

Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation und Hyperfeinstruktur freier Radikale in Lösung mit Hilfe der dynamischen Kernpolarisation¹

Von J. HAUPT * und W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 17 a, 1011–1022 [1962]; eingegangen am 29. Juli 1962)

Mit Hilfe einer Doppelresonanztechnik lassen sich durch Beobachtung von magnetischen Protonenresonanzen über den OVERHAUSER-Effekt Aussagen über Elektronenspinresonanzspektren freier Radikale in Lösung gewinnen. Im theoretischen Teil wird die Abhängigkeit des meßbaren Vergrößerungsfaktors der Protonenpolarisation von den physikalischen Eigenschaften der Elektronenspinresonanz untersucht. Die abgeleiteten Beziehungen schließen Einzellinien, separierte Hfs-Spektren und inhomogen verbreitete Linien aller Art ein, sie sind anwendbar auf starke und schwache Magnetfelder. Insbesondere werden Möglichkeiten zur Messung von Hyperfeinstrukturen, zur Bestimmung der elektronischen Relaxationszeiten und zu weiteren Aussagen über die Elektronenspinrelaxation aufgezeigt.

Die Experimente beschäftigten sich mit der Ausmessung von Hyperfeinstrukturen und mit der Relaxation. Die Hyperfeinstrukturen von $K_2(SO_3)_2NO$, DPPH, $(NO_2C_6H_5)_2NO$ und $(CH_3O-C_6H_5)_2NO$ im schwachen Magnetfeld werden mittels der BREIT-RABI-Formel interpretiert und die Kopplungskonstanten angegeben. Messungen der Linienbreite und von T_1 gestatten Aussagen über die Relaxationsmechanismen einer Reihe aromatischer Radikale in zwei verschiedenen Lösungsmitteln. Für schwache Radikalkonzentrationen wird ein Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus diskutiert. Die aus den dipolaren Wechselwirkungsanteilen abgeleiteten Korrelationszeiten werden mit Untersuchungen der Kernrelaxation in den gleichen Proben verglichen. Eine Interpretation der Ergebnisse durch Austauschwechselwirkungen bestätigte für starke Konzentrationen im wesentlichen die Theorie von KIVELSON.

In Lösungen, die gleichzeitig Elektronenspins und Kernspins enthalten, läßt sich die Kernmagnetisierung durch Anregung von Elektronenspinresonanz-(ESR)-Übergängen beeinflussen. Durch OVERHAUSER-Effekt^{2,3} kann eine dynamische Polarisation von Atomkernen erzeugt werden, die von Art und Stärke der Wechselwirkung der Spinarten im betreffenden Magnetfeld und vom ESR-Sättigungsgrad abhängt. Auf diese Weise können die Wechselwirkungsmechanismen studiert und in der Kernresonanzspektroskopie schwache Resonanzsignale beträchtlich verstärkt werden. Umgekehrt stellt die Beobachtung der Lösungsmittelprotonenresonanz über die dynamische Polarisation eine empfindliche Untersuchungsmethode für Elektronenspinresonanzspektren von gelösten freien Radikalen dar. In einer früheren Arbeit⁴ wurden mit diesem Verfahren die verschiedenen Übergänge eines im magnetischen Übergangsgebiet gut aufgelösten Hyperfeinstrukturspektrums gemessen und Rückschlüsse auf das Relaxationsverhalten gezogen. In der vorliegenden Untersuchung wird die Anwendungsmöglichkeit auf be-

liebige ESR-Linien mit homogener und inhomogener Verbreiterung ausgedehnt. Einbezogen sind unter anderem auch unvollständig aufgelöste Hyperfeinstrukturen.

Die experimentellen Arbeiten erfolgten in einem relativ schwachen Magnetfeld von etwa 15 Oersted. Abgesehen vom geringeren Aufwand zeichnen sich viele Hyperfeinstrukturen in diesem Gebiet dadurch aus, daß sich wegen der gemischten Energiezustände besonders viele Übergänge anregen lassen. Während ESR-Hohlrohrspektrometer für tiefe Resonanzfrequenzen nicht mehr in Frage kommen, und auf einfache Absorption ansprechende Radiofrequenzkreise für Lösungen nicht die erforderliche Empfindlichkeit besitzen, eignet sich dieses Verfahren besonders gut für solche Untersuchungen. Es hat – wie gezeigt wird – den Vorteil, gleichzeitig eine Meßmöglichkeit für die elektronischen Relaxationszeiten zu bieten.

Für Strukturuntersuchungen von Flüssigkeiten sind neben dem Studium des Kernrelaxationsverhaltens⁵ Aussagen über die Elektronenspinrelaxa-

¹ Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung in Stuttgart, Phys. Verhandlungen, 1962.

* Der experimentelle Teil enthält Auszüge aus der Dissertation von J. HAUPT (D 77).

² A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

³ A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

⁴ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **15 a**, 927 [1960].

⁵ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17 a**, 405 [1962].



tion von paramagnetischen Zusätzen besonders interessant. Da im Gegensatz zur magnetischen Kernrelaxation noch keine befriedigende Theorie vorliegt, die die Wirkungen der verschiedenen Relaxationsmechanismen quantitativ richtig beschreibt und auch experimentelles Material nur spärlich vorhanden ist, wurde auf Messung und Deutung des Relaxationsverhaltens einer Reihe aromatischer freier Radikale besonderer Wert gelegt.

Theoretischer Teil

Die betrachteten Lösungen mögen freie Radikale mit N ungepaarten Elektronenspins pro cm^3 (Elektronenspinquantenzahl S , g -Faktor g) und Lösungsmittelmoleküle mit einem Kernmoment μ_L (Kern-drehimpulsquantenzahl I_L) enthalten. Die gyromagnetischen Verhältnisse betragen

$$\gamma_S = (g \mu_B) / \hbar \quad \text{und} \quad \gamma_L = \mu_L / (I_L \hbar).$$

Außerdem besitzen die Radikalmoleküle im allgemeinen selbst noch Atomkerne mit einem magnetischen Moment (Kern-drehimpulsquantenzahl I). Die (statische) FERMI-Kontaktwechselwirkung $AI \cdot S$ führt zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung (Hfs). Die $I_L - S$ -Wechselwirkung wird, da Kern- und Elektronenspins in der Flüssigkeit von verschiedenen Molekülen getragen werden, durch die BROWNSCHE Molekularbewegung, also durch statistisch schwankende Zeitfunktionen beschrieben. Sie besitzt, solange die Korrelationszeit der Bewegung τ_c klein genug ist, keinen statischen Anteil und bewirkt Relaxation. In einem magnetischen Gleichfeld $H_z = H_0$ führt die letztgenannte Kopplung bei Änderungen der Elektronenspin-Gleichgewichtsverteilung zu einer dynamischen Polarisation der Lösungsmittelatomkerne³. Auf diese Weise liefert die Messung der Lösungsmittelkernresonanz Informationen über Eigenschaften der Elektronenspins einschließlich Relaxation und Hyperfeinstruktur.

Die Abhängigkeit der dynamischen Kernpolarisation von den verschiedenen Parametern⁶ läßt sich im stationären Zustand in der Form

$$P_z/P_0 = 1 - \varrho f s \cdot \gamma_S / \gamma_L = 1 - F s \quad (1)$$

schreiben. Es bedeuten: ϱ einen Kopplungsfaktor für die $I_L - S$ -Wechselwirkung. Im Falle einer reinen Dipolkopplung zwischen den Spins und genü-

gend schneller Bewegung ($\omega_s^2 \tau_c^2 \ll 1$) ist $\varrho = \frac{1}{2}$; f einen Streufaktor $0 \leq f \leq 1$, der nur von der Kernrelaxation abhängt, und s einen Sättigungsparameter, der ausschließlich Eigenschaften der Elektronenspins enthält.

Unserer Problemstellung entsprechend interessiert in der weiteren Diskussion die Abhängigkeit von s . Die anderen Parameter wurden in der Meßgröße $F = \varrho f \gamma_S / \gamma_L$ zusammengefaßt, die sich experimentell aus der Messung des Vergrößerungsfaktors der Kernpolarisation gegenüber dem Gleichgewichtswert P_0 bei Extrapolation auf $s = 1$ bestimmen läßt. s selbst ist definiert als

$$s = (\Pi_0 - \Pi_z) / \Pi_0, \quad (2)$$

worin Π_z und Π_0 die Elektronenspinpolarisationen bei Anregung einer Resonanz bzw. im thermischen Gleichgewicht bedeuten. Für das Verhältnis der Gleichgewichtswerte von Π und P gilt

$$\Pi_0/P_0 = (\gamma_S(S+1))/(\gamma_L(I_L+1)).$$

Wenn der Zustand des Radikals (S, I) im Magnetfeld durch die Wellenfunktion ψ_m mit der magnetischen Quantenzahl m beschrieben wird, ergibt sich die Elektronenpolarisation aus

$$\Pi_z = - (1/S) \sum_m (m | S_z | m) (N_m/N). \quad (3)$$

Dabei ist S_z die z -Komponente des Spinoperators $\mathbf{S}(S_x, S_y, S_z)$, N_m die Besetzungszahl des Zustandes ψ_m ; die Summation erstreckt sich über alle Zustände. Ein magnetisches Hochfrequenzfeld

$$H_x = 2 H_1 \cos \omega t \quad (4)$$

kann die Polarisation (3) durch Anregung von magnetischen Dipolübergängen stark beeinflussen, wenn die Frequenz ω einer der möglichen Übergangsfrequenzen nahekommt. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Übergänge durch Absorption oder Emission beträgt nach der Störungsrechnung

$$W_{ik} = 2 \pi \gamma_S^2 H_1^2 g (\omega - \omega_{ik}) \cdot |(m_i | S_x | m_k)|^2. \quad (5)$$

Die Linienformfunktion $g(\omega - \omega_{ik})$ ist normiert,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega - \omega_{ik}) d\omega = 1,$$

und hat ihr Maximum für $g(0) = T_2^{ik}/\pi$ (Definition der transversalen Relaxationszeit T_2^{ik}). Schließlich wird zur Beschreibung von Zustandsänderungen durch induzierte oder strahlungslose Übergänge ein Differentialgleichungssystem benötigt, das den irreversiblen Ausgleichsprozeß beschreibt, der zu einer

⁶ Zu Bezeichnungsweise und Literaturhinweisen vgl. Anm. 4.

stationären Gleichgewichtseinstellung führt. Für irgendeinen Zustand m gilt für die Änderung der Besetzungszahl⁷

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_n \{ -N_m(w_{mn} + W_{mn}) + N_n(w_{nm} + W_{nm}) \}. \quad (6)$$

$W_{nm} = W_{mn}$ ist durch (5) gegeben, für strahlungslose Übergänge durch Kopplung des Spinsystems an das Gitter besteht die Beziehung

$$w_{nm}/w_{mn} = \exp \{ \hbar \omega_{nm} / (kT) \},$$

die eine BOLTZMANN-Verteilung zustande kommen läßt.

Die weitere Aufgabe besteht darin, über (2) und (3) den Parameter s mit Hilfe von (5) und (6) mit den Eigenschaften des Elektronenspinsystems in Beziehung zu bringen. Das Ergebnis hängt von der Art des Elektronenresonanzspektrums ab.

Einzelner ESR-Übergang

Es ist $S = \frac{1}{2}$ und $I = 0$ (keine Hyperfeinstruktur). Wenn Δ die relative Besetzungszahldifferenz zwischen den beiden Zuständen $m = -\frac{1}{2}$ und $m = +\frac{1}{2}$ bedeutet, ist nach (3) $\Pi_z = \Delta$ und nach (2)

$$s = 1 - \Delta/\Delta^0.$$

(6) reduziert sich zu

$$\frac{d\Delta}{dt} = -\frac{\Delta - \Delta^0}{T_1} - 2\Delta W,$$

woraus sich im stationären Zustand

$$\Delta = \Delta^0 / (1 + 2W T_1) \quad (7a)$$

ergibt. Es wurde $\frac{1}{2}\bar{w} = T_1$ (Spin-Gitter-Relaxationszeit) gesetzt. Damit folgt

$$s = \frac{2W T_1}{1 + 2W T_1} = \frac{\sigma g(\omega - \omega_0)}{1 + \sigma g(\omega - \omega_0)}, \quad (8)$$

$\sigma \equiv \pi \gamma_s^2 H_1^2 T_1$, ω_0 = Übergangsfrequenz.

Aus der Messung von P_z/P_0 nach (1) für $\sigma g \gg 1$ ergibt sich F , aus der Messung für $\sigma g \ll 1$ mit bekanntem F folgt σ bzw. T_1 und der Verlauf von $g(\omega - \omega_0)$ bzw. T_2 .

Hyperfeinstrukturspektrum mit scharf getrennten Komponenten

Im Grenzfall starker Magnetfelder (ZEEMAN-Energie \gg Hyperfeinaufspaltung) sind die Verhältnisse für $S = \frac{1}{2}$ sofort überschaubar. m_s und m_I sind gute

Quantenzahlen zur Beschreibung der Energiezustände. Mit m_s in (3) folgt

$$\Pi_z = - \sum_m \frac{m_s}{S} \frac{N_m}{N} = \sum_{(ik)} \Delta_{ik}. \quad (9)$$

Die Summation erstreckt sich auf der rechten Seite über alle Besetzungszahldifferenzen Δ_{ik} der erlaubten Übergänge $i \longleftrightarrow k$, $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$. Im stationären Zustand ist die linke Seite von (6) gleich Null zu setzen. Da unter den gegebenen Voraussetzungen jedes Hyperfeinstrukturniveau m nur mit einem n durch erlaubte Übergänge verbunden ist, reduziert sich jede der m -Gleichungen auf nur ein Summationsglied. Daraus folgt für irgendeinen Übergang $i \longleftrightarrow k$, wenn wie in (7) die Relaxationszeit T_1 eingeführt wird,

$$\Delta_{ik} = \Delta_{ik}^0 / (1 + 2W_{ik} T_1^{ik}). \quad (7b)$$

Für s ergibt sich nach (2) aus (7b), (9) und (5) schließlich

$$s = \sum_{(ik)} \frac{\sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})}{1 + \sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})} h(\omega_{ik}) \quad (10)$$

mit $\sigma_{ik} \equiv 4\pi \gamma_s^2 H_1^2 T_1^{ik} |(m_i | S_x | m_k)|^2$

und $\sum_{(ik)} h(\omega_{ik}) = 1$.

Der Gewichtungsfaktor beträgt in diesem Falle

$$h(\omega_{ik}) = \frac{\Delta_{ik}^0}{\sum_{(ik)} \Delta_{ik}^0} \approx \frac{\omega_{ik}}{\sum_{(ik)} \omega_{ik}} \approx \frac{1}{2I+1},$$

d. h. alle Übergänge sind bezüglich der Erzeugung einer dynamischen Kernpolarisation gleichgewichtig. Die Möglichkeit, daß durch Hyperfeinwechselwirkung mit mehr als einem Atomkern von vornherein eine ungleich gewichtige Verteilung besteht, bleibt davon natürlich unberührt.

Das Ergebnis (10) besitzt auch für den allgemeinen Fall aufgelöster Hfs-Spektren bei beliebigem Magnetfeld Gültigkeit. Allerdings werden die einzelnen $h(\omega_{ik})$ ungleich, und ihre explizite Berechnung ist nur unter speziellen Annahmen möglich. Bei Kenntnis der Wellenfunktionen ψ_m kann Π_z aus (3) als Funktion der Besetzungszahlen ermittelt werden. Zu deren Bestimmung muß das für $dN_m/dt = 0$ in N_i homogene lineare Gleichungssystem (6) gelöst werden. Das ist nur möglich, wenn Annahmen über den Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus gemacht werden, um die w_{ik} bzw. T_1^{ik} zumindest bis auf

⁷ Die Ableitung dieser Gleichung aus der SCHRÖDINGER-Gleichung ist ein schwieriges und noch nicht vollständig gelöstes Problem in der allgemeinen Theorie irreversibler Pro-

zesse“ (vgl. A. ABRAGAM, Nuclear Magnetism, Oxford 1961, S. 274).

einen gemeinsamen Faktor anzugeben. Diese Berechnungen wurden für das Nitrosodisulfonaträdiral unter Zugrundelegung eines isotropen Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus durchgeführt⁴ und die Summanden von (10) explizit errechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die Messung von P_z/P_0 nach (1) wird für jede Resonanz, also für jeden Summanden in (10) getrennt durchgeführt, sie liefert $Fh(\omega_{ik})$ für $\sigma g \gg 1$, für $\sigma g \ll 1$ wieder $g(\omega - \omega_{ik})$ sowie T_1^{ik} und T_2^{ik} . Dabei muß darauf geachtet werden, daß bei zu großen Wechselfeldamplituden H_1 nicht etwa Nachbarübergänge mitangeregt und somit mehrere Terme in (10) zugleich wirksam werden.

Inhomogen verbreiterte ESR-Linien

Bei komplizierten Hfs-Spektren ist die Auflösung häufig so schlecht, daß die einzelnen Komponenten nicht mehr unterscheidbar sind. Die folgende Diskussion gilt allgemein für beliebige Ursachen einer inhomogenen Linienverbreiterung, also für den Fall, daß einzelne „Spinpakete“ verschiedene lokale Magnetfelder „sehen“, die durch eine stetige Verteilungsfunktion beschrieben werden können. Auch in diesem Fall gilt das Ergebnis (10), worin allerdings ein Grenzübergang von der Summe zum Integral vorgenommen werden muß

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})}{1 + \sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})} h(\omega_{ik}) d\omega_{ik} \quad (11)$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} h(\omega_{ik}) d\omega_{ik} = 1$.

$h(\omega_{ik}) d\omega_{ik}$ charakterisiert jetzt die relativen Gewichte des Beitrages der Spins mit einer LARMOR-Frequenz zwischen ω_{ik} und $\omega_{ik} + d\omega_{ik}$. Die inhomogene Linienverbreiterung ist zuerst von PORTIS für F -Zentren⁸ diskutiert worden. Ähnliche Überlegungen haben POINDEXTER für den OVERHAUSER-Effekt in Erdöl⁹ und ÜBERSFELD und MOTCHANE für den Festkörpereffekt angestellt¹⁰.

Das Integral (11) ist in zwei Fällen elementar lösbar, derart, daß die dynamische Kernpolarisation mit den ESR-Parametern in einen einfachen Zusammenhang gebracht werden kann:

1. Die inhomogene Linienverbreiterung ist sehr viel größer als die Breite der einzelnen (nicht aufgelösten) Linien,

2. die lokale Feldverteilung besitzt LORENTZ-Form.

Der erste Fall schließt in sich, daß H_1 nicht zu groß ist, da andernfalls Sättigungsverbreiterung eintritt und die Voraussetzung 1. zerstört. $g(\omega - \omega_{ik})$ ist bei Gültigkeit von 1. nur für $\omega \approx \omega_{ik}$ von Null verschieden, über diesen Bereich ändert $h(\omega_{ik})$ sich kaum, so daß es vor das Integral gezogen werden kann. Wenn weiter $g(\omega - \omega_{ik})$ LORENTZ-Form besitzt,

$$g(\omega - \omega_{ik}) = \frac{T_2^{ik}}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_{ik})^2 (T_2^{ik})^2} \quad (12)$$

und alle T_1^{ik} , T_2^{ik} und W_{ik} über den betrachteten Frequenzbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind, ergibt sich aus (11)

$$s = h(\omega) \cdot \frac{\sigma T_2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_{ik}}{1 + (\omega - \omega_{ik})^2 (T_2^{ik})^2 + (\sigma/\pi) T_2} \quad (13)$$

$$= (\sigma h(\omega)) / \sqrt{1 + (\sigma/\pi) T_2}.$$

Im zweiten Fall läßt sich schreiben

$$h(\omega_{ik} - \omega_0) = \frac{T_2^*}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega_{ik} - \omega_0)^2 T_2^{*2}}. \quad (14)$$

Wenn auch g LORENTZ-Form besitzt und für T_1^{ik} , T_2^{ik} und W_{ik} wieder die gleichen Voraussetzungen gelten, ergibt die Integration von (11)

$$s = \frac{\sigma/\pi}{\sqrt{1 + (\sigma/\pi) T_2}} \frac{\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}, \quad (15)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + (\sigma/\pi) T_2}. \quad (16)$$

Die Messung von $P_z/P_0(\omega)$ mit $(\sigma/\pi) T_2 \ll 1$ liefert also im ersten Fall den Verlauf von $h(\omega)$, im zweiten den Linienbreitenparameter $\tau(H_1)$ der resultierenden LORENTZ-Kurve. Bei Kenntnis von F nach (1) kann dabei auch σ in (13) oder (15) gemessen und damit T_1 ermittelt werden. F wird aus der „Sättigungskurve“, der Messung von $P_z/P_0(H_1)$ für $\omega = \omega_0$ bestimmt. Ihr Verlauf ist von Fall zu Fall verschieden. Bei starker inhomogener Verbreiterung folgt s für nicht zu große H_1 zunächst (13), während bei sehr großen H_1 besser (15) erfüllt ist, zumal die spezielle Kurvenform bei Eintreten von Sättigungsverbreiterung keine große Rolle mehr spielt.

s geht für $\sigma T_2/\pi \gg 1$ entsprechend

$$s = \frac{1}{1 + (1/T_2^*) \sqrt{T_2 \pi/\sigma}}$$

⁸ A. M. PORTIS, Phys. Rev. **91**, 1071 [1953].

⁹ E. H. POINDEXTER, J. Chem. Phys. **36**, 507 [1962].

¹⁰ J. L. MOTCHANE, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 1614 [1962].

mit steigendem H_1 gegen 1. Wenn dagegen die inhomogene Linienverbreiterung klein ist — dieser Fall tritt z. B. ein, wenn sie durch Austausch ausgemittelt wird —, und $1/T_2^* < 1/T_2$ geht s für $\sigma T_2/\pi \gg 1$ entsprechend

$$s = 1/(1 + \pi T_2/\sigma)$$

gegen 1. Bei der Ausmessung inhomogen verbreiteter Linien und nicht aufgelöster Strukturen müssen experimentell so starke H_1 -Felder zur Verfügung stehen, daß die Sättigungskurve, auch wenn ihr genaues Gesetz vorerst noch nicht bekannt ist, ermittelt und ohne großen Fehler auf $H_1 \rightarrow \infty$ extrapoliert werden kann.

Experimenteller Teil

Apparativer Aufbau und Meßmethodik

Das Prinzip der benutzten Doppelresonanztechnik wurde bereits früher beschrieben und ein Blockschaltbild angegeben⁴. Wesentlicher Bestandteil ist ein empfindliches Schwachfeld-Kernresonanzspektrometer, das in der weiterentwickelten Form die genaue Messung auch von kleinen P_z/P_0 -Werten über die Resonanzabsorption gestattet. Dies wurde durch Verwendung einer „Q-Meter“-Schaltung mit elektronisch erhöhter Güte der Kernresonanzspule erreicht, an die sich ein selektiver Verstärker und ein phasenempfindlicher Detektor anschließen. Gemessen werden die „u-Signale“, die in Gegenwart einer schnellen Magnetfeldmodulation entstehen¹¹. Langsame und schnelle adiabatische Resonanzdurchgänge wurden benutzt¹².

Nachweis der Kernresonanzabsorption und Anregung der Elektronenresonanzübergänge erfolgten mit Hilfe des Spulensystems der Abb. 1. Die Meßprobe ist von einigen Drahtwindungen umgeben, die bei geeigneter Anpassung an Hochfrequenzgeneratoren magnetische (H_1)-Wechselfelder bis zu 8 Oersted im Frequenzbereich 15 bis 100 MHz erzeugen können. Die Windungen der Kernresonanzspule sind durch eine mit Schlitzfenstern versehene Abschirmung getrennt. Die Proben temperatureinstellung erfolgt wegen der etwa 10 cm³ großen Probe zunächst außerhalb des Spulensystems; die Zuführung eines gekühlten bzw. erhitzten Gases dient zur Konstanthaltung der Temperatur. Der Probenbehälter ist mit einem Handgriff austauschbar.

Zur Messung der Sättigungskurven diente ein HF-Leistungssender mit einer Ausgangsleistung von max. 50 W. Die Verdrosselung, Abblockung und Filterung dieses Senders und der angepaßten ESR-Spule hatten so sorgfältig zu erfolgen, daß keine störende Rückwirkung auf andere Apparateile stattfindet. Zur Messung von

P_z/P_0 bei kleinen Hochfrequenzfeldern und in Abhängigkeit von der ESR-Frequenz wurde ein kommerzieller Leistungssender über geeignete Anpassungsglieder an die Spule angeschlossen. Dieses Gerät ist über weite Frequenzbereiche durchstimmbare.

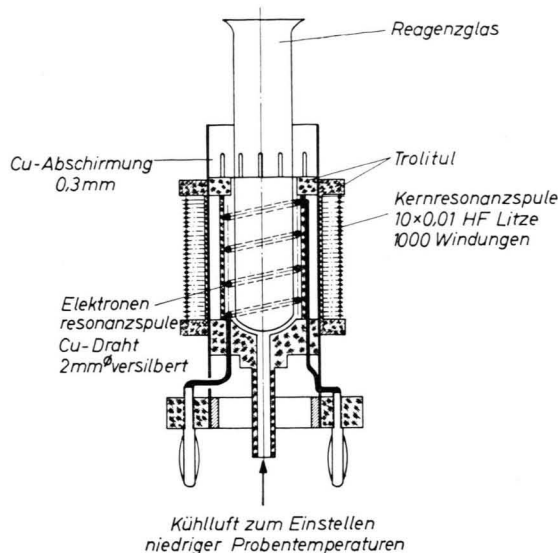


Abb. 1. Längsschnitt durch das Doppelresonanz-Spulensystem.

Bei den Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation und Hyperfeinstruktur freier Radikale erfolgten dem theoretischen Teil dieser Arbeit entsprechend folgende Messungen:

1. Protonenresonanz ohne irgendeine ESR-Anregung ($\sim P_0$),
2. Protonenresonanz als Funktion der ESR-Anregung bei bekanntem H_1 und $\sigma g \ll 1$ ($\sim P_z$), Bestimmung von P_z/P_0 ,
3. Protonenresonanz bei fester ESR-Frequenz als Funktion von H_1 (Sättigungskurve),
4. Bestimmung der Konzentration der Elektronenspins für jede Meßprobe.

Dabei war sicherzustellen, daß das Spektrometer im ganzen Bereich linear anzeigt, waren doch die Resonanzabsorptionen unter Umständen um zwei Größenordnungen voneinander verschieden. Die Messungen der Radikalkonzentration wurden in einem 1000 Oersted-ESR-Spektrometer durch Vergleich mit einer bekannten Radikalprobe durchgeführt, die sich in dem TE₁₀₅-Mikrowellenresonator eine Hohlrohrwellenlänge entfernt befand¹³. Durch Verschieben der ganzen Anordnung im Magnetfeld erfolgten getrennte Registrierungen beider Signale ohne Veränderung der 3000 MHz-Parameter. Die elektronisch integrierten Kurven wurden ausgewertet und die Ergebnisse auf H_1 -Inhomogenität

¹¹ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARIKH, Z. Naturforsch. **16 a**, 1064 [1961].

¹² Die Durchführung von Messungen mit Hilfe des schnellen Durchgangs ist an anderer Stelle beschrieben; vgl. Anm. ⁵.

¹³ Für die Durchführung dieser Messungen und den Aufbau der Mikrowellenapparatur möchten wir Herrn Dipl.-Phys. K. KRAMER an dieser Stelle besonders danken.

genität und dielektrische Eigenschaften der Lösungsmittel korrigiert.

Beispiele von $P_z/P_0(\omega)$ -Messungen und von Sättigungskurven für verschiedene konzentrierte Radikallösungen sind in Abb. 4 enthalten.

Hyperfeinstrukturspektren im schwachen Magnetfeld

Die Messung der Intensität der Lösungsmittelprotonenresonanzabsorption bei gleichzeitiger schwacher und konstanter Hochfrequenzeinstrahlung zur Anregung von ESR dient nach (1) und (10) bzw. (11) zur Bestimmung der Struktur von Elektronenspinresonanzspektren. Dabei wird die ESR-Frequenz ω punktweise unter Konstanthaltung von H_1 verändert, während man die Protonenresonanz bei festem Magnetfeld registriert. Damit keine Sättigungsverbreiterung eintritt, muß H_1 klein genug sein ($\sigma T_2 \ll 1$). Die in den Abbildungen gezeigten Spektren gehören zu einem Magnetfeld von 15,3 Oersted (Protonenresonanz 65,000 kHz).

Die Spektren unterscheiden sich dadurch von den üblicherweise (im starken Magnetfeld) beobachteten, daß die durch die Auswahlregeln $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_l = 0$ bedingte Symmetrie verloren geht. Die durch eine magnetische Quantenzahl m zu charakterisierenden Energieniveaus entsprechen außerdem gemischten Zuständen, so daß mehr Übergänge durch nicht verschwindende Matrixelemente erlaubt sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten (5) sind im allgemeinen Funktionen der magnetischen Feldstärke. Da im Experiment Gleichfeld und Hochfrequenzfeld aufeinander senkrecht stehen, können nur Übergänge $\Delta m = \pm 1$ beobachtet werden. Die Lage der Energieniveaus wurde von BREIT und RABI¹⁴ berechnet, für $\gamma_I \ll \gamma_S$ gilt

$$\nu = -\frac{\nu_0}{2} \frac{1}{2I+1} \pm \frac{\nu_0}{2} \sqrt{1+x^2 + \frac{4mx}{2I+1}}, \quad (17)$$

$$x = \gamma_S H_0 / (2\pi \nu_0).$$

Die Nullfeldaufspaltung der Hyperfeinstruktur ν_0 steht mit der Kopplungskonstanten A im Zusammenhang

$$A = 2h\nu_0 / (2I+1).$$

Abb. 2 zeigt einen Teil des gut aufgelösten Hfs-Spektrums von Kaliumnitrosodisulfonat, $K_2(SO_3)_2NO$. Die Linien bei 23 und 69 MHz gehören zu Übergängen

$$\Delta m = -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}.$$

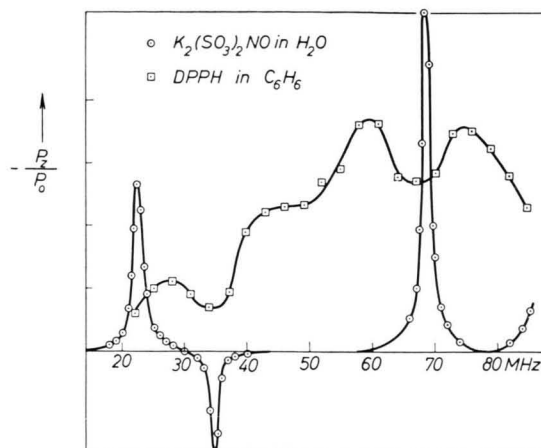


Abb. 2. Hfs-Spektren von Kaliumnitrosodisulfonat und Diphenylpicrylhydrazyl bei $H_0 = 15,3$ Oe.

Der im starken Feld verbotene Übergang $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ erscheint bei etwa 35 MHz mit positiver Kernpolarisation. Bei dipolarer Kopplung zwischen den Elektronenspins und Lösungsmittelprotonenspins können im starken Feld nur negative Protonenpolarisationen, im Übergangsgebiet und im schwachen Feld dagegen auch positive erzeugt werden. Das heißt, $h(\omega_{ik})$ in (10) und (11) kann in Abhängigkeit von Magnetfeld und Relaxationsmechanismus verschiedenes Vorzeichen besitzen. Für $K_2(SO_3)_2NO$ stimmt das mit den Berechnungen überein⁴.

Auch Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) zeigt in Lösungen eine dynamische Kernpolarisation, obwohl BERTHET und Mitarbeiter¹⁵ sie nicht nachweisen konnten. Ein Teil des Hfs-Spektrums ist in der gleichen Abb. gezeichnet. Die Linien bei 35 MHz ($\Delta m = -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$), 59 MHz ($-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) und 75 MHz ($-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$) sind mit der BREIT-RABI-Formel (17) verträglich, wenn man eine äquivalente Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Stickstoffkernen im Molekül und eine Nullfeldaufspaltung von $\nu_0 = 62$ MHz ($A/h \approx 25$ MHz) annimmt. Ein weiterer Teil des Spektrums liegt außerhalb der Skala dieser Abbildung.

In Abb. 3 wurden die Spektren für zwei organische Stickoxydradikale gezeichnet. Bis-nitrophenylstickoxyd zeigt eine 4-Linien-Hyperfeinstruktur mit Übergängen $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ (im starken Feld verboten, im schwachen Feld $\Delta F = 1$), $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ($\Delta F = 0$),

¹⁴ G. BREIT u. I. I. RABI, Phys. Rev. **38**, 2082 [1931].

¹⁵ G. BERTHET, J. P. IMBAUD, P. ACKERMANN u. R. RONDET, Bull. Ampere, fasc. spec. **9**, 674 [1960].

$-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ zusammen mit $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ($\Delta F = 1$) und $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ ($\Delta F = 1$) nach steigender Frequenz geordnet. Die erste Linie hat wieder ein umgekehrtes Vorzeichen. Aus (17) folgt mit den gemessenen Werten eine Nullfeldaufspaltung von $\nu_0 = 38$ MHz. Die relativen Intensitäten sind mit $h(\omega_{ik})$ und W_{ik} vom Feldwert abhängig.

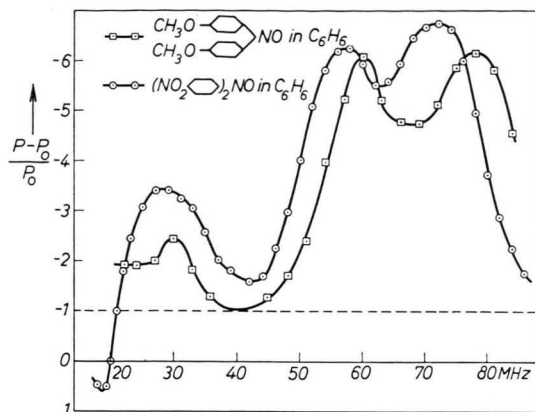


Abb. 3. Hfs-Spektren von Bis-nitrophenyl-stickoxyd und Dianisyl-stickoxyd bei $H_0 = 15,3$ Oe.

Dianisyl-stickoxyd besitzt eine ähnliche Hyperfeinstruktur, die wiederum Folge der isotropen Kontaktwechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und Stickstoffkernmoment ist. Zufällig fallen bei dem gewählten Magnetfeldwert hier zwei Übergänge mit umgekehrtem Vorzeichen bei 25 MHz zusammen ($-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$, $\Delta F = 0$ und $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$, $\Delta F = 1$), die beiden anderen Spitzen gehören zu $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$, $\Delta F = 1$ (60 MHz) und $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, $\Delta F = 1$ (78 MHz). Die Nullfeldaufspaltung ergibt sich zu 43 MHz.

Ein weiteres Beispiel für ein Hyperfeinstrukturspektrum zeigt Abb. 4 (oben links) im nächsten Abschnitt. Die unvollständig aufgelöste Struktur des negativen *Diphenylions* entspricht der Wechselwirkung mit drei ungleich gekoppelten Gruppen von 2 bzw. 4 äquivalenten Protonen. Das Spektrum kann näherungsweise durch eine totale Kerndrehimpulsquantenzahl $I = 4$ und eine Nullfeldaufspaltung von 8 MHz erklärt werden. Im Gegensatz zu den Verhältnissen im Grenzfall starker Magnetfelder liegt

das Symmetriezentrum bei höheren Frequenzen als der reinen ZEEMAN-Frequenz. Erst die mit steigender Konzentration immer wirksamer werdende Austausch-Wechselwirkung (Bild oben rechts) verlagert den Schwerpunkt zur einfachen ZEEMAN-Aufspaltung hin. Eine Erklärung gibt Gl. (17).

Paramagnetische Relaxation aromatischer freier Radikale

Durch Reduktion aromatischer Moleküle mit Hilfe von Alkalimetallen kann eine große Zahl stabiler freier Radikationen dargestellt werden¹⁶. Diese Ionen stellt man sich als Moleküle vor, denen ein ungepaartes Elektron mit π -Molekülbahncharakter hinzugefügt ist. Die experimentell beobachtbare Hyperfeinstruktur wurde von WEISSMAN¹⁷ und anderen¹⁸ mit Hilfe der Theorie von HÜCKEL¹⁹ durch eine Konfigurationswechselwirkung erklärt: der reine π -Bahn-Charakter des Grundzustandes, bei dem die Elektronendichte nur unter- und oberhalb der aromatischen Ringebeine von Null verschieden ist, mischt sich mit etwas σ -Bahn-Charakter eines angeregten Zustandes. Ziele der vorliegenden Untersuchung waren, mittels der vorher behandelten Methodik den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung auf die Elektronenspinrelaxation zu prüfen und generell Informationen über die Relaxationsmechanismen in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration und vom Lösungsmittel zu erhalten.

Einleitende Versuche hatten gezeigt, daß in Lösungen mit den verschiedensten Radikationen kondensierter Ringsysteme ein OVERHAUSER-Effekt möglich ist, der quantitativ einer dipolaren Wechselwirkung zwischen Elektronenspins und Lösungsmittelprotonenspins entspricht²⁰. Eine dynamische Kernpolarisation wurde gemessen in *Naphthalin*, *Anthracen*, *Diphenyl*, *Phenanthren*, *Pyren*, *Chrysen*, *Tetracen*, *Picen*, *Coronen* und *Acenaphthen*. Weitere Experimente beschäftigten sich mit dem Einfluß von Radikationen und Lösungsmittel auf die Kernrelaxation²¹. Die Untersuchung der Elektronenrelaxation beschränkte sich auf einige der genannten Radikale. Lösungsmittel waren *Tetrahydrofuran* (THF) und *Diäthylenglykoldimethyläther* (DGDE). Die Mes-

¹⁶ E. DE BOER u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4549 [1958].

¹⁷ S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **25**, 890 [1956].

¹⁸ Vgl. D. J. E. INGRAM, Free Radicals, Verlag Butterworth, London 1958.

¹⁹ E. HÜCKEL, Z. Phys. **70**, 204 [1931]; **83**, 632 [1933].

²⁰ J. HAUPT, K. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Phys. Verhandl. **1961**, S. 218.

²¹ J. HAUPT, K. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Int. Conf. on Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, Eindhoven 1962.

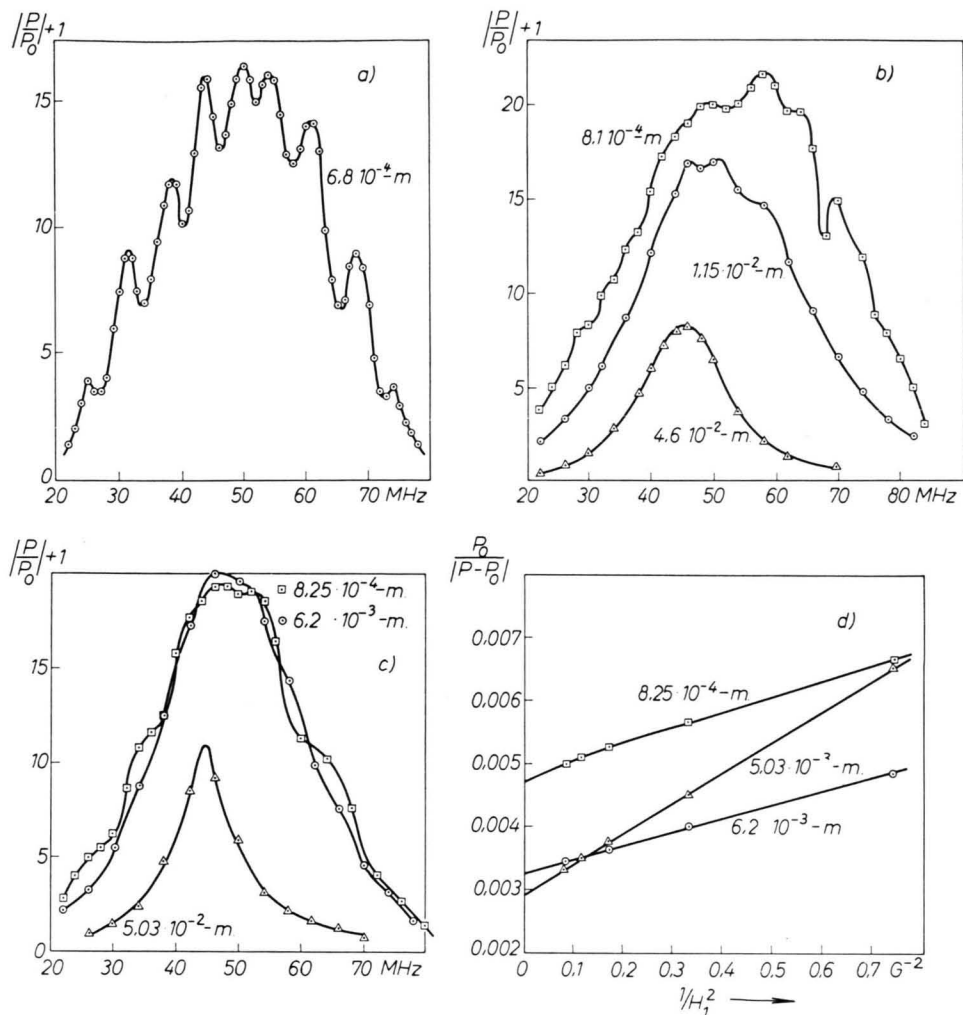


Abb. 4. Beispiele von ESR-Spektren und Sättigungskurven für verschieden konzentrierte aromatische Radikallösungen. a) Hyperfeinstruktur von Diphenyl bei 15 Gauss, b) Naphthalin in THF, c) Phenanthren in THF, d) Sättigungskurven von PHEN.

sungen erfolgten für einen Radikalkonzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$.

Von jedem untersuchten Radikalion wurden eine Reihe verschieden konzentrierter Meßproben hergestellt und die im vorletzten Abschnitt aufgezählten Messungen durchgeführt. Schwächer konzentrierte Radikallösungen zeigten eine unvollständig aufgelöste Hfs, die Spektren bestehen aus einer großen Zahl dicht beieinanderliegender Linien. Die Bestimmung von T_1 erfolgte daher über (13). Mit steigender Radikalkonzentration wurden die Strukturen regelmäßiger. Abb. 4 zeigt dafür Beispiele. An Stelle von $h(\omega)$ zur Auswertung von (13) kann bei annähernd LORENTZscher Linienform aus der Struktur

τ_0 , der Wert τ für $\sigma T_2 \ll 1$, nach (15) gemessen werden. Bei stärkster Konzentration ist der Austausch so stark, daß sich das Spektrum schon fast wie eine Einzellinie verhält und (8) gilt. Einen entsprechenden Übergang von (15) nach (8) zeigten die Sättigungskurven (Abb. 4 rechts unten) zur Ermittlung von F in (1). Wenn genügend starke Hochfrequenzfelder zur Verfügung stehen, ist der Fehler einer Extrapolation auf $1/H_1 \rightarrow 0$ nicht sehr groß. Aus den gemessenen Werten erhält man σ und damit T_1 . Die absolute Genauigkeit leidet darunter, daß H_1^2 in σ und damit in T_1 eingeht, die H_1 -Messung aber mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Aus diesem Grunde sind die relativen Werte von T_1

sehr viel genauer als die absoluten, da immer die gleiche experimentelle Anordnung benutzt wurde.

Man könnte versuchen, aus dem Verlauf der Sättigungskurven auch T_2 zu bestimmen, das ebenfalls in (13) und (15) eingeht. Die transversale Relaxationszeit bezieht sich auf eine individuelle Hfs-Komponente und nur bei starkem Austausch, der die Hfs ausmittelt, auf die Gesamtstruktur. Damit die T_2 -Abhängigkeit genügend in (13) und (15) eingeht, müssen mittlere H_1 -Werte eingestellt und dafür $h(\omega)$ bzw. τ_0 gesondert bestimmt werden. Hier wurde darauf verzichtet, da nur dann eine ausreichende Genauigkeit zu erwarten ist, wenn sehr viele Meßpunkte der Sättigungskurve maschinell ausgewertet würden.

Die Ergebnisse für Lösungen aromatischer Radikale in THF zeigt Abb. 5. Als Funktion der Konzentration sind $1/T_1$ und $1/\tau_0$ aufgetragen. τ_0 geht für schwache Konzentrationen in $\pi h(\omega)$ über, für starke Konzentrationen in T_2 . In Abb. 6 sind in gleicher Weise die Meßwerte für Lösungen in DGDE dargestellt.

$1/T_1$ erweist sich für nicht zu schwache Konzentration der Radikalkonzentration proportional. Beherrschender Relaxationsmechanismus ist in diesem Teil die magnetische *Dipol-Dipol-Wechselwirkung* zwischen den zu verschiedenen Ionen gehörenden Elektronenspins. Nach Abb. 5 beträgt die gemessene Abhängigkeit in THF für diesen Anteil

$$(1/T_1)_{\text{exp.}} = 1,4 \cdot 10^8 C_{\text{molar}}.$$

Wenn man diese Wechselwirkung berechnet und — ähnlich wie in der Theorie der Kernrelaxation^{22, 23} mit Hilfe von Korrelationsfunktionen die statistischen Schwankungsprozesse der Molekülbewegung in Rechnung stellt, so ergibt sich bei Berücksichtigung des translatorischen Anteils der Diffusionsbewegung

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\pi}{10} \gamma_S^4 \hbar^2 N \frac{\tau_c}{a^3}; \quad \omega^2 \tau_c^2 \ll 1. \quad (18)$$

τ_c ist die Korrelationszeit dieser Bewegung und a^3 der äquivalente Diffusions-Molekülradius. (18) setzt eine „ideale“ Flüssigkeit und Gültigkeit der Diffusionsgleichung voraus. Dem experimentellen Wert entspricht in (18) $\tau_c/a^3 = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ sec/cm}^3$ bzw. eine Korrelationszeit

$$\tau_c = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ sec},$$

wenn man zur Abschätzung von a eine hexagonal

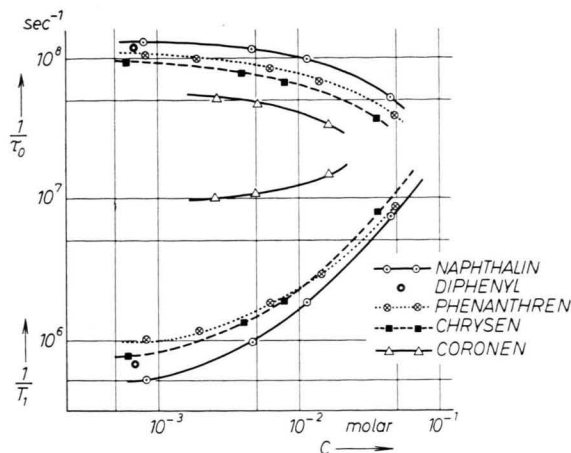


Abb. 5. Effektive Linienbreite $1/\tau_0$ und $1/T_1$ für Lösungen aromatischer Radikale in THF.

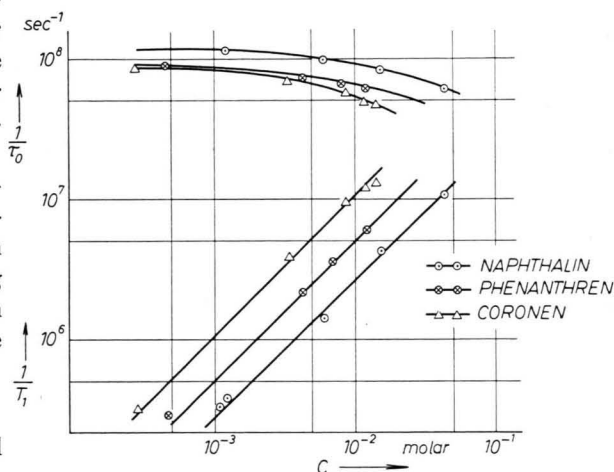


Abb. 6. Effektive Linienbreite $1/\tau_0$ und $1/T_1$ für Lösungen aromatischer Radikale in DGDE.

dichteste Kugelpackung im Lösungsmittel annimmt. Es folgt weiter, daß der häufig benutzte Ansatz von DEBYE-STOKES-EINSTEIN (Viskosität η)

$$\tau_c/a^3 = 4\pi\eta/(kT) \quad (19)$$

hier keine Gültigkeit besitzt. Darin und in dem Zahlenwert von τ_c besteht überraschend gute Übereinstimmung mit Messungen der Kernrelaxationszeiten für die gleichen Lösungen^{21, 24}. Für den Anteil der Lösungsmittelprotonenrelaxation, der auf der Wechselwirkung mit den Elektronenspins beruht, läßt sich setzen

$$\frac{1}{T_{1p}} = \frac{4\pi}{15} \gamma_S^2 \gamma_L^2 \hbar^2 S(S+1) N \frac{\tau_c}{a^3}.$$

²² N. BLOEMBERGEN, E. PURCELL u. R. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

²³ R. KUBO u. K. TOMITA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 888 [1954].

²⁴ J. HAUPT, Dissertation (in Vorbereitung).

Der Meßwert $1/T_{1p} = 2 \cdot 10^2$ C (22 °C) entspricht unter den gleichen Voraussetzungen wie vorher einem $\tau_c = 4,8 \cdot 10^{-11}$ sec. Die Temperaturabhängigkeit hatte an Stelle von (19) einen exponentiellen Charakter

$$\tau_c = \tau_c^0 \exp \{V_c/RT\}$$

mit $\tau_c^0 = 9 \cdot 10^{-13}$ sec und $V_c = 2,3$ kcal/Mol gefordert. Schon hier zeigt sich, wie Untersuchungen von Kern- und Elektronenrelaxation in gleicher Weise Aussagen über die Flüssigkeit selbst ermöglichen.

Während bei Radikallösungen in THF nur Chrysen eine geringfügige und Coronen eine etwas größere Abweichung zeigen, sind die elektronischen Relaxationszeiten in DGDE stärker vom individuellen Ion abhängig (Abb. 6). Der aus Kernrelaxationsmessungen gewonnene Wert $\tau_c/a^3(22^\circ\text{C}) = 4,8 \cdot 10^{12}$ stimmt hier nach (18) nur sehr gut mit dem Ergebnis für Naphthalin überein. Die anderen Radikale relaxieren stärker, (18) reicht zur vollständigen Beschreibung nicht aus.

Für Radikalkonzentrationen $< 10^{-3} \cdot m$, herrscht in THF-Lösungen (Abb. 5) ein konzentrationsunabhängiger Relaxationsmechanismus vor. Die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelprotonen ist um Größenordnungen kleiner ($1/T_1 \approx 10^3$); der anisotrope Anteil der Dipolwechselwirkung mit den eigenen Protonen wird durch die im theoretischen Teil erläuterte Methodik ausgeschaltet. Relaxation durch Probenverunreinigungen wie z. B. O_2 ist gerade bei den schwachen Konzentrationen äußerst unwahrscheinlich, da andernfalls die Radikale chemisch zerstört würden. Das gleiche Darstellungsverfahren wurde außerdem auch für DGDE-Lösungen angewandt, in denen dieser Relaxationsanteil nicht beobachtet werden konnte. Aus diesen Gründen liegt die Vermutung eines Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus über *Spin-Bahn-Kopplung* nahe, der allerdings überraschenderweise vom Lösungsmittel abhängt.

McCONNELL und ROBERTSON haben eine qualitative Erklärung für Abweichungen des g -Faktors bei den aromatischen Radikalen gegeben²⁵, die zur Interpretation späterer experimenteller Daten²⁶ herangezogen wurde. Durch die Mischung von bindenden und nichtbindenden σ -Elektronenzuständen mit dem π -Grundzustand der Radikale entsteht über die Spin-

Bahn-Kopplung eine g -Faktor-Anisotropie. Während für g_{\parallel} (parallel zur Symmetrieachse) keine wesentliche Beeinflussung angenommen wird, erhöht sich g_{\perp} um $2\lambda/\Delta E$, wobei $\lambda = 28 \text{ cm}^{-1}$ den 2p-Spin-Bahn-Kopplungsparameter und ΔE den Energieabstand zum angeregten Bahniveau bedeuten. Wegen $\bar{g} = (g_{\text{fr}} + 2g_{\perp})/3$, $g_{\text{fr}} = 2,00229$ ist

$$\Delta g_{\perp} = \frac{2}{3} \Delta \bar{g} = 2\lambda/\Delta E. \quad (20)$$

Nach der Theorie der Spin-Gitter-Relaxation durch Spin-Bahn-Kopplung²⁷ erfolgt in Kristallgittern Relaxation durch Kopplung der Bahnbewegung an die thermischen Gitterschwingungen. Unsere experimentellen Ergebnisse weisen über (20) auf eine Beziehung zu den gemessenen Abweichungen des g -Faktors hin. In Tab. 1 sind die auf unendlich dünne

Radikalion	$1/T_1$	\bar{g}^{26}	ΔE in cm^{-1}	$10^{22} \cdot (E)^{-4}$
Naphthalin	$4 \cdot 10^5$	0,00034	$1,3 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5$
Diphenyl	$6 \cdot 10^5$	—	—	—
Chrysen	$7 \cdot 10^5$	—	—	—
Phenanthren	$10 \cdot 10^5$	0,00040	$0,93 \cdot 10^4$	$10,7 \cdot 10^5$
Coronen	$8 \cdot 10^6$	0,00062	$0,60 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^6$

Tab. 1. Vergleich der konzentrationsunabhängigen Meßwerte für T_1 mit aus g -Faktor-Messungen abgeleiteten angeregten Bahnzuständen.

Konzentration extrapolierten Meßwerte für $1/T_1$ enthalten. Der Vergleich mit den aus $\Delta \bar{g}$ abgeleiteten ΔE -Werten liefert die Beziehung

$$1/T_1 \sim 1/(\Delta E)^4,$$

wie sie für Kristalle²⁷ gilt. Damit ist allerdings noch nicht der Mechanismus aufgeklärt, der über die Spin-Bahn-Kopplung den Energieaustausch zwischen Spinsystem und Ion ermöglicht. In diesen Mechanismus müssen Eigenschaften des Lösungsmittels eingehen, da in DGDE-Lösungen (Abb. 6) im untersuchten Konzentrationsbereich unerwartet kein konstanter Anteil der Relaxation beobachtet wurde. Das könnte mit der Orientierung der aromatischen Ringebenen im Magnetfeld in Zusammenhang gebracht werden, die sich verschieden schnell ändert. Weitere Untersuchungen über diesen Relaxationsmechanismus sind im Gange.

Als dritter Relaxationsmechanismus kann an Hand der Ergebnisse von Abb. 5 und 6 die *Austausch-*

²⁵ H. M. McCONNELL u. R. E. ROBERTSON, J. Phys. Chem. **61**, 1018 [1957].

²⁶ M. S. BLOIS, H. W. BROWN u. J. E. MALING, Bull. Ampere **9**, Fasc. Spec. S. 243 [1960].

²⁷ R. KRONIG, Physica **6**, 33 [1939].

wechselswirkung studiert werden. Die Eigenfunktionen der ungepaarten Elektronen überlappen sich derart, daß sich Elektronen austauschen; die Austauschfrequenz ist von der Spinkonzentration abhängig. Qualitativ geht der Einfluß des Austausches auf die Elektronenresonanzspektren aus Abb. 4 hervor. Mit steigender Radikalkonzentration wachsen die Austauschkräfte, die einzelnen Hfs-Komponenten verbreitern sich dadurch, fallen in eine einzige breite Linie zusammen, die sich dann langsam verengt und deren Spitze sich zur ZEEMAN-Frequenz des freien Elektrons hin verlagert. Versuche zur quantitativen Beschreibung der Austauschwirkungen auf die Hfs stammen von KIVELSON^{28, 29} und PAKE und TUTTLE³⁰.

Den Fall, daß die effektive Austauschfrequenz ω_e groß gegenüber der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten A/\hbar ist, behandelt KIVELSON mit Hilfe einer Störungsrechnung und den aus der Theorie der Kernrelaxation bekannten Mittelungen von stochastischen Prozessen. Ähnlich wird auch $\omega_e \ll A/\hbar$ diskutiert, während die theoretische Behandlung des Übergangsfalles $\omega_e \approx A/\hbar$, bei dem das Spektrum in eine breite Linie zusammenfällt, auf Schwierigkeiten stößt. Wenn man die Beiträge der Dipolwechselswirkung zur Linienbreite, (18), zusätzlich berücksichtigt, lautet die Endformel für starke Konzentrationen, $A'/\hbar \ll \omega_e$

$$\frac{1}{\tau_0} = \left(1 + \frac{\omega_e^2}{\omega_e^2 + \omega_0^2}\right) \frac{A'^2/\hbar^2}{\omega_e} + (1 - \omega_e^2 \tau_c^2) \cdot \frac{3\pi}{10} \gamma_S^4 h^2 N \cdot \frac{\tau_c}{a^3}. \quad (21)$$

Die im Klammerausdruck berücksichtigten nicht-säkularen Glieder fallen bei unseren tiefen Arbeitsfrequenzen ins Gewicht. Die Kopplungskonstante A ist bei der gleichzeitigen Kopplung des ungepaarten Elektrons mit n_i äquivalenten Protonen mit Spin I_i und Kopplung A_i zu ersetzen durch A' ²⁹

$$A'^2 = \frac{1}{3} \sum_i A_i^2 n_i I_i (I_i + 1).$$

Eine zusätzliche Ausmittlung des Dipolanteils der Linienbreite durch schnellen Austausch erfolgt in unseren Substanzen nicht, da für alle gemessenen Werte $\omega_e^2 \tau_c^2 \ll 1$ gilt.

Tab. 2 enthält die aus unseren Messungen von τ_0 und T_1 mittels (21) berechneten effektiven Austauschfrequenzen für verschiedene Konzentrationen

Radikal/Lösungsmittel	C (molar)	e in sec^{-1}	p
Naphthalin/THF $A'^2/\hbar^2 = 0,88 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^8$	(2,8)
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^8$	(1,6)
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^8$	1,0
	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^8$	1,0
Naphthalin/DGDE	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^8$	(6,2)
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^8$	(3,7)
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^8$	2,2
	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^8$	1,8
Phenanthren/THF $A'^2/\hbar^2 = 0,90 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^8$	(3,8)
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^8$	(2,7)
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^8$	1,7
	$4 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^8$	1,7
Phenanthren/DGDE	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^8$	(10,5)
	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^8$	(7,1)
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^8$	4,5
	$4 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^8$	3,8

Tab. 2. Aus Abb. 5 und 6 berechnete Austauschfrequenzen und Kollisionsparameter p .

von Naphthalin und Phenanthren. Die A' -Werte wurden aus den Literaturangaben^{16, 31} der ungepaarten Elektronendichten am Orte der verschiedenen Ringprotonen errechnet. Setzt man²⁹

$$\omega_e = p \cdot \frac{4}{3} (N k T) / \eta, \quad (22)$$

so ergeben sich die in der letzten Spalte aufgeführten Werte für die „Konstante“ p . Für Konzentrationen $> 1,5 \cdot 10^{-2} m$. bestätigen die Ergebnisse die Theorie (21) und (22) hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit. Ein Ansteigen von p , wenn DGDE anstatt THF als Lösungsmittel Verwendung findet, haben auch POWLES und MOSLEY aus Untersuchungen von Diphenyl bei schwachen Konzentrationen ermittelt, ohne dafür eine Erklärung zu finden³². Dabei wurde die Theorie von PAKE und TUTTLE³⁰ benutzt, die im wesentlichen die Aussage (22) enthält, der dort benutzte Parameter F ist bis auf einen Zahlenfaktor mit p identisch. Einen gewissen Hinweis gibt KIVELSON²⁹, der p unter bestimmten Voraussetzungen proportional η^2 setzt.

Für Konzentrationen $< 10^{-2} m$. sind die theoretischen Voraussetzungen für (21) offenbar nicht mehr erfüllt. Die experimentellen Ergebnisse, Tab. 2, legen indessen nahe, die effektive Austauschfrequenz ω_e durch

$$\omega_e = K_0 + \omega_e'$$

mit einer passenden Konstanten K_0 zu ersetzen.

²⁸ D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **27**, 1087 [1957].

²⁹ D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

³⁰ G. PAKE u. T. TUTTLE, Phys. Rev. Letters **3**, 423 [1959].

³¹ T. TUTTLE, R. WARD u. S. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **25**, 189 [1956].

³² J. G. POWLES u. M. H. MOSLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 370 [1961].

ω_e' erfüllt dann (22) für alle gemessenen Werte ($\omega_e' \sim N$), und $1/\tau_0$ nach (21) geht für $A'/\hbar \approx \omega_e$ in den Grenzwert der breitesten Linie über. Um schließlich die Abhängigkeit von p von den individuellen Radikalmolekülen interpretieren zu können, bedürfte es weiteren experimentellen Materials.

Für die Überlassung einiger freier Radikale bzw. für die Beratung in allen Fragen, die mit der Darstellung der aromatischen Radikale zusammenhängen, sind wir den Herren Prof. Dr. L. HORNER und Privatdozent Dr. R. C. SCHULZ vom Organisch-Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz zu besonderem Dank verpflichtet.

Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten

I. Aliphatische Substanzen¹

Von G. ROTH²

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. H. LASSEN zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 17 a, 1022—1027 [1962]; eingegangen am 4. August 1962)

Durch Vergleich von Flüssigkeits- und Gasbeugungsaufnahmen konnte zwischen inter- und intramolekularen Interferenzen unterschieden werden. Dabei erwies sich eine bestehende Vorstellung über die seitliche Orientierung aliphatischer Moleküle als falsch. Es konnte der parakristalline Charakter der intermolekularen Interferenzen nachgewiesen werden. Die parakristallinen Bereiche werden dabei durch parallel liegende aliphatische Moleküle gebildet, wobei Abstandsschwankungen von etwa 20% auftreten. Die seitliche Ausdehnung der geordneten Bereiche erstreckt sich über drei bis vier Moleküle. Bei den mehrwertigen Alkoholen Glykol und Glycerin wurde als Assoziationsform die kettenförmige Hintereinanderreihung der stabförmigen Moleküle in Moleküllängsrichtung gefunden. Beim Verfolgen der Flüssigkeitsordnung in Abhängigkeit von der Molekülform ergab sich, daß zwischen größeren Molekülen nur dann ausgeprägte Ordnungszustände zu erwarten sind, wenn bei den Einzelmolekülen durch glatte Form die Möglichkeit zu gegenseitiger Anlagerung gegeben ist. Anderenfalls beschränkt sich die Flüssigkeitsordnung auf die gegenseitige Ausrichtung von Teilbereichen der Moleküle.

Die ersten Elektronenbeugungsversuche an Flüssigkeiten wurden von MAXWELL^{3,4} durchgeführt. Sie waren beschränkt auf Flüssigkeiten mit Dampfdrücken unter 10^{-3} Torr. Dies war bedingt durch die Notwendigkeit, das Untersuchungsobjekt in das Vakuum einer Elektronenbeugungsapparatur einführen zu müssen. Deshalb beschränkten sich MAXWELLS Arbeiten im wesentlichen auf die Untersuchung von Diffusionspumpenölen. Bei vorliegender Arbeit wurde eine spezielle Elektronenbeugungsapparatur benutzt, bei der der Objektraum durch Druckdrosselblenden bezüglich des Drucks von der übrigen Apparatur getrennt war. Dadurch gelang es, den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung auf Flüssigkeiten bis zu Dampfdrücken von etwa 30 Torr auszudehnen. Dabei wurde in Durchstrahlung gearbeitet, wobei das Flüssigkeitsobjekt ähnlich wie bei MAXWELL⁴ in Form einer freitragenden Folie von etwa 500 – 1500 Å Dicke vorlag. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 75 kV. Untersucht wurden einige aliphatische und aromatische Flüssigkeiten sowie das Wasser. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst nur über die Untersuchungen an aliphatischen Substanzen berichtet werden, in weiteren Teilen über flüssige Aromaten und das Wasser.

nigungsspannung der Elektronen betrug 75 kV. Untersucht wurden einige aliphatische und aromatische Flüssigkeiten sowie das Wasser. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst nur über die Untersuchungen an aliphatischen Substanzen berichtet werden, in weiteren Teilen über flüssige Aromaten und das Wasser.

1. Experimentelles

Die Beugungsapparatur bestand aus den drei Hauptteilen: Elektronenquelle, Beugungskammer, Kameraraum. Sie war stehend aufgebaut mit der Strahlrichtung von unten nach oben. Elektronenlinsen wurden nicht verwendet. Als Kathode diente eine Wolfram-Haarnadelkathode. Die Beugungskammer (Abb. 1) wurde im wesentlichen gebildet durch zwei Aluminiumscheiben (C) von etwa 15 cm Durchmesser und 1 cm Dicke samt dem dazwischenliegenden Dichtungsgummiring (D). Auf der Innenseite der beiden Scheiben waren die Druckdrosselblenden (G) vakuumdicht und leicht aus-

¹ Teil einer Dissertation (D 188, 1961), durchgeführt am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin.

² Zur Zeit Chemische Werke Hüls, Marl.

³ L. R. MAXWELL, Phys. Rev. **44**, 73 [1933].

⁴ C. W. LUFKY, F. S. PAULUBINSKY u. L. R. MAXWELL, J. Chem. Phys. **19**, 217 [1951].