

Dynamische Kernpolarisation durch Festkörpereffekt in erstarrten Radikallösungen hoher Elektronenspinkonzentration

Von K. D. KRAMER und W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 1129–1137 [1963]; eingegangen am 24. Juli 1963)

Zur Erklärung des „Festkörpereffekts“ bei hohen und höchsten Elektronenspinkonzentrationen wurden die Zusammenhänge zwischen dem Vergrößerungsfaktor der dynamischen Kernpolarisation, der ESR-Linienbreite und der Mikrowellenleistung theoretisch und experimentell untersucht. Versuche zur Erzeugung von Protonenpolarisationen in glasartig erstarrten freien Radikallösungen zeigen, daß unter günstigen Bedingungen auch in diesem Fall stark polarisierte Proben hergestellt werden können. Näherungsformeln geben Auskunft über das Sättigungsverhalten und die Optimalbedingungen für Frequenz und Leistung. Sie stehen in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen für homogen verbreiterte Elektronenresonanzlinien. Mit schwächer werdender Radikalkonzentration steigt der Vergrößerungsfaktor zunächst, um bei wachsendem Einfluß inhomogener Verbreiterungsursachen wieder zu sinken. Die Untersuchungen erfolgten bei einer Temperatur von 77 °K und in einem Magnetfeld von etwa 1000 Gauß, die Elektronenresonanzfrequenz betrug 3 GHz, die Protonenresonanzfrequenz 4,5 MHz.

1953 wies OVERHAUSER zum ersten Mal auf eine Möglichkeit hin, in paramagnetischer Materie Atomkerne durch Anregung der magnetischen Elektronenresonanz zu polarisieren¹. Die Erzeugung und der Nachweis einer dynamischen Kernpolarisation mit magnetischen Resonanzmethoden haben seitdem laufend an Bedeutung gewonnen. Der OVERHAUSER-Effekt wurde nicht nur sehr bald in einem Alkalimetall experimentell nachgewiesen², sondern auch auf andere Systeme mit elektronen- und kernmagnetischen Bestandteilen erweitert^{3, 4}. Zahlreiche Untersuchungen an Metallen^{5–7}, Halbleitern⁸, Gasen⁹ und Flüssigkeiten^{10–19} wurden durchgeführt. In Festkörpern aber, in denen nur statische Kopplungen zwischen Kern- und Elektronenspins bestehen, ist eine OVERHAUSER-Polarisation unmöglich, da diese eine schnelle Relativbewegung zwischen Kernen und Elektronen voraussetzt. Andererseits liegen bei den zur Erzeugung hoher Absolutpolarisationen notwendigen tie-

fen Temperaturen fast alle Stoffe als Festkörper vor. Daher stellt die Erzeugung von dynamischer Kernpolarisation in nichtmetallischen Festkörpern ein besonders interessantes Problem dar. Die Idee, durch Anregung von „verbotenen Übergängen“ einen Polarisationseffekt zu erzielen, wurde zuerst von JEFFRIES für paramagnetische Ionen ausgesprochen, bei denen zwischen Kernen und Elektronen eine statische Kontaktwechselwirkung besteht²⁰. 1958 konnten ERB, MOTCHAN und UEBERSFELD in den Kernen von Gasen und Flüssigkeiten, die an Kohleoberflächen adsorbiert sind, eine Polarisation erzeugen, der ein anderer Mechanismus als der OVERHAUSER-Effekt zugrunde lag²¹. ABRAGAM und PROCTOR demonstrierten die Möglichkeit einer Polarisation von Atomkernen im Festkörper mit schwachen statischen Spin-Spin-Wechselwirkungen. An Stelle der Elektronenspins wurde hier eine zweite Kernspinart benutzt²².

- ¹ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].
- ² T. R. CARVER u. C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **92**, 212 [1953].
- ³ A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].
- ⁴ A. ABRAGAM, J. COMBRISSEON u. I. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **245**, 157 [1957].
- ⁵ C. MANUS u. J. P. BOREL, Helv. Phys. Acta **29**, 249 [1956].
- ⁶ T. R. CARVER u. C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **102**, 975 [1956].
- ⁷ M. GUERON u. CH. RYTER, Phys. Rev. Lett. **3**, 338 [1959].
- ⁸ A. ABRAGAM, J. COMBRISSEON u. I. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1035 [1958].
- ⁹ J. P. BOREL u. P. CORNAZ, C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 1988 [1958].
- ¹⁰ L. H. BENNET u. H. C. TORREY, Phys. Rev. **108**, 499 [1957].
- ¹¹ A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1538 [1958].
- ¹² E. ALLAIS, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 2123 [1958].

- ¹³ R. S. CODRINGTON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **29**, 601 [1958].
- ¹⁴ A. LANDESMAN, J. Phys. Radium **20**, 937 [1959].
- ¹⁵ E. H. POINDEXTER, J. Chem. Phys. **31**, 1477 [1959].
- ¹⁶ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **15 a**, 927 [1960].
- ¹⁷ R. BATTUT, G. BERTHET u. J. P. IMBAUD, C. R. Acad. Sci., Paris **253**, 638 [1961].
- ¹⁸ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17 a**, 1011 [1962].
- ¹⁹ R. E. RICHARDS u. J. W. WHITE, Proc. Roy. Soc., Lond. **269**, 287 [1962].
- ²⁰ C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. **106**, 164 [1957].
- ²¹ E. ERB, J. L. MOTCHAN u. J. UEBERSFELD, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 2121 und 3050 [1958].
- ²² A. ABRAGAM u. W. G. PROCTOR, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 2253 [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.

Der „Festkörpereffekt“ zur Polarisation von Atomkernen (ABRAGAM: „effet solide“²², UEBERSFELD: „double effet“²³) zeichnet sich gegenüber dem OVERHAUSER-Effekt dadurch aus, daß nicht die Sättigung der Elektronenspinresonanz (Frequenz ω_S) selbst, sondern die von Übergängen bei den Frequenzen $\omega_S \pm \omega_I$ (Kernresonanzfrequenz ω_I) zu einer positiven bzw. negativen Kernpolarisation führt. Er wurde in magnetisch stark verdünnten paramagnetischen Kristallen^{24, 25}, in Silicium mit Fremdatomen^{26, 27}, in bestrahlten Kristallen²⁸, in Kunststoffen mit Radikalen^{29, 30}, in an Festkörperoberflächen adsorbierter Gasen und Flüssigkeiten^{21, 31–34} und in Erdöl³⁵ studiert. Bei allen diesen Untersuchungen hat man eine möglichst geringe Elektronenspindichte gewählt, entweder weil sie durch die Substanz fest vorgegeben war oder aber, um einen weitgehend „idealen Festkörpereffekt“ zu erzielen. Damit ist der Fall gemeint, daß die Linienbreite der Elektronenspinresonanz klein gegenüber der Kernresonanzfrequenz ω_I ist. Nur dann sind nämlich die erlaubten und verbotenen Übergänge scharf voneinander getrennt. Der theoretische Maximalwert des Vergrößerungsfaktors der dynamischen gegenüber der statischen Kernpolarisation, der in diesem Fall $\pm \omega_S/\omega_I$ beträgt, ist trotzdem auch nicht annähernd erreicht worden. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist gerade das andere Extrem: die Elektronenspindichte wird so hoch gewählt, daß eine starke, aber möglichst rein homogen verbreiterte Elektronenspinresonanzlinie vorliegt. Es soll gezeigt werden, daß bei geeigneten Bedingungen auch in diesem Fall relativ starke Kernpolarisationen erzeugt werden können. Das Sättigungsverhalten und die Frequenzabhängigkeit der Polarisation sind bei diesem „nicht-idealen“ Festkörpereffekt von besonderem Interesse. Als Probensubstanzen wurden freie Radikallösungen in organischen, stark protonenhaltigen Lösungsmitteln gewählt. Diese konnten bei Zimmertemperatur

in Konzentrationen bis fast 10^{-1} -molar präpariert werden und wurden durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die Messungen wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt. Die Verwendung gerade dieser glasartigen Radikallösungen ergab sich aus einer anderen Arbeit, in welcher die Abhängigkeit des OVERHAUSER-Effektes von der Frequenz und von den Korrelationszeiten der unterkühlten Flüssigkeiten untersucht worden ist^{36, 37}.

Theoretischer Teil

Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse soll vom „idealen Festkörpereffekt“ ausgegangen werden. Zur Vereinfachung wird die bei starken Elektronenspindichten eine untergeordnete Rolle spielende Hyperfeinstruktur zunächst vernachlässigt und nur die statische Dipolwechselwirkung zwischen den Elektronenspins ($S = 1/2$) und solchen Protonenspins ($I = 1/2$) betrachtet, die nicht dem Radikalmolekül angehören. Wenn man weiter annimmt, daß beide Spinarten durch eine starke Wechselwirkung an das äußere Magnetfeld \mathbf{H} , aber nur durch eine schwache magnetische Dipolwechselwirkung miteinander gekoppelt sind, läßt sich das Elektronenspinsystem durch einen effektiven Spinoperator \mathbf{S} , das Protonenspinsystem durch einen Operator \mathbf{I} beschreiben und der Spin-HAMILTON-Operator der ganzen Probe angeben:

$$\mathbf{H} = \gamma_S \hbar \mathbf{S} \mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \mathbf{H} + \mathbf{H}_{DD} + \mathbf{H}_{SS} + \mathbf{H}_{II} + \mathbf{H}'_S(t) + \mathbf{H}'_I(t). \quad (1)$$

Die ersten beiden Glieder stellen die ZEEMAN-Energie von Elektronen und Kernen im Magnetfeld dar (die gyromagnetischen Verhältnisse γ_S und γ_I sind positive Konstanten). \mathbf{H}_{DD} bedeutet die statische magnetische Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspins; für zwei Spins \mathbf{S} und \mathbf{I} im Abstande $\mathbf{r}(r, \vartheta, \varphi)$ ist

$$\mathbf{H}_{DD} = -\frac{\gamma_S \gamma_I \hbar^2}{r^3} \left[\mathbf{S} \mathbf{I} - 3 \frac{(\mathbf{S} \mathbf{r})(\mathbf{I} \mathbf{r})}{r^2} \right]. \quad (2)$$

- ²² J. L. MOTCHANE u. J. UEBERSFELD, J. Phys. Radium **21**, 194 [1960].
- ²³ J. A. COWEN, W. R. SCHAFER u. R. D. SPENCE, Phys. Rev. Lett. **3**, 13 [1959].
- ²⁴ O. S. LEIFSON u. C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. **122**, 1781 [1961].
- ²⁵ A. ABRAGAM, J. COMBRISON u. I. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 2337 [1958].
- ²⁶ J. COMBRISON u. I. SOLOMON, J. Phys. Radium **20**, 683 [1959].
- ²⁷ M. ABRAHAM, M. A. H. McCUSAUD u. F. N. H. ROBINSON, Phys. Rev. Lett. **2**, 449 [1959].
- ²⁸ M. BORGHINI u. A. ABRAGAM, C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 1803 [1959].
- ²⁹ M. BORGHINI, Bull. Ampère (Numéro spéci.) **9**, 664 [1960].

³¹ M. JACUBOWICZ u. J. UEBERSFELD, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 2743 [1959].

³² J. J. KREBS, J. Chem. Phys. **34**, 326 [1961].

³³ J. J. KREBS u. J. K. THOMPSON, J. Chem. Phys. **36**, 2509 [1962].

³⁴ A. LEGRAND, J. AUVRAY u. J. UEBERSFELD, C. R. Acad. Sci., Paris **256**, 3655 [1963].

³⁵ E. H. POINDEXTER u. J. UEBERSFELD, J. Chem. Phys. **36**, 2706 [1962].

³⁶ K. D. KRAMER, Dissertation, Mainz, in Vorbereitung.

³⁷ Auszugsweise vorgetragen auf der Fachausschußtagung „Hochfrequenzphysik“ in Tübingen (Phys. Verhandl. 1963, S. 155).

Das vierte und fünfte Glied in (1) berücksichtigt die Wechselwirkungen der Elektronen- und Kernspins untereinander, die für die Linienbreiten verantwortlich sind. $\mathbf{H}'_S(t)$ und $\mathbf{H}'_I(t)$ schließlich sollen die (starke) elektronische Spin-Gitter-Relaxation und den (schwachen) Kernrelaxationsanteil symbolisieren, der nicht auf die Wechselwirkung mit den Elektronen zurückzuführen ist. Dem Operator (1) entspricht das Energieniveauschema von Abb. 1. Die Lage der Niveaus soll allein durch die ZEEMAN-Energien bestimmt sein. Der Wechselwirkungsterm \mathbf{H}_{DD} wird als Störung in erster Ordnung berücksichtigt und bewirkt, daß die vier Eigenfunktionen nicht rein

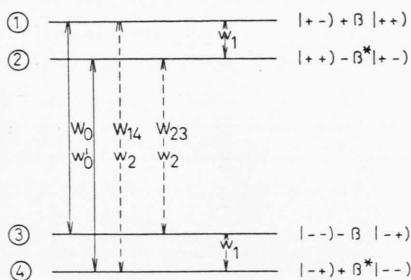


Abb. 1. Energieniveauschema für ein durch schwache statische Dipolwechselwirkungen gekoppeltes Elektronen-Protonen-Spinsystem.

aufreten, sondern gemischt mit den Nachbarzuständen³⁸, wie in Abb. 1 gezeigt. Der Mischungskoeffizient $\beta \ll 1$ ergibt sich mittels Störungsrechnung aus (1) und (2), wenn $H_Z = H_0$ ist

$$\beta = -\frac{3}{4} \frac{\gamma_S \hbar}{H_0} \frac{\sin \vartheta \cos \vartheta}{r^3} e^{-i\varphi}.$$

Dadurch lassen sich neben der reinen Elektronenresonanz (Übergang $1 \longleftrightarrow 3$ bzw. $2 \longleftrightarrow 4$) bei der Frequenz $\omega_S = \gamma_S H_0$ und der Protonenresonanz $\omega_I = \gamma_I H_0$ (Übergang $1 \longleftrightarrow 2$ bzw. $3 \longleftrightarrow 4$) auch Übergänge bei den Frequenzen $\omega_S + \omega_I$ ($1 \longleftrightarrow 4$) und $\omega_S - \omega_I$ ($2 \longleftrightarrow 3$) induzieren. Die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit betragen, wenn man senkrecht zu H_0 ein hochfrequentes Magnetfeld der Amplitude $2H_1$ bei der jeweiligen Resonanzfrequenz einstrahlt:

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{\pi}{2} \gamma_S^2 H_1^2 g(\omega_S), \\ W_{14} &= 4 \beta^2 \cdot \frac{\pi}{2} \gamma_S^2 H_1^2 g(\omega_S + \omega_I), \\ W_{23} &= 4 \beta^2 \cdot \frac{\pi}{2} \gamma_S^2 H_1^2 g(\omega_S - \omega_I). \end{aligned} \quad (3)$$

³⁸ A. Abragam, Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 395.

Bei den $g(\omega)$ handelt es sich wie üblich um die Linienformfunktionen für die einzelnen Resonanzen mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1 \quad \text{und} \quad g_{\max} = T_{2e}/\pi.$$

Als nächstes werden die einzelnen Relaxationswahrscheinlichkeiten aufgeführt. $\mathbf{H}'_S(t)$ in (1) bewirkt die stärkste Übergangswahrscheinlichkeit $w_0 = \frac{1}{2} T_{1e}$. $\mathbf{H}'_I(t)$ und eine unter Umständen vorhandene nichtstatische Beimischung zu \mathbf{H}_{DD} führen zu w_1 (vgl. Abb. 1). Schließlich kann die Elektronenspinrelaxation über die Kopplung (2) die Kerne relaxieren³

$$w_2 \approx 4 \beta^2 \cdot w_0. \quad (4)$$

Die für die Diskussion des Festkörpereffektes oft wesentliche Frage, inwieweit überhaupt eine mittlere Relaxationsrate für alle Kerne angegeben und eine Polarisation der ganzen Probe definiert werden kann, weil nur ein Bruchteil der Kerne in nächster Nachbarschaft wirklich an die Elektronen gekoppelt ist, spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Bei den starken Elektronenspindichten kann angenommen werden, daß im Mittel alle Kerne in gleicher Weise durch starke statische Wechselwirkung an Elektronen gekoppelt sind. Auf den Effekt der „Spin-Diffusion“³⁹ wird hier deshalb nicht weiter eingegangen.

Die Gesamtprobe soll $N = N_+ + N_-$ Elektronenspins und $n = n_+ + n_-$ Kernspins enthalten, die sich im Magnetfeld auf die Zustände mit den magnetischen Quantenzahlen $m_S = \pm 1/2$ und $m_I = \pm 1/2$ (hier kurz $|+\rangle$ - und $|-\rangle$ -Zustände genannt) verteilen. Für die Änderungsrate der Besetzungszahlen können die makroskopischen Bewegungsgleichungen aufgestellt werden, ähnlich wie sie zuerst von SOLOMON zur Ableitung des OVERHAUSER-Effektes⁴⁰ und später von anderen^{16, 23, 25} wiederholt benutzt wurden sind. Dabei ist zu beachten, daß bei induzierten Übergängen die Wahrscheinlichkeiten (große W) für Absorption und Emission gleich sind, bei Relaxationsübergängen (kleine w) aber mit dem BOLTZMANN-Faktor gewogen werden müssen. Mit den Abkürzungen $A \equiv \gamma_S \hbar H_0 / 2 k T$ und $\delta \equiv \gamma_I \hbar H_0 / 2 k T$ gilt für die zeitliche Änderungsrate von n_+

³⁹ Ref. ³⁸, S. 379 und 395.

⁴⁰ I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

$$\begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} = & -n_+ \left\{ W_{14} \frac{N_-}{N} + W_{23} \frac{N_+}{N} + w_1 e^{-\delta} + w_2 \left(\frac{N_-}{N} e^{-(\Delta+\delta)} + \frac{N_+}{N} e^{(\Delta-\delta)} \right) \right\} \\ & + n_- \left\{ W_{14} \frac{N_+}{N} + W_{23} \frac{N_-}{N} + w_1 e^{\delta} + w_2 \left(\frac{N_-}{N} e^{-(\Delta-\delta)} + \frac{N_+}{N} e^{(\Delta+\delta)} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Multiplikation einiger Terme mit den Wahrscheinlichkeiten N_-/N bzw. N_+/N ergibt sich daraus, daß bei Übergängen $1 \longleftrightarrow 4$ bzw. $2 \longleftrightarrow 3$ zugleich auch Elektronenspins ihren Zustand ändern müssen. Wenn man weiter die entsprechende Differentialgleichung für n_- aufschreibt und die Kernpolarisation $P \equiv (n_+ - n_-)/n$ und die Elektronenpolarisation $\Pi \equiv (N_- - N_+)/N$ einführt (zur allgemeinen Definition vgl. Anm.¹⁶), liefert eine einfache algebraische Umformung von (5) sowie die Entwicklung der Exponentialfunktionen mit $\Delta, \delta \ll 1$ schließlich:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{T_1} \{ (P - P_0) + W_{14} T_1 (P + \Pi) + W_{23} T_1 (\Pi - P) \} \quad (6)$$

mit $1/T_1 = 2(w_1 + w_2)$.

Ganz entsprechend lassen sich die Bewegungsgleichungen für N_+ und N_- aufschreiben. Daraus folgt unter den gleichen Voraussetzungen

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi}{dt} = & -\frac{1}{T_{1e}} \{ (\Pi - \Pi_0) + 2 W_0 T_{1e} \Pi \\ & + W_{14} T_{1e} (\Pi + P) + W_{23} T_{1e} (\Pi - P) \}. \end{aligned} \quad (7)$$

P_0 und Π_0 sind die thermischen Gleichgewichtswerte ($P_0 = \delta$, $\Pi_0 = \Delta$) der Polarisation, in die das System für $W_0 = W_{14} = W_{23} = 0$ mit den charakteristischen Zeitkonstanten T_1 bzw. T_{1e} übergeht. Der ideale Festkörpereffekt folgt sofort aus (6) und (7), wenn man den stationären Zustand

$$dP/dt = d\Pi/dt = 0$$

betrachtet und einen der Übergänge W_{14} oder W_{23} anregt ($W_0 = 0$). Für $W_{14} T_{1e} \ll 1 \ll W_{14} T_1$ geht P gegen $-\Pi_0$, für $W_{23} T_{1e} \ll 1 \ll W_{23} T_1$: $P \rightarrow +\Pi_0$.

Homogene Linienverbreiterung

Die vorliegende Untersuchung bei hohen Spinkonzentrationen beschäftigt sich mit dem Grenzfall einer starken homogenen Linienverbreiterung, d. h. H_{SS} in (1) verursacht eine Linienbreite, die groß gegenüber der Separation ω_I der Übergänge $1 \longleftrightarrow 4$

⁴¹ I. SOLOMON, Bull. Ampère (Numéro spéc.) **11**, 25 [1962].

⁴² Ref.³⁸, S. 133 und 545.

⁴³ A. C. REDFIELD, Phys. Rev. **98**, 1787 [1955].

⁴⁴ I. SOLOMON u. J. EZRATTY, Phys. Rev. **127**, 78 [1962].

und $2 \longleftrightarrow 3$ von der Zentralresonanz ist. Homogen verbreitet heißt: das Elektronenspinsystem ist als Ganzes in sich immer im Gleichgewicht, bei einer Hochfrequenzeinstrahlung sind alle Spins Feldern ausgesetzt, die allen drei induzierbaren Übergängen innerhalb der Linienbreite entsprechen. Nach ABRAGAM und SOLOMON kann der Festkörpereffekt in diesem Fall durch einen thermischen Kontakt zwischen Elektronen- und Kernspinsystem erklärt werden⁴¹. Jedes Spinsystem wird durch einen statistischen BOLTZMANN-Operator bzw. durch eine Spintemperatur beschrieben⁴². In Anwesenheit eines Hochfrequenzfeldes sind beide Spinsysteme wegen des großen Unterschiedes der LARMOR-Frequenzen vollständig entkoppelt [der elektronische ZEEMAN-Term in (1) ist mit allen anderen Gliedern vertauschbar, so daß kein Energieaustausch stattfinden kann]. Wenn man aber die elektronische ZEEMAN-Energie in einem mitrotierenden Koordinatensystem angibt und eine Spintemperatur im rotierenden System definiert⁴³, wird das erste Glied in (1) klein. Bei einem großen H_{SS} und nicht zu großen H_0 kann Energieaustausch zwischen den Termen stattfinden: Es besteht Wärmekontakt zwischen den Kernspins im Laborsystem und den Elektronenspins im rotierenden System. Dadurch stellt sich eine gemeinsame Gleichgewichts-Spintemperatur im rotierenden System ein, die niedriger als die Gittertemperatur sein kann und die einer Abkühlung der Kernspins entspricht. In die Sprache des Vergrößerungsfaktors der dynamischen Kernpolarisation übersetzt lautet das Ergebnis⁴⁴, wenn man noch einige geringfügige, unserem Problem entsprechende Umformungen vornimmt:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\omega_S(\omega_S - \omega) T_{2e}^2}{1 + (\omega_S - \omega)^2 T_{2e}^2 + S} \quad (8)$$

mit $S = \gamma_S^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}$.

Die Gültigkeit von (8) wurde qualitativ in einem Analogieexperiment in Paradichlorbenzol-Einkristallen bestätigt, bei welchem die Chlor-Quadrupolresonanz die Stelle der Elektronenresonanz einnahm⁴⁵.

⁴⁵ M. GOLDMAN u. A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 263 [1961]. — M. GOLDMAN, Bull. Ampère (Numéro spéc.) **11**, 688 [1962].

Für die Interpretation der vorliegenden quantitativen Untersuchung des Festkörpereffektes bei homogen verbreiterten ESR-Linien ist (8) indessen unbefriedigend, weil das Sättigungsverhalten nicht wiedergegeben wird. Zwar verschwindet P/P_0 in (8) für starke H_1 -Felder, besitzt aber den Maximalwert für $S=0$.

Aus diesem Grunde wird zur Erklärung unserer

Ergebnisse ein anderer Weg beschritten, der vom idealen Festkörpereffekt ausgeht. Dem bei der homogenen Linienverbreiterung gegebenen Sachverhalt kann formal entsprochen werden, wenn man (6) und (7) benutzt und annimmt, daß gleichzeitig die Übergänge W_0 , W_{14} und W_{23} angeregt werden. Für den stationären Zustand lautet dann die Lösung der Gln. (6) und (7) :

$$P = \frac{1 + (2 W_0 + W_{14} + W_{23}) T_{1e} P_0 + (W_{23} - W_{14}) T_1 \cdot \Pi_0}{1 + (W_{14} + W_{23}) T_1 + (2 W_0 + W_{14} + W_{23}) T_{1e} + 4 W_{14} \cdot W_{23} T_1 T_{1e} + 2 W_0 (W_{14} + W_{23}) T_1 T_{1e}}. \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Werte (3) für die induzierten Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit in (9) ergibt sich, wenn man die für unser Problem vernünftigen Annahmen $w_1 \ll w_2$ [daraus folgt mit (4) $1/T_1 = 2 w_2 = 4 \beta^2 \cdot 1/T_{1e}$] und $\beta^2 \ll 1$ hineinsteckt:

$$P = \frac{[1 + \sigma g(\omega_S)] P_0 + (1/2) \sigma [g(\omega_S - \omega_I) - g(\omega_S + \omega_I)] \Pi_0}{1 + (1/2) \sigma [g(\omega_S - \omega_I) + g(\omega_S + \omega_I)] + \sigma g(\omega_S) + (1/2) \sigma^2 g(\omega_S) [g(\omega_S - \omega_I) + g(\omega_S + \omega_I)]}, \quad (10)$$

$$\sigma \equiv \pi \gamma_S^2 H_1^2 T_{1e}.$$

Wenn die Linienbreite der Elektronenspinresonanz groß gegenüber ω_I ist ($1/T_{2e} \gg \omega_I$), läßt sich (10) vermittels

$$g(\omega_S + \omega_I) + g(\omega_S - \omega_I) \approx 2 g(\omega_S)$$

$$\text{und } \frac{g(\omega_S + \omega_I) - g(\omega_S - \omega_I)}{2 \omega_I} \approx \frac{dg(\omega)}{d\omega}$$

weiter vereinfachen:

$$P = \frac{[1 + \sigma g(\omega_S)] P_0 + \sigma [dg(\omega)/d\omega] \omega_I \Pi_0}{[1 + \sigma g(\omega_S)]^2}. \quad (11)$$

Die Elektronenresonanzlinie besitzt nach experimentellem Befund in guter Näherung eine LORENTZ-Form

$$g(\omega_S) = \frac{T_{2e}}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega_S - \omega)^2 T_{2e}^2}. \quad (12)$$

Damit schreibt sich (11) schließlich nach Division durch P_0 :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 + (\omega_S - \omega)^2 T_{2e}^2}{1 + (\omega_S - \omega)^2 T_{2e}^2 + S} + \frac{2 S \cdot \omega_S (\omega_S - \omega) T_{2e}^2}{[1 + (\omega_S - \omega)^2 T_{2e}^2 + S]^2}, \quad (13)$$

$$S \equiv \sigma T_{2e}/\pi = \gamma_S^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}.$$

Im Gegensatz zu (8) enthält (13) das Sättigungsverhalten. Für $S=0$ folgt $P=P_0$, für $S \rightarrow \infty$ geht $P \rightarrow 0$. Das Maximum bezüglich der Frequenz ergibt sich durch Differentiation aus (13), für $\omega_S \gg |\omega_S - \omega|$ ist

$$[(\omega_S - \omega) T_{2e}]_{\text{opt}} = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{S+1} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{P}{P_0} \right)_{\text{max}} = \frac{4}{S+1} \pm \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{S\sqrt{S+1}}{(S+1)^2} \omega_S T_{2e}. \quad (14)$$

Mit wachsenden Sättigungsleistungen $\sim S$ erwartet man also eine Verschiebung der die größte Polarisation erzeugenden optimalen Frequenz nach höheren $|\omega_S - \omega|$ hin. Mittels einer Differentiation von (14) nach S wird die optimale Sättigungsleistung bestimmt. Für $3 \omega_S^2 T_{2e}^2 \gg 1$ ist

$$S_{\text{opt}} = 2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{P}{P_0} \right)_{\text{max, max}} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} \omega_S T_{2e}. \quad (15)$$

Inhomogene Linienverbreiterung

Durch die bisher vernachlässigte Wechselwirkung der Elektronenspins mit den Protonen im eigenen Molekül können zusätzliche Verbreiterungen der ESR-Linien auftreten. Die durch isotrope und anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen bedingte Linie hat man sich als Überlagerung der zu einzelnen „Spinpaketen“ gehörenden Resonanzen vorzustellen. Der Festkörpereffekt bei inhomogener Linienverbreiterung ist wiederholt in der Literatur behandelt worden^{46, 47}. Die hergeleiteten Beziehungen lassen sich aber nicht direkt auf die vorliegende experimentelle Untersuchung übertragen. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß von dem Extremfall stärkster Elektronenspindichten auf einen etwas geringeren Spingehalt übergegangen wurde, um optimale Protonenpolarisation zu erzeugen. Bei diesem Übergang verringert sich der Einfluß der homogenen Li-

⁴⁶ J. L. MOTCHANNE u. J. UEBERSFELD, C. R. Acad. Sci., Paris **251**, 709 [1960] und J. Phys. Radium **21**, 801 [1960].

⁴⁷ J. L. MOTCHANNE, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 1614 [1962].

nienverbreiterung allmählich, so daß die übrig bleibende Linie sich zum Teil auch durch inhomogene Verbreiterung auszeichnet. Um das verschiedene Sättigungsverhalten zu erklären, wird eine ähnliche Betrachtung wie für den OVERHAUSER-Effekt bei inhomogen verbreiterten ESR-Linien¹⁸ durchgeführt.

Wenn $h(\omega)$ die (meßbare) Umhüllende der Elektronenresonanz bedeutet, die das relative Gewicht des einzelnen Spinpakets bei der Frequenz ω angibt, betragen die Anteile der Kernpolarisation im Frequenzintervall $d\omega_S$, die von der Anregung einer um ω_I kleineren Frequenz herrühren, nach (9) :

$$\frac{(1+W_{14} T_{1e}) P_0 - W_{14} T_1 \Pi_0}{1 + W_{14} T_{1e} + W_{14} T_1} h(\omega_S - \omega_I) d\omega_S,$$

und die von der Anregung bei $\omega_S + \omega_I$ herrührenden

$$\frac{(1+W_{23} T_{1e}) P_0 + W_{23} T_1 \Pi_0}{1 + W_{23} T_{1e} + W_{23} T_1} h(\omega_S + \omega_I) d\omega_S.$$

W_{14} und W_{23} sind bei der gleichen Frequenz ω_S zu nehmen. Die resultierende Polarisation ergibt sich durch Integration dieser Ausdrücke. Mit (3), (4) und den gleichen Voraussetzungen, die zu (10) führten, ist

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{P_0 - \frac{1}{2} \sigma g(\omega_S) \Pi_0}{1 + \frac{1}{2} \sigma g(\omega_S)} h(\omega_S - \omega_I) \right. \\ \left. + \frac{P_0 + \frac{1}{2} \sigma g(\omega_S) \Pi_0}{1 + \frac{1}{2} \sigma g(\omega_S)} h(\omega_S + \omega_I) \right\} d\omega_S. \quad (16)$$

Die Integration in (16) läßt sich in bestimmten Fällen explizit ausführen. Wie in Ann.¹⁸ gezeigt, ist das besonders dann möglich, wenn neben $g(\omega_S)$ nach (12) auch $h(\omega)$ eine LORENTZ-Form um eine Mittelfrequenz ω_0 herum besitzt:

$$h(\omega) = \frac{T_{2e}^*}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_{2e}^{*2}}. \quad (17)$$

Bei der Vernachlässigung der Glieder mit P_0 ergibt sich dann aus (16) :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\omega_S \sigma}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} S}} \frac{dh^*}{d\omega} \quad (18)$$

$$(S = \sigma T_{2e}/\pi = \gamma_S^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}).$$

$h^*(\omega)$ ist die durch Mikrowelleneinstrahlung beeinflußte Umhüllende

$$h^*(\omega) = \frac{\tau}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \\ \text{mit } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_{2e}^*} + \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} S}}{T_{2e}}. \quad (19)$$

Für kleine Sättigungsleistungen ist $\tau \approx T_{2e}^*$ und $h^*(\omega) \approx h(\omega)$, für sehr große S geht P in (18) mit (19) gegen Null. Eine detaillierte Untersuchung des Sättigungsverhaltens von (18) durch Betrachtung der Extremwerte liefert

bezüglich der Frequenz: $(\omega_0 - \omega)_{\text{opt}} = \pm 1/\tau$,

$$(P/P_0)_{\text{max}} = (S \omega_S \tau^2) / (2 T_{2e} \sqrt{1 + \frac{1}{2} S}), \quad (20)$$

und bezüglich der Sättigungsleistung

$$S_{\text{opt}} \approx 2,$$

$$(P/P_0)_{\text{max}, \text{max}} = (\omega_S \tau^2) / (\sqrt{2} T_{2e}), \quad (21)$$

$$(1/\tau = 1/T_{2e}^* + \sqrt{2}/T_{2e}).$$

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen für die homogene Verbreiterung, (13) bis (15), zeigt, daß sich das Maximum von P in beiden Fällen mit wachsender Sättigungsleistung verschiebt. Der Optimalwert liegt bei $S \approx 2$, nur daß diesem Wert bei vergleichbarer Linienbreite in (15) viel größere Leistungen entsprechen als in (21). Ebenso ist nach (15) ein größeres P/P_0 zu erwarten als nach (21), weil T_{2e} im ersten Fall zu einer breiten Linie, im zweiten zu einem Spinpaket gehört.

Experimenteller Teil

Die Messungen des Vergrößerungsfaktors der dynamischen Kernpolarisation durch Festkörpereffekt wurden mittels eines magnetischen Doppelresonanzspektrometers in einem Magnetfeld von etwa 1000 Gauß durchgeführt. Die Elektronenresonanzfrequenz betrug etwa 3000 MHz, die Protonenresonanzfrequenz 4,5 MHz. Zur Erzeugung der hohen Sättigungsleistungen diente ein Dauerstrich-Magnetron vom Typ QK 61 der Firma Raytheon, dessen Koaxialausgang über eine $\lambda/4$ -Anpassungsleitung auf den Rechteck-Hohlleiter angepaßt ist. Unter Zwischenschaltung eines Isolators (Einweghohlleiter) arbeitete das Magnetron direkt auf den H_{102} -Rechteckresonator als Last, in dem sich die Proben befanden. Auswechselbare Blenden dienten zur idealen Anpassung des Resonators. Die maximal zur Verfügung stehende Mikrowellenleistung betrug am Probenort 30 bis 45 Watt. Die Messung der Leistung erfolgte mit einer kommerziellen Thermistor-Meßbrücke.

Wesentlicher Bestandteil des Spektrometers ist der Doppelresonanzresonator, den Abb. 2 zeigt. In ihm wurde neben der Elektronenresonanzanregung mit hohen Leistungen auch der Polarisationsnachweis mittels Kernresonanz und die Einstellung der Probentemperatur vorgenommen. Die Protonenresonanz-Nachweisspule besteht aus etwa 2×10 Drahtwindungen, die direkt um das Probenglas von 17 mm Durchmesser gewickelt sind. Die Spule ist Bestandteil eines Q-Meter-Kernresonanzspektrometers, dessen Frequenz durch eine Quarzdekade

fest vorgegeben wird⁴⁸. Die relative Größe der Protonenresonanz ergab sich aus dem registrierten Ableitungssignal in der Flanke der Absorptionslinie. Dazu fand die übliche Technik mit schwacher Magnetfeldmodulation und phasenempfindlicher Gleichrichtung Verwendung. P/P_0 folgt aus einer solchen Messung, wenn die gewünschte Mikrowellenleistung einmal eingestellt, das andere Mal unter gleichen apparativen Bedingungen abgeschaltet ist. Probengefäß, Probe und Spule befinden sich — wie aus Abb. 2 ersichtlich — in einem flüssigen Stickstoffbad. Eine Stickstoff-Füllung reicht etwa 90 Minuten.

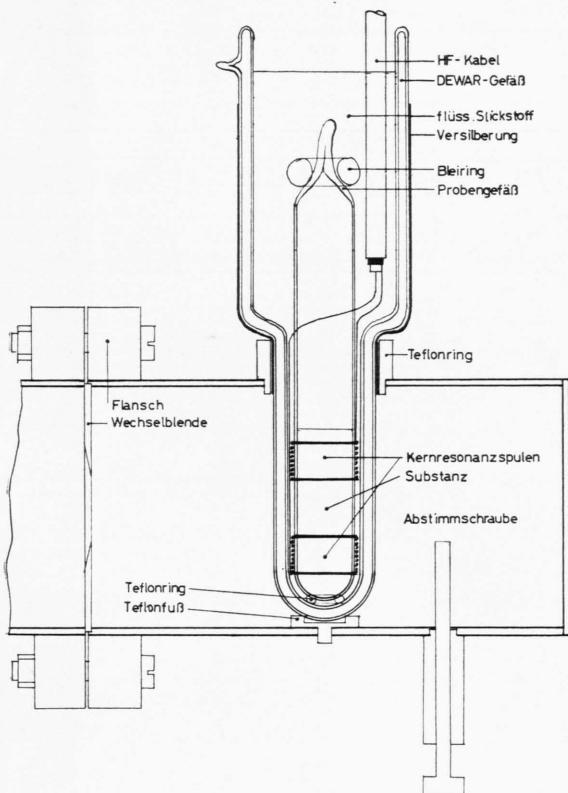


Abb. 2. Doppelresonanzresonator mit DEWAR-Einsatz für Messungen des Festkörpereffekts.

Da die Resonatorfrequenz durch die mechanische Konstruktion fest vorgegeben ist, traten an Stelle der für die Untersuchung des Festkörpereffektes erforderlichen Verschiebungen der Mikrowellenfrequenz solche des Magnetfeldes. Diese konnten unter Erhaltung der Protonenresonanzbedingung mit Hilfe der Normalfrequenzdeklination leicht meßbar durchgeführt werden. Dabei muß beachtet werden, daß der höheren Frequenz in den Beziehungen (13), (14), (18) und (20) ein kleineres Magnetfeld (das durch die Protonenresonanz geeicht ist) und umgekehrt entspricht. Die Frequenz des Hoch-

leistungs-Magnetrons wurde durch dessen mechanische Abstimmung als Regelstrecke auf den Wert der Resonatorfrequenz stabilisiert. Dazu diente ein Servomotor, der ein Regelsignal aus der mit einem Zerhacker-Vergleichsstufe verstärkten Frequenzdifferenz zwischen der Magnetron- und einer Normalfrequenz erhielt.

Die Probenstoffe wurden zunächst als Flüssigkeit bei Zimmertemperatur präpariert und dann im Resonator zum Erstarren gebracht. Die Darstellung ging von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus, welche in Lösungsmitteln mit guten Elektronenübertragungseigenschaften zu negativen Radikationen reduziert wurden. Die Auswahl der speziellen Verbindungen war für die vorliegende Untersuchung nur von untergeordneter Bedeutung, solange es gelang, genügend hochkonzentrierte Lösungen herzustellen. Daß gerade Diphenyliodonium in Dimethyldiglykol-Lösungen benutzt wurden, erklärt sich aus den Erfahrungen, die bei Untersuchungen von Flüssigkeitseigenschaften durch OVERHAUSER-Effekt³⁶ gesammelt wurden. Bei Dimethyldiglykol, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, handelt es sich um ein in der Chemie neuerdings häufig benutztes Lösungsmittel, das für unsere Zwecke genügend Protonen besitzt. Durch die Temperatur läßt sich seine Zähigkeit in weiten Grenzen beeinflussen. Der Festkörper dürfte sich durch eine glasartige Struktur auszeichnen. Die Radikalkonzentration änderte sich beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand nicht. Sie und die Linienbreite der Elektronenspinresonanz wurden mit einem 3000 MHz-Brückenspektrometer bestimmt, das an anderer Stelle beschrieben wird⁴⁹.

Die Meßergebnisse für den Vergrößerungsfaktor der dynamischen Protonenpolarisation sind in den Abb. 3 bis 5 dargestellt. Die in den Bildunterschriften angegebenen Relaxationszeiten entsprechen den Linienbreiten der Elektronenspinresonanz. Der Unterschied zwischen T_{2e} und τ soll hervorheben, daß nur bei der Probe mit der höchsten Radikalkonzentration eine rein homogene Verbreiterung angenommen wird. Deshalb eignet sich Abb. 3 besonders gut für eine quantitative Deutung an Hand der Beziehungen (13) bis (15).

Aus der Lage der Maxima läßt sich auf den Sättigungsfaktor S schließen. Durch Vergleich von Abb. 3 und (14) ergibt sich: $S' = 0,22$ (7 Watt), $S' = 0,46$ (15 Watt) und $S' = 1,26$ (30 Watt). Wenn man diese S' -Werte zur Berechnung von $(P/P_0)_{\max}$ benutzt, ergeben sich Vergrößerungsfaktoren, die gegenüber den gemessenen etwas zu hoch sind. Daraus wird geschlossen, daß ein kleiner Teil des Effektes durch einen kerneigenen Relaxationsmechanismus kurzgeschlossen wird, ähnlich wie sich die OVERHAUSER-Polarisation verringert, wenn Kernrelaxa-

⁴⁸ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforschg. 13a, 194 [1958].

⁴⁹ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Angew. Phys. 1963, im Druck.

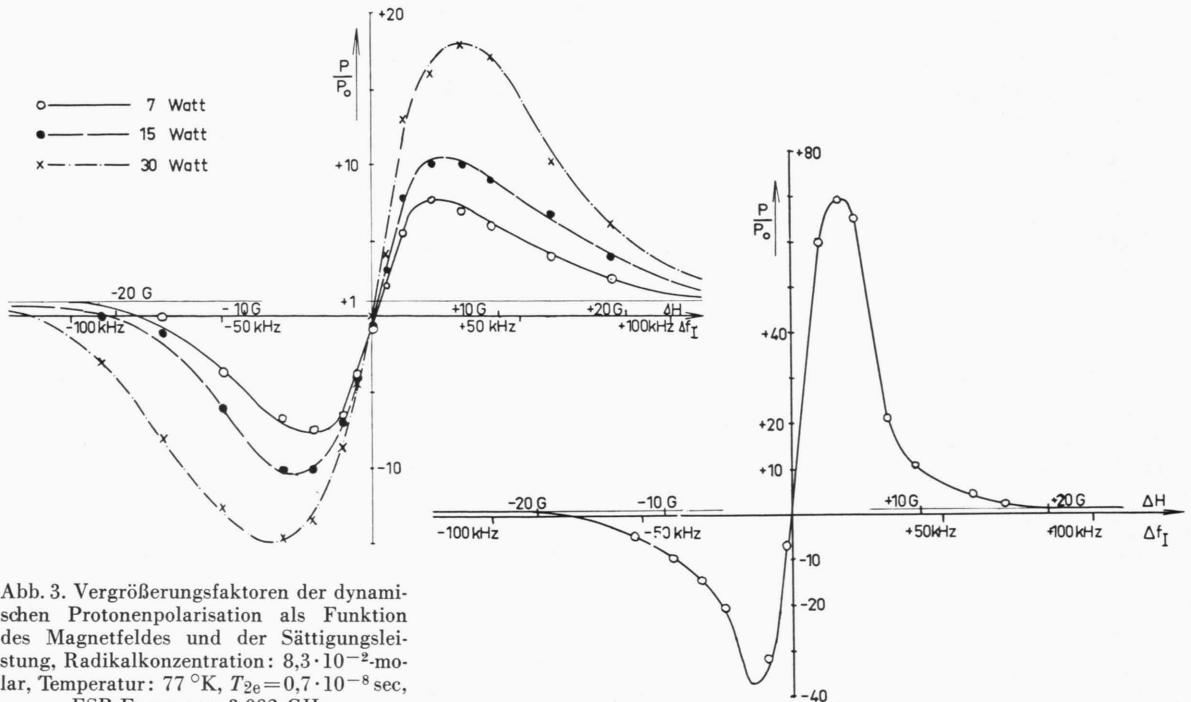


Abb. 3. Vergrößerungsfaktoren der dynamischen Protonenpolarisation als Funktion des Magnetfeldes und der Sättigungsleistung, Radikalkonzentration: $8.3 \cdot 10^{-2}$ -molar, Temperatur: 77°K , $T_{2e} = 0.7 \cdot 10^{-8}$ sec, ESR-Frequenz: 3,002 GHz.

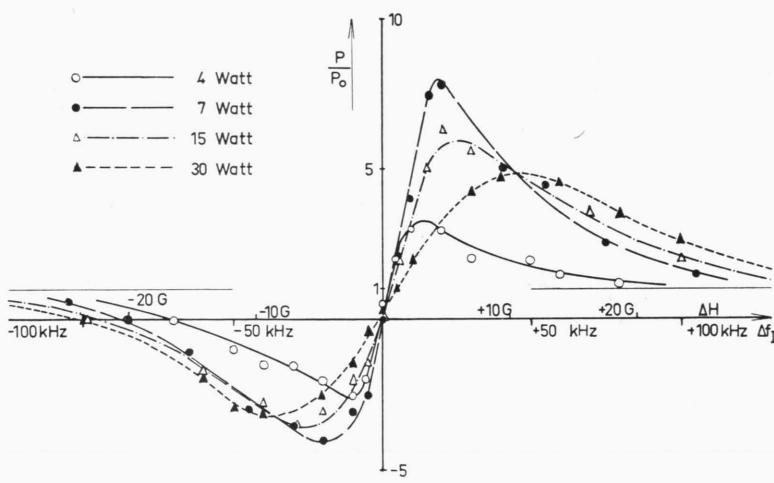


Abb. 4. Vergrößerungsfaktor der dynamischen Protonenpolarisation als Funktion des Magnetfeldes: Sättigungsleistung 45 W, Radikalkonzentration: $2.7 \cdot 10^{-2}$ -molar, Temperatur: 150°K , $\tau = 1.3 \cdot 10^{-8}$ sec, ESR-Frequenz: 2,993 GHz.

tionsprozesse wirksam sind, die nichts mit der Kopplung an die Elektronen zu tun haben. Hier hieße das: w_1 ist nicht mehr vollkommen zu vernachlässigen (etwa durch Vorhandensein eines nichtstatischen Anteils an der Dipolwechselwirkung), wie bei der Ableitung von (10) angenommen wurde. Berücksichtigt man das durch

$$\frac{4\beta^2 T_1}{T_{1e}} = 1 - \delta, \quad 0 \leq \delta < 1,$$

so bedeutet das einmal eine größere Mikrowellenleistung, die erforderlich ist, um nach (15) optimale Bedingungen einzustellen,

$$S' = \sqrt{1 - \delta} S,$$

und zum anderen eine Multiplikation der P/P_0 -Werte mit einem Streufaktor $\sqrt{1 - \delta}$. Die vorliegenden Ergebnisse sind mit $\delta = 0.6$ verträglich. Das heißt, um ein $S' = 2$ zu erreichen, muß eine Mikrowellen-

leistung erzeugt werden, die einem $S = 3,3$ entspricht. Zur Erzielung der optimalen Vergrößerung wären etwa 50 W erforderlich gewesen, die im Experiment nicht zur Verfügung standen. Bei Beachtung der Resonatorgüte 960 errechnet sich ein Zusammenhang $H_1^2 = 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot N$ Gauß²/Watt zwischen hochfrequenter Magnetfeldamplitude und Leistung. Das erlaubt eine Abschätzung von T_{1e} .

Eine weitere interessante Frage ist, inwieweit dieses Experiment die Beziehung (8) rechtfertigt, d. h. die Deutung des Festkörpereffekts durch die Hypothese einer elektronischen Spintemperatur im rotierenden Koordinatensystem. (8) gibt die Ergebnisse von Abb. 3 qualitativ richtig wieder, ohne indessen quantitative Ausagen über das Sättigungsverhalten und die Optimalwerte zu enthalten. Nur für $S \gg 1$ entsprechen (8) und (13) einander weitgehend.

Nach (15) erwartete man für engere homogen verbreiterte Linien eine größere Festkörperekopolarisation und eine geringere Mikrowellenleistung, um den optimalen Effekt herbeizuführen. Abb. 4 bestätigt das. $S' \approx 2$ ergab sich bei etwa 45 Watt. Dieses Experiment wurde allerdings im Unterschied zu den anderen nicht bei 77 °K durchgeführt, sondern bei einer höheren Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes der Probe. Darauf wird die starke Un-

symmetrie der Kurve zurückgeführt. Bei 150 °K dürften schon einige Bewegungen angeregt oder Austauschwechselwirkungen wirksam sein, so daß neben dem Festkörpereffekt ein OVERHAUSER-Effekt auftritt.

Bei der relativ schwächsten Radikalprobe (Abb. 5) genügen schon Sättigungsleistungen von etwa 7 Watt, um den optimalen Effekt zu erzielen. Bei höheren Leistungen fällt P/P_0 erwartungsgemäß wieder ab. Daß der Wert von P/P_0 anstatt größer kleiner geworden ist, dürfte auf den immer wirksamer werdenden Einfluß einer inhomogenen Verbreiterung zurückzuführen sein. Nach (20) verkleinert sich (P/P_0) gegenüber (14) großenordnungsmäßig um den Faktor τ/T_{2e} . Abb. 5 eignet sich für eine qualitative Diskussion nicht, weil homogene und inhomogene Verbreiterungseinflüsse nicht unterschieden werden können.

Die Versuche haben gezeigt, daß auch bei sehr hohen Spinkonzentrationen starke Festkörpereffekte erreicht werden können. Höhere Vergrößerungsfaktoren sind bei höheren Frequenzen und engeren homogen verbreiterten Linien zu erwarten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.