

# Hochaufgelöste Protonenresonanzspektren mit direkter magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Teil II

Von G. ENGLERT \* und A. SAUPE

Institut für Elektrowerkstoffe und Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforsch. **19 a**, 172–177 [1964]; eingegangen am 28. Oktober 1963)

Nematic liquids are used as solvents for NMR investigations. By this method a partial orientation of the solute molecules is obtained, causing splittings of the NMR signals by intramolecular direct dipole-dipole interactions. The high resolution spectra of benzene, some derivatives of benzene, and 4-chlorobenzoic acid are reported. As solvents nematic melts of 4,4'-di-n-hexoxy- and 4,4'-di-n-heptoxyazoxybenzene and 4-n-butoxybenzoic acid were used. The linewidth remains small despite the very strong direct dipole-dipole interactions that could be observed in some cases. With benzene and 1,3,5-trichlorobenzene the anisotropy of the screening has been determined. It was found  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2 = -2.88 \times 10^{-6}$  for benzene and  $\Delta\sigma = -4.91 \times 10^{-6}$  for 1,3,5-trichlorobenzene ( $\zeta$ -axes normal to molecular plane).

Die vorliegende Arbeit berichtet über Protonenresonanzmessungen an Molekülen, die in nematischen Flüssigkeiten gelöst sind. Aufbauend auf der in Teil I \*\* durchgeführten theoretischen Untersuchung wird der experimentelle Nachweis dafür erbracht, daß die zwischenmolekularen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in solchen Lösungen keine störende Linienverbreiterung verursachen und daß die Umorientierung der Moleküle genügend rasch ist, um die innermolekularen Wechselwirkungen auf scharfe Mittelwerte zu reduzieren \*\*. In solchen Lösungen ist es trotz starker innermolekularer Dipol-Dipol-Wechselwirkung möglich, Resonanzlinien von nur geringer Breite zu beobachten. Mit diesem Nachweis eröffnen sich neue Wege zur Untersuchung der Anisotropie der chemischen Verschiebung, der indirekten Spin-Spin-Kopplungen, der Molekülstrukturen, der Quadrupolwechselwirkungen und der zwischenmolekularen Kräfte.

Es wird über Protonenresonanzmessungen an einigen Zwei-Spin-Systemen, an p-Chlorbenzoesäure, an Benzol und an 1,3,5-Trichlorbenzol berichtet. Bei den beiden letzten Substanzen konnte die Anisotropie der chemischen Abschirmung untersucht werden. Als Lösungsmittel wurden die Schmelzen von 4,4'-Di-n-hexoxy- und 4,4'-Di-n-heptoxyazoxybenzol und 4-n-Butoxybenzoesäure benutzt.

## 1. Apparatives

Die Spektren wurden mit einem Varian-Kernresonanzspektrometer (Typ DP 60) bei konstanter Fre-

quenz von 60 MHz aufgenommen. Zur Bestimmung der Linienaufspaltungen wurden Seitenbänder benützt. Die Modulation des  $H_0$ -Feldes oder des Hochfrequenzsenders erfolgte mit einem Hewlett-Packard-NF-Oszillator (Typ 200 CD), dessen Frequenz mit einem Hewlett-Packard-Frequenzzähler gemessen wurde (Typ 524 C).

Die Erwärmung der Proben erfolgte durch einen geheizten Luftstrom, der durch eine Dewar-Röhre in den Meßkopf geleitet wurde (Varian Variable Temperature NMR-Probe). Die Substanz befand sich in einem dünnwandigen Glasrohr von 5 mm Außendurchmesser. Mit einem Thermoelement wurde die Temperatur des Luftstromes etwa 1,5 cm von der Substanz entfernt gemessen. Die Temperaturangaben bei den Spektren beziehen sich auf den Mittelwert innerhalb der Probe. Sie sind auf etwa 1 °C genau. Über die Dauer einer Messung konnte die Temperatur hinreichend gut konstant gehalten werden, so daß keine merklichen Fehler durch einen zeitlichen Temperaturgang auftraten. Innerhalb der Probe sind aber Temperaturunterschiede wahrscheinlich. Abweichungen bis zu 2 °C vom Mittelwert sind nicht ausgeschlossen. Es ist möglich, daß die in den Spektren beobachtete Zunahme der Linienbreite mit wachsender Aufspaltung durch solche Temperaturinhomogenitäten hervorgerufen wurde.

## 2. Berechnung der Spektren einiger einfacher Spin-Systeme in nematischer Lösung

Wir betrachten nur die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der HAMILTON-Operator für die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung in nematischer Lösung läßt sich nach I folgendermaßen schreiben:

$$H_D = \hbar \sum_{p>q} B_{pq} (3 I_z^p I_z^q - I_p I_q). \quad (1)$$

\* Neue Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co., AG., Basel, Schweiz.

\*\* A. SAUPE, Z. Naturforsch. **19 a**, 161 [1964], voranstehende Arbeit; im folgenden nur als I zitiert.

\*\*\* Kurze Mitteilung: A. SAUPE u. G. ENGLERT, Phys. Rev. Letters **11**, 462 [1963].



Es wird hierbei ein starkes Magnetfeld vorausgesetzt, das in die  $z$ -Richtung des raumfesten kartesischen Koordinatensystems mit den Achsen  $x, y, z$  zeigt.  $\hbar \mathbf{I}_p$  ist der Spin-Operator des  $p$ -ten Kernes, sein magnetisches Dipolmoment  $\gamma_p \hbar \mathbf{I}_p$ ,  $\mathbf{I}_z^p$  die  $z$ -Komponente von  $\mathbf{I}_p$ . Die Indizes  $p$  und  $q$  laufen über die wechselwirkenden Kerne. Als Abkürzung wurde benutzt

$$B_{pq} = -\hbar \frac{3}{2} \gamma_p \gamma_q (r_{pq} \oslash r_{pq}) / r_{pq}^5, \quad (2)$$

$r_{pq}$  ist der Betrag des Ortsvektors  $r_{pq}$  von  $p$  nach  $q$ , der in einem molekülfesten kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen  $\xi, \eta, \zeta$  betrachtet wird.  $\oslash$  ist die Ordnungsmatrix mit den Komponenten

$$S_{ij} = \langle 3 \cos \Theta_i \cos \Theta_j - \delta_{ij} \rangle / 2; \quad i, j = \xi, \eta, \zeta. \quad (3)$$

$\Theta_i$  ist der Winkel zwischen  $i$ - und optischer Achse. Diese Matrix beschreibt die mittlere Molekülorientierung (siehe I). Bei Zwei-Spin-Systemen legen wir die  $\xi$ -Achse parallel zu  $r_{1,2}$ . Es gilt dann  $B_{1,2} = -3 \hbar \gamma_1 \gamma_2 S_{\xi\xi} / 2 r_{1,2}^3$ . Ein System aus zwei Protonen liefert zwei gleichstarke Linien, für deren Abstand dann gilt

$$\Delta\nu = |B_{1,2}| / \pi = 360,2 \frac{|S_{\xi\xi}|}{r^3} (\Delta\nu \text{ in kHz, } r \text{ in Å}). \quad (4)$$

Ist der zweite Kern ein Fluoratom, so gilt für die Aufspaltung der Proton- und der Fluorresonanzlinien

$$\Delta\nu = 2 |B_{1,2}| / 3 \pi = 226,0 \frac{|S_{\xi\xi}|}{r^3} (\Delta\nu \text{ in kHz, } r \text{ in Å}). \quad (5)$$

Bei einem Dreiprotonen-System, in dem die  $\zeta$ -Achse mit einer 3-zähligen Symmetrieachse zusammenfällt, gilt (vergleiche I)

$$B_{1,2} = B_{1,3} = B_{2,3} = \hbar \frac{3}{4} \gamma^2 \frac{S_{\xi\xi}}{r^3}.$$

Das Spektrum besteht in diesem Fall aus 3 Linien<sup>1</sup>, einer zentralgelegenen Linie mit der relativen Intensität 2 und zwei Linien mit der relativen Intensität 1, deren Abstände von der Zentrallinie gegeben sind durch

$$\Delta\nu = \pm B_{1,2} / \pi = \pm 180,1 \frac{S_{\xi\xi}}{r^3} (\Delta\nu \text{ in kHz, } r \text{ in Å}). \quad (6)$$

Wir betrachten nun ein spezielles Vierprotonen-System, bei dem die 4 Protonen ein Rechteck bilden. Die  $\xi$ -Achse soll parallel zu  $r_{1,2}$  und  $r_{3,4}$  liegen, die

$\eta$ -Achse parallel zu  $r_{1,3}$  und  $r_{2,4}$ . Wir nehmen  $B_{1,2} = B_{3,4}$ ,  $B_{1,4} = B_{2,3}$  und  $B_{1,3} = B_{2,4}$  an. Es setzt dies voraus, daß zwei Hauptachsen der Ordnungsmatrix parallel zu den Seiten des Rechtecks liegen. Es gilt dann

$$\begin{aligned} B_{1,2} = B_{3,4} &= -\hbar \frac{3}{2} \gamma^2 \frac{S_{\xi\xi}}{r_{1,2}^3}, \\ B_{1,3} = B_{2,4} &= -\hbar \frac{3}{2} \gamma^2 \frac{S_{\eta\eta}}{r_{1,3}^3}, \\ B_{1,4} = B_{2,3} &= -\hbar \frac{3}{2} \gamma^2 \frac{1}{r_{1,4}^3} (r_{1,2}^2 S_{\xi\xi} + r_{1,3}^2 S_{\eta\eta}). \end{aligned} \quad (7)$$

Man erhält hiermit ein symmetrisches Spektrum aus 5 Linienpaaren, deren relative Intensitäten und Abstände vom Symmetriezentrum in Tab. 1 angegeben sind.

Linienpaar	$\Delta\nu$	rel. Intensität
1	$\pm (B_{1,2} + B_{1,3} + B_{1,4}) / 2 \pi$	2
2	$\pm D / 2 \pi$	3
3	$\pm (B_{1,2} - B_{1,3} + B_{1,4}) / 2 \pi$	1
4	$\pm (B_{1,2} - B_{1,3} - B_{1,4}) / 2 \pi$	1
5	$\pm (B_{1,2} + B_{1,3} - B_{1,4}) / 2 \pi$	1

Tab. 1. Rechteckiges Vierprotonen-System, Linienaufspaltung durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung,  $\Delta\nu$  Abstand vom Symmetriezentrum,

$$D = \frac{1}{3} \{ (B_{1,2} + B_{1,3} + B_{1,4})^2 + 4[(B_{1,2} - B_{1,4})^2 + (B_{1,2} - B_{1,3})^2 + (B_{1,3} - B_{1,4})^2] \}^{1/2}.$$

Aus der Analyse der Spektren ergeben sich zunächst die Werte der Kopplungskonstanten  $B_{ik}$ . Durch Einsetzen der Protonenabstände erhält man hieraus die Elemente der Ordnungsmatrix.

### 3. Meßergebnisse

In den isotropflüssigen Lösungen oberhalb des Klärpunktes zeigten alle untersuchten Substanzen normale Hochauflösungsspektren (siehe z. B. Abb. 1), bei denen nur die isotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung für die Aufspaltung wirksam sind. Die beobachteten Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen nahe bei den Werten, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlensstoff, beobachtet worden sind.

In den Spektren der nematischen Lösungen verschwindet das Signal der nematischen Trägersubstanz im Untergrund. Es sind also nur die Signale der gelösten Moleküle beobachtet worden. Eine Ausnahme bildet die Resonanzlinie des Säureprotons der Butoxybenzoesäure. Auf Grund seines raschen

<sup>1</sup> E. R. ANDREW u. R. BERSOHN, J. Chem. Phys. **18**, 159 [1950].

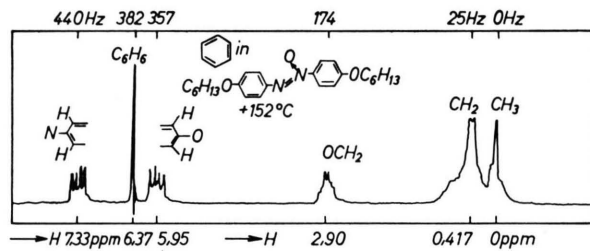


Abb. 1. Benzol, PR-Spektrum in isotropflüssigem Azoxyhexyläther. Die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Protonengruppen ist eingezeichnet.

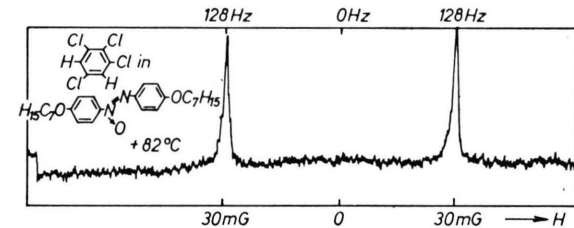


Abb. 2. 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, PR-Spektrum in nematischem Azoxyheptyläther.

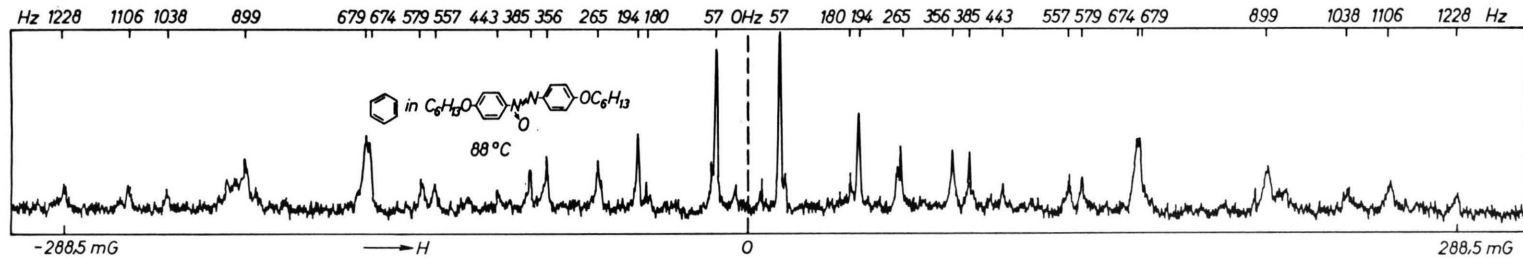


Abb. 4. Benzol, PR-Spektrum in nematischem Azoxyhexyläther.

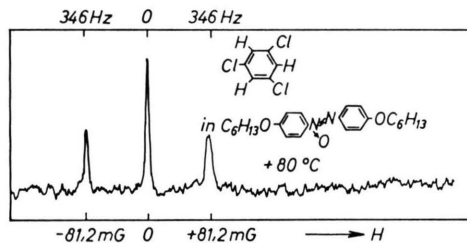


Abb. 3. 1,3,5-Trichlorbenzol, PR-Spektrum in nematischem Azoxyhexyläther.

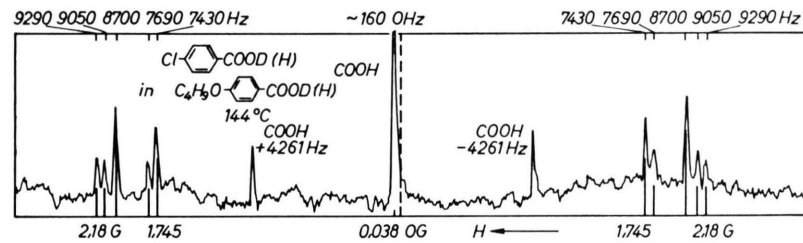


Abb. 5. p-Chlorbenzoesäure, PR-Spektrum in nematischer p-Butoxybenzoesäure (teilweise deuteriert an den COOH-Gruppen). Bei  $\pm 4261$  Hz Seitenbänder des COOH-Signals.

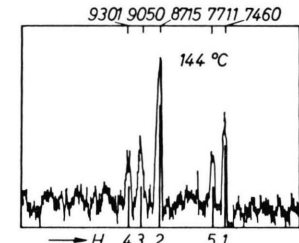


Abb. 6. p-Chlorbenzoesäure, Ausschnitt aus einem PR-Spektrum in nematischer p-Butoxybenzoesäure.

Austausches liefert es ein einziges scharfes und sehr starkes Signal.

Zur Bestimmung der  $S_{ii}$ -Werte in den nematischen Lösungen wurden die Kernabstände unter der Annahme berechnet, daß die Kohlenstoffatome des Benzolrings, unbeeinflusst von Substituenten immer ein regelmäßiges Sechseck bilden und die C-C-Abstände, 1,39 Å betragen. Für die C-H-Abstände am Ring wurde 1,09 Å angenommen. Die zugehörigen Bindungswinkel wurden gleich  $120^\circ$  gesetzt. Die beobachteten  $S_{ii}$ -Werte hängen von der Konzentration und der Temperatur ab. Die verwendeten Konzentrationen sind nur ungefähr bekannt. Sie lagen etwa zwischen 10 und 20 Mol-Prozent.

Abb. 2 zeigt das Spektrum von 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol in nematischflüssigem Azoxyheptyläther bei  $82^\circ\text{C}$ . Das Spektrum zeigt zwei Linien im Abstand von 256 Hz. Die Halbwertsbreite der Linien von 6 Hz ist vermutlich im wesentlichen durch geringe Feldinhomogenitäten bedingt (zur Aufnahme der Spektren in nematischer Lösung kann kein Spinner benutzt werden). Mit einem H-H-Abstand von 4,30 Å ergibt sich aus (4)  $S_{\xi\xi} = \pm 0,056$ . Das Vorzeichen von  $S_{\xi\xi}$  bleibt unbestimmt.

Mit 1,2,4,5-Tetrachlor-3-fluorbenzol wurde in der gleichen Substanz bei  $77^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung von 84,5 Hz gefunden. Daraus folgt nach (5)  $S_{\xi\xi} = \pm 0,052$  (für den C-F-Abstand wurde 1,30 Å eingesetzt). 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol zeigte in nematischem Azoxyhexyläther bei  $93^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung von 66 Hz. Es folgt  $S_{\xi\xi} = \pm 0,0223$ .

Abb. 3 und 4 zeigen die Spektren von 1,3,5-Trichlorbenzol und Benzol in nematischem Azoxyhexyläther bei 80 bzw.  $88^\circ\text{C}$ . Für Trichlorbenzol ergibt sich aus der Aufspaltung nach (6)  $S_{\xi\xi} = -0,152$ . Aus Symmetriegründen ist hier  $S_{\xi\xi} = S_{\eta\eta} = -\frac{1}{2} S_{\zeta\zeta}$ . Das Vorzeichen von  $S_{\xi\xi}$  wurde negativ gewählt, weil sowohl die Polarisierbarkeitsanisotropie als auch der Packungseffekt dafür sprechen, daß die Benzolebene sich bevorzugt parallel zur optischen Achse stellt. Die Untersuchung der chemischen Verschiebung im nächsten Abschnitt wird diese Wahl des Vorzeichens bestätigen.

Im Benzolspektrum ist eine deutliche Zunahme der Linienbreite mit der Aufspaltung zu erkennen. Sie ist vermutlich auf Temperaturunterschiede innerhalb der Probe zurückzuführen. Bei den äußersten Linien beträgt die Halbwertsbreite etwa 15 Hz, bei

den innersten etwa 5 Hz. Eine Berechnung des Benzolspektrums nur unter Berücksichtigung der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergab eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Aber geringe Abweichungen zeigen, daß der isotrope Anteil der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung nicht ganz vernachlässigt werden darf. Wir werden hierüber noch genauer berichten \*. (Im symmetrischen Dreispinsystem des Trichlorbenzols hat diese Spin-Spin-Kopplung keinen Einfluß auf das Spektrum, weil der Operator  $I_p I_q$  mit dem HAMILTON-Operator vertauschbar ist).

Aus der Analyse ergab sich für das abgebildete Benzolspektrum  $S_{\zeta\zeta} = -0,083$ . Die  $\zeta$ -Achse steht wieder senkrecht zur Molekülebene und auch hier gilt  $S_{\xi\xi} = S_{\eta\eta} = -S_{\zeta\zeta}/2$ . Das Vorzeichen von  $S_{\zeta\zeta}$  ist aus den gleichen Gründen wie bei Trichlorbenzol negativ gewählt worden.

p-Chlorbenzoesäure wurde in der nematischen Phase der Butoxybenzoesäure untersucht (Abb. 5 und 6). In der Lösung liegen über Wasserstoffbrücken gebundene Doppelmoleküle vor, die eine ziemlich langgestreckte Form haben. Es ist deshalb eine wesentlich höhere Orientierung zu erwarten als in den vorher betrachteten Fällen.

Die Spektren zeigen, daß der Austausch der assoziierten Moleküle so rasch erfolgt, daß alle Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgemittelt werden. Auch das Säureproton wechselt seinen Partner so häufig, daß seine Wechselwirkungen mit den übrigen Kernen ausgemittelt werden. Die vier aromatischen Protonen der p-Chlorbenzoesäure können also als isoliertes Spin-System betrachtet werden. Die Hauptachsen der zugehörigen Ordnungsmatrix liegen aus Symmetriegründen fest. Eine davon steht senkrecht auf der Molekülebene ( $\zeta$ -Achse), eine liegt parallel zur Paraachse ( $\xi$ -Achse) und die dritte liegt senkrecht dazu in der Molekülebene ( $\eta$ -Achse). Wir haben hier ein Rechteck-Vierspin-System vorliegen, wie es im Abschnitt 2 behandelt wurde.

Abb. 5 zeigt das Spektrum der p-Chlorbenzoesäure in der nematischen Lösung. Die Gesamtaufspaltung ist infolge der hohen Ordnung sehr groß. Sie beträgt über 18 kHz. Die Linienbreite ist, wie das Teilspektrum in Abb. 6 zeigt, zirka 90 Hz. Möglicherweise ist sie auch hier hauptsächlich durch Temperaturinhomogenitäten hervorgerufen.

\* Anm. b. d. Korrr.: Die Analyse unter Berücksichtigung der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung ergab für

die ortho- und meta-Kopplungskonstanten positive Werte ( $S_{\zeta\zeta} < 0$  vorausgesetzt).



Die in Abb. 5 eingezeichneten Linien sind für das Vierprotonen-System am Benzolring nach Tab. 1 unter der Annahme berechnet worden, daß  $S_{\eta\eta} = S_{zz} = -S_{zz}/2$  und für  $S_{zz} = 0,709$ . Die Übereinstimmung ist nicht ganz zufriedenstellend. Eine genaue Übereinstimmung ergibt sich für  $S_{zz} = 0,710$ ,  $S_{\eta\eta} = -0,345$  und  $S_{zz} = -0,365$  (Abb. 6). Die Orientierung scheint also trotz der langgestreckten Form des Doppelmoleküls nicht ganz rotations-symmetrisch um die Paraachse zu sein. Die Vorzeichen der Ordnungselemente ergeben sich in diesem Fall zwangsläufig, denn  $S_{zz}$  muß positiv sein, weil sein Betrag größer als  $1/2$  ist.

Das starke Resonanzsignal nahezu in der Mitte zwischen den Außenlinien gehört zum Säureproton. Es ist auf Grund einer anderen Abschirmung etwa 160 Hz gegen die Mitte der Außenlinien verschoben. Auch innerhalb der Benzolprotonen werden unterschiedliche Verschiebungen vorhanden sein. Sie können aber wegen der starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Spektrum nicht nachgewiesen werden. Es ist auffallend, daß das COOH-Signal in der isotropen Phase etwa 250 Hz unterhalb des Benzol-signals liegt. Diese kräftige Verschiebung dürfte teilweise auf die isotropen und anisotropen Beiträge der diamagnetischen Suszeptibilität der C=O-Gruppen zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse zeigen, daß in nematischen Lösungen hochaufgelöste Spektren von orientierten Molekülen aufgenommen werden können. Auch wenn es nicht gelingen sollte, durch eine bessere Temperaturhomogenität noch schärfere Linien zu erzielen, können solche Messungen interessante Aufschlüsse liefern. Die Orientierung der gelösten Moleküle hängt stark von der Molekülstruktur ab, wird aber im allgemeinen groß genug sein, um einen merklichen Einfluß auf das Spektrum zu haben. Nur bei Molekülen mit sehr hoher Symmetrie, wie z. B. bei Tetramethylsilan, können mit Sicherheit keine Orientierungseffekte auftreten. Eine Beimischung solcher Substanzen ermöglicht es daher, den Einfluß der Orientierung auf die chemische Verschiebung zu untersuchen.

#### 4. Untersuchungen zur chemischen Abschirmung bei Benzol und 1,3,5-Trichlorbenzol

Die Abschirmung der Kerne ist in nematischen Lösungen infolge der Orientierung eine andere als in

isotropen Lösungen. Nach I ändert sich die Abschirmkonstante eines Kernes  $p$  um

$$\frac{2}{3} \delta_p = \frac{2}{3} \text{Sp}(\mathfrak{S} \Sigma_p). \quad (8)$$

$\Sigma_p = (\sigma_{ij}^p)$  bezeichnet den Abschirmungstensor von  $p$  und  $\text{Sp}(\mathfrak{S} \Sigma_p)$  die Spur der Produktmatrix  $\mathfrak{S} \Sigma_p$ . Bei 1,3,5-Trichlorbenzol und bei Benzol, wo die drei- bzw. sechszählige Symmetrieachse als  $z$ -Achse gewählt werden kann, gilt für alle Protonen

$$\delta = S_{zz}(\sigma_{zz} - (\sigma_{zz} + \sigma_{\eta\eta})/2). \quad (9)$$

Zur experimentellen Bestimmung von  $\delta$  haben wir die isotrop- und nematischflüssigen Lösungsspektren von Benzol und Trichlorbenzol zusammen mit Tetramethylsilan (TMS) aufgenommen. Für Benzol ergab sich in der isotropen Lösung bei 158 °C eine Verschiebung von  $\Delta\nu = 432,1$  Hz gegen TMS (im konstanten Magnetfeld liegt das Benzolsignal bei höherer Frequenz). In der nematischen Lösung bei 80 °C war  $\Delta\nu = 420,7$  Hz für  $S_{zz} = -0,099$ .  $\Delta\nu$  ist hier durch den Abstand der Mittellinie des Benzolspektrums vom TMS-Signal gegeben.

Unter der Voraussetzung, daß der isotrope Teil der Abschirmung konstant bleibt, kann man nun  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - (\sigma_{zz} + \sigma_{\eta\eta})/2$  berechnen. Die Änderung der makroskopischen Suszeptibilität bei der Phasenumwandlung verschiebt alle Signale in der gleichen Weise. Sie hat also keinen Einfluß auf die  $\Delta\nu$ -Werte. Für Benzol ergibt sich

$$\Delta\sigma = -(2,88 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}.$$

Das Ergebnis bestätigt die Wahl des Vorzeichens von  $S_{zz}$ . Es ist nämlich ein negativer Wert für  $\Delta\sigma$  zu erwarten, weil der wahrscheinlich vorherrschende Beitrag des Ringstromes der  $\pi$ -Elektronen dieses Vorzeichen bedingt. Das Ergebnis zeigt aber auch, daß gegenläufige Beiträge vorhanden sind. Der Beitrag des Ringstromes allein<sup>2,3</sup> hätte eine stärkere Anisotropie zur Folge, nämlich  $\Delta\sigma \approx -4,5 \cdot 10^{-6}$ .

Mit 1,3,5-Trichlorbenzol ergab sich bei 162 °C in der isotropen Lösung  $\Delta\nu = 423$  Hz und bei 81 °C in der nematischen  $\Delta\nu = 395,3$  Hz für  $S_{zz} = -0,141$ . Hieraus folgt

$$\Delta\sigma = -(4,91 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}.$$

Die Anisotropie der Abschirmung ist hier bedeutend stärker, vermutlich hauptsächlich durch den Beitrag der Chloratome. Der isotrope Teil der

<sup>2</sup> H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER u. J. A. POPLÉ, Proc. Roy. Soc., Lond. A **236**, 513 [1956].

<sup>3</sup> W. S. WAUGH u. R. W. FESSENDEN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 846 [1957].

Magnetisierbarkeit der Chloratome wirkt in der gleichen Richtung wie der Ringstrom.

Abschließend wollen wir das Verfahren noch einmal kritisch betrachten. Die Bestimmung von  $\Delta\sigma$  setzt erstens keine Änderung der Abschirmungskonstanten bei der Phasenumwandlung voraus und zweitens, die Abschirmungskonstanten zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Eine Untersuchung auf eine Temperaturabhängigkeit ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Es wird auch zweckmäßig sein, Messungen in anderen nematischen Lösungen

durchzuführen, um die Ergebnisse zu prüfen. Für die angegebenen  $\Delta\sigma$ -Werte ist also eventuell noch eine über den experimentellen Fehler hinausgehende Korrektur notwendig.

Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. Dr. W. MAIER sind wir für wertvolle Hinweise und für die Überlassung von Substanzen sehr verpflichtet. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie verdanken wir die finanziellen Mittel.

## Die Konzentrationsabhängigkeit der Energie-Übertragung in Anthracen-Tetracen-Mischkristallen

Von K. W. BENZ und H. C. WOLF

2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 177–181 [1964]; eingegangen am 2. Oktober 1963)

The relative quantum yields of the host and guest fluorescence in anthracene-tetracene mixed crystals have been measured for tetracene concentrations  $c_T$  between  $10^{-6}$  and  $10^{-1}$  mol/mol and temperatures below and above the temperature region, where the energy transfer is partially quenched by shallow traps (35 °K). The concentration dependence of the quantum ratio is measured as  $Q_T/Q_A = k \cdot c_T^p$ , where the exponent  $p$  is nearly 1 and  $k$  is measured as  $6 \cdot 10^4$  and explained as the ratio  $\tau_W/t_H$  ( $\tau_W$  is the decay time of the host fluorescence and  $t_H$  the hopping time). The fraction of transfer which is quenched at lowest temperatures is independent of the tetracene concentration. The results are compared with the exciton diffusion mechanism for energy transfer (hopping model).

Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz von Gastmolekülen in organischen Molekülkristallen sind ein Mittel zur experimentellen Aufklärung des Mechanismus der Energieleitung. Das klassische System für solche Messungen sind Anthracen-Tetracen-Mischkristalle.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Energieübertragung in diesem System wurde schon mehrfach gemessen<sup>1–4</sup>. Inzwischen wurden jedoch die Verfahren zur Herstellung reiner Einkristalle verbessert, und wir wissen mehr über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Fluoreszenzspektren.

Messungen der Temperaturabhängigkeit von Tetracen- und Anthracen-Fluoreszenz brachten die folgenden Ergebnisse: Die Energieübertragung friert bei einer für Anthracen als Wirt charakteristischen Temperatur von 35 °K teilweise ein<sup>4</sup>. Dieses Ein-

frieren ist die Folge einer Konkurrenz zwischen Energieübertragung von Anthracen auf den Gast Tetracen und auf flache Fallen X<sup>5</sup>. Die Fallentiefe beträgt ca. 250 cm<sup>-1</sup> (l. c.<sup>4</sup>). Oberhalb ca. 50 °K sind diese flachen Fallen nicht mehr wirksam. — In reinsten Kristallen ( $c_X < 10^{-6}$ ) ist die Energieübertragung von Anthracen auf Tetracen unabhängig von der Temperatur<sup>5, 6</sup>.

Die chemische Natur dieser Fallen X ist noch nicht bekannt. Sie können durch extremes Zonenreinigen weitgehend entfernt werden. Ihr Fluoreszenzspektrum unterscheidet sich von dem des Anthracen-Kristalls im wesentlichen nur durch eine Rotverschiebung um 250 cm<sup>-1</sup>. Vermutlich handelt es sich dabei um Anthracen-Moleküle in der Nachbarschaft von Verunreinigungen<sup>5</sup>, vielleicht um Komplexe mit Sauerstoff<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 26 [1949].

<sup>2</sup> H. C. WOLF, Z. Phys. **139**, 318 [1954].

<sup>3</sup> D. C. NORTHROP u. O. SIMPSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **234**, 136 [1956].

<sup>4</sup> P. AVAKIAN u. H. C. WOLF, Z. Phys. **165**, 439 [1961].

<sup>5</sup> H. C. WOLF, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

<sup>6</sup> L. E. LYONS, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

<sup>7</sup> V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. and Spectrosc. **14**, 198 [1963].