

die Symmetrie angeregter Schwingungen noch wesentlich zum Polarisationsgrad bei (Spalten III und IV).

Diskussion

Der Spin-Bahn-Operator hat Komponenten, die sich wie die Rotationen R_x , R_y und R_z transformieren.

Auch bei Aromaten von geringerer Symmetrie als Naphthalin ist der größte Anteil der T_0-S_0 -Emission senkrecht zur Molekelebene polarisiert^{9, 10, 15}. Der zu T_0 beigemischte Singulett-Zustand S' geht im wesentlichen aus der Anregung eines σ -Elektrons einer C—C- oder C—H— σ -Bindung in eine leere π^* -Bahn hervor ($\sigma-\pi^*$ -Zustand)^{10, 15}. Dagegen mischt die Spin-Bahn-

Wechselwirkung mit den Elektronen eines schweren Substituenten dem T_0 -Zustand auch angeregte Singulett-Zustände der π -Elektronen bei ($\pi-\pi^*$ -Zustände). Durch die verschiedenen Störungen werden in einer Molekel T—S-Übergänge praktisch gleicher Energie, aber verschiedener Polarisation ermöglicht. Jede auf T_0 angeregte Molekel emittiert dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über jeweils einen der verschiedenen „Oszillatoren“ in der bzw. senkrecht zur Molekelebene. Beobachtet wird der Mittelwert der Intensitäten.

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁵ V. G. KRISHNA u. L. GOODMAN, J. Chem. Phys. **37**, 912 [1962].

Zur Form des Kernsignals in festem Polyäthylen

VON U. HAEERLEN, R. HAUSSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **18 a**, 1026—1027 [1963]; eingeg. am 5. August 1963)

In einer früheren Arbeit¹ wurde berichtet, daß das Kernsignal von festem PÄ nach einem 90° -Impuls zwei Nullstellen bei $T < 0^\circ\text{C}$, eine Nullstelle bei $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ und ein Minimum bei $40^\circ\text{C} < T < 128^\circ\text{C}$ aufweist.

Das Auftreten der Nullstellen und des Minimums, ihre Abstände vom anregenden 90° -Impuls in Funktion der Temperatur (s. Abb. 7 von¹) sowie das Temperaturverhalten der Nebenmaxima des Signals sind inzwischen besser verstanden worden und sollen in der folgenden Notiz erklärt werden.

Die Transversalmagnetisierung der starren Protonen von PÄ nach einem 90° -Impuls ist:

$$M_s(t) = A \left[\exp \left(i t \left(\omega_0 + \frac{\delta\omega}{2} \right) \right) + \exp \left(i t \left(\omega_0 - \frac{\delta\omega}{2} \right) \right) \right] \cdot f_s(t). \quad (1)$$

A ist ein Amplitudenfaktor, ω_0 die LARMOR-Frequenz,

$$\delta\omega = \frac{3\gamma^2\hbar I}{r_{12}^3} = 2,0 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

die Dublettaufspaltung der Absorptionslinie¹. $f_s(t)$ beschreibt das Abklingen des Signals. Wir machen dafür den Ansatz

$$f_s(t) = \frac{1}{T\sqrt{\pi}} \exp(-t^2/T^2).$$

Durch Umrechnen des bekannten zweiten Moments findet man $T = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$. Vom Wert des zweiten Mo-

ments der Gesamtlinie mußte dabei der Beitrag des nächsten Nachbarprotons abgezogen werden, da dessen Einfluß bereits durch $\delta\omega$ berücksichtigt wurde.

Abb. 1 zeigt die berechnete Einhüllende des hochfrequenten Signals der starren PÄ-Protonen nach einem 90° -Impuls. Das nicht eingezeichnete Hauptmaximum

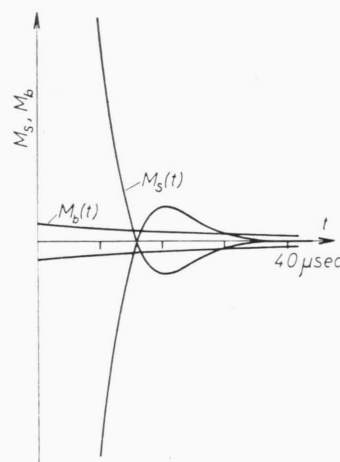


Abb. 1. Die Teilsignale $M_s(t)$ und $M_b(t)$.

bei $t=0$ ist 19-mal so groß wie das erste Nebenmaximum. Die weiteren Nebenmaxima verschwinden im Rauschen. Für die spätere Überlagerung dieses Signals mit dem Signal der beweglichen Protonen ist wichtig, daß bei der Nullstelle ein Phasensprung von 180° auftritt, wie man aus Gl. (1) ersieht.

Die Transversalmagnetisierung der beweglichen Protonen nach einem 90° -Impuls ist:

$$M_b(t) = B \cdot \exp(i\omega_0 \cdot t) \cdot f_b(t). \quad (2)$$

In Abb. 1 wurde $f_b(t) = \exp(-t/T_2)$ mit $T_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ gewählt. Die Zahl der beweglichen Protonen und damit der Quotient B/A nehmen mit der Temperatur zu.

¹ U. HAEERLEN, R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **18 a**, 689 [1963].

Beim Experiment wird vom Oszillographen $M(t) = M_s(t) + M_b(t)$ aufgezeichnet. Dementsprechend haben wir als Gesamtsignal die in Abb. 2 gezeichnete Überlagerung der beiden Teilsignale zu erwarten.

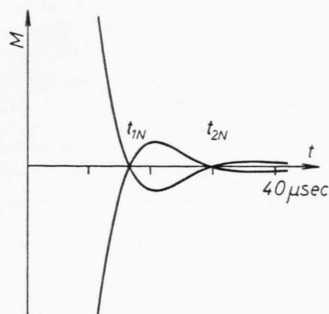


Abb. 2. Das durch Überlagerung der beiden Teilsignale entstehende Gesamtsignal.

Das Gesamtsignal besitzt zwei Nullstellen. Die 1. Nullstelle tritt dort auf, wo $M_s(t)$ und $M_b(t)$ zum ersten Mal dem Betrage nach gleich, jedoch um 180° phasenverschoben sind. Sie liegt bei *kleinen* Werten von B bei nur wenig größeren t -Werten als die 1. Nullstelle von $M_s(t)$; bei $B \rightarrow 0$, d. h. bei sehr tiefen Temperaturen fällt sie mit ihr zusammen. In diesem Fall

ist die 1. Nullstelle von $M_s(t)$ also allein durch $\delta\omega$ bestimmt und kann daher zur Bestimmung von r_{12} benutzt werden¹. Die 2. Nullstelle tritt dort auf, wo $M_s(t)$ und $M_b(t)$ zum zweiten Mal dem Betrage nach gleich, jedoch um 180° phasenverschoben sind. In ihre Lage geht T wesentlich ein. Man kann daher den Abstand $t_{2N} - t_{1N}$, der gegenüber t_{1N} den Vorteil hätte, keine Korrektur wegen der endlichen Länge des 90° -Impulses zu benötigen, *nicht* zur Bestimmung von r_{12} benutzen.

An Abb. 1 erkennt man, daß mit zunehmendem B/A (zunehmende Temperatur)

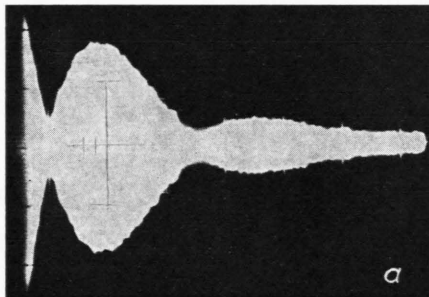
- a) die beiden Nullstellen aufeinander zurückrennen, und
- b) der Quotient aus dem 1. und 2. Nebenmaximum abnimmt.

Beides wird durch das Experiment bestätigt, wie Abb. 3 a und 3 b und besonders deutlich Abb. 7 von¹ zeigen.

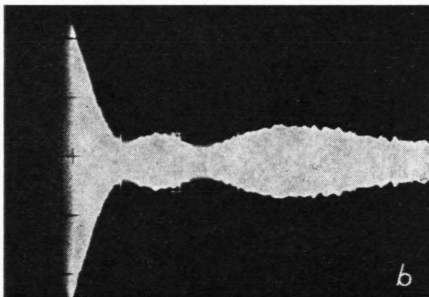
Ist insbesondere B/A im Laufe einer Temperatursteigerung so weit gewachsen, daß $M_b(t)$ gerade am ersten Nebenmaximum von $M_s(t)$ diesem entgegengesetzt gleich ist, so vereinigen sich die beiden Nullstellen zu einer einzigen, sehr flachen Nullstelle, die auch experimentell gefunden wurde (Abb. 3 c). Bei weiter wachsendem B/A wandelt sich diese Nullstelle in ein Minimum um (Abb. 3 d).

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER danken wir herzlichst für die Förderung dieser Arbeit.

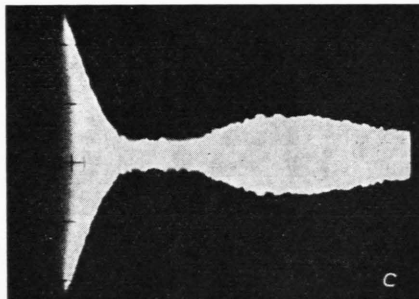
a) -160°C



b) -18°C



c) 0°C



d) $+65^\circ\text{C}$

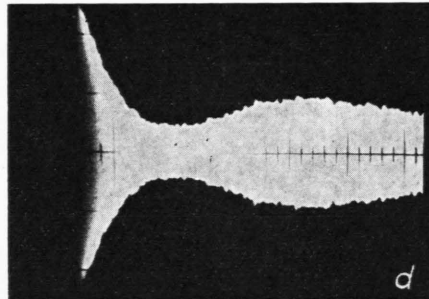


Abb. 3. Kernsignal von PÄ nach einem 90° -Impuls bei verschiedenen Temperaturen.