$  kurz und die Intensität der FOURIER-Komponente in der LARMOR-Frequenz  $v_L$  groß; die durch diese bestimmte Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  ist kurz und liefert somit nach Gl. (6) einen wesentlichen Beitrag für die Linienbreite. Bei Übergang zu höherer Viskosität, in Paraffin bzw. in einem Gemisch von Äthanol/Glycerin, wird  $\tau_c$  länger,  $T_1$  ebenfalls länger mit dem Resultat, daß die Linienbreite abnimmt und die HFS aufgelöst wird.

Abb. 2 f scheint eine Ausnahme zu bilden, da die Viskosität von Dimethylsulfoxid in der Größenordnung derjenigen der Lösungsmittel der Abb. 2 a – c und keineswegs etwa mit der von Paraffin vergleichbar ist. Hier haben wir ein Beispiel für eine durch die Viskosität  $\eta$  nicht erfaßbare intermolekulare Wechselwirkung. Diese kann sowohl auf dem sehr hohen Dipolmoment beruhen; andererseits ist Dimethylsulfoxid wegen der hier zur Verfügung stehenden  $d$ -Orbitals des Schwefels auch besonders zur Ausbildung von Molekülkomplexen befähigt. Welcher von beiden Faktoren überwiegt, ist schwer abzuschätzen.

Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt die Messung in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen, Abb. 4. Äthanol hat eine stark temperaturabhängige Viskosität; bei  $+20^\circ\text{C}$  z. B. beträgt  $\eta = 0,0012$ , bei  $-100^\circ\text{C}$  dagegen  $\eta = 0,47$ . Im Bereich geringer Viskosität ist  $2\pi v_L \tau_c \ll 1$ ; dementsprechend ist  $T_1$  sehr kurz und die Linienbreite so groß, daß keine HFS aufgelöst wird. Mit abnehmender Temperatur, zunehmender Viskosität wird  $\tau_c$  länger,  $T_1$  länger, man erkennt die ersten Anzeichen der Auflösung einer HFS (Abb. 3 b). Bei ganz tiefen Temperaturen ist  $2\pi v_L \tau_c \gg 1$ ;  $T_1$  ist so lang, daß es keine Rolle mehr spielt,  $\Delta\nu = 1/T_2$  wird nach Gl. (6) durch die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2'$  bestimmt, die hier wegen der hohen Intensität der „nahe Null“-Frequenzen bereits so kurz ist, daß die HFS vollständig verschmiert wird (Abb. 4 f). Dazwischen gibt es ein Minimum der Linienbreite  $\Delta\nu$  und somit beste Auflösung der HFS (Abb. 4 d).

In Abschnitt III a wurde erwähnt, daß der Beitrag der Elektronen-Spins bei Konzentration  $c < 10^{-3}$  Mol/l vernachlässigt werden kann. Dies gilt nur für Monoradikale; bei der angegebenen Konzentration ist der mittlere Abstand zwischen 2 Radikalen von der Größenordnung 100 Å, während der Abstand zwischen den beiden ungepaarten Elektronen im Diradikal Porphyrindin von der Größenordnung 10 Å ist. Das Magnetfeld eines Elektronen-Spins im Abstand 10 Å beträgt etwa 9 Oe, dasjenige eines Protons in 1 Å Abstand etwa 14, in 2 Å Abstand etwa 1,8 Oe. Beide sind also durchaus von vergleichbarer Größe, so daß das zweite Elektron des Diradikals bei der Betrachtung der Relaxation keineswegs vernachlässigt werden kann. Damit hängt es wohl auch zusammen, daß sich bei dem Monoradikal Porphyrindin in Äthanol bei Z. T. eine deutliche Auflösung des Resonanzsignals in 3 Hauptlinien ergibt, während man bei dem sehr ähnlich gebauten Porphyrindin nur 2 Schultern der Resonanzabsorptionskurve beobachtet.

Nach dem bisher gesagten besteht im großen und ganzen qualitative Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Überlegungen. Es wurden jedoch auch einige Beobachtungen gemacht, für die eine Erklärung bisher fehlt. Dazu gehören: 1. Die Abhängigkeit der Linienbreite von Größe und Form des Meßgefäßes, die nicht auf der Inhomogenität des  $H_0$ -Feldes beruht. 2. Das Auftreten einer gewissen Temperatur-Hysterese.

Es erscheint notwendig, bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen besonders auf den Einfluß gelösten Sauerstoffs, auf die spezifische Wechselwirkung zwischen den gelösten Substanzen und den verschiedenen Lösungsmitteln, insbesondere auf die Frage der Bildung von Molekülkomplexen, sowie auf den Einfluß der Intensität des elektrischen und magnetischen Vektors des  $H_1$ -Feldes zu achten.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann abschließend folgendes gesagt werden: Durch die Auswahl geeigneter Lösungsmittel, Konzentrationen und Temperaturen lassen sich die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2'$  so beeinflussen, daß die durch beide bestimmte Linienbreite zu einem Minimum wird. Auf diese Weise kann man optimale Auflösungen der HFS erreichen.

Herrn A. UEBERLE danke ich für die Durchführung der Messungen, Herrn F. LEIBLE für die Anfertigung der Apparaturen.