

<i>p</i> (GeV/c)	<i>h</i> (m)	Protonen (%)	Autoren	Zeit
> 0,31	3650	11 ± 1	BECKER et al. <sup>13</sup>	1955
> 0,4	3200	12	KOCHARIAN et al. <sup>11</sup>	1956
> 0,3	3400	19 ± 2	WHITTEMORE et al. <sup>14</sup>	1952
0,7–2,0	3400	20 ± 2	MILLER et al. <sup>15</sup>	1954
0,34–2,5	3250	13–17	VAISENBERG <sup>12</sup>	1957
> 1	3250	4,8 ± 0,05	ALIKHANIAN et al. <sup>16</sup>	1957
0,2–20	3000	21 ± 2	diese Arbeit	1962
0,5–20	3000	20 ± 3	diese Arbeit	1962

Tab. 2.

<sup>13</sup> J. BECKER, D. P. CHANSON, E. NAGEOTTE u. P. TREILLE, J. Phys. Radium **16**, 191 [1955].

<sup>14</sup> W. L. WHITTEMORE u. R. P. SHUTT, Phys. Rev. **86**, 940 [1952].

<sup>15</sup> CH. E. MILLER, J. E. HENDERSON, G. R. GARRISON, D. S. POTTER, W. S. SANDSTROM u. J. TODD, Phys. Rev. **94**, 167 [1954].

<sup>16</sup> A. I. ALIKHANIAN u. A. O. VAISENBERG, Soviet Phys.—JETP **5**, 349 [1957].

Wir danken Herrn Professor Dr. E. BAGGE für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. W. HEISENBERG danken wir dafür, daß er uns die Laborräume auf der Zugspitze zur Verfügung stellte und Herrn Dr. B. MEYER für die freundliche Aufnahme in diesen Räumen. Ferner möchten wir uns bei Herrn SCHILDKNECHT, Frau WEBER, Fräulein WÖHREN und Fräulein STELTNER für die Hilfe bei der mühsamen Auswertung der Meßergebnisse bedanken.

# Zur Hyperfeinstruktur von gelösten freien Radikalmolekülen mit mehreren äquivalenten Kernmomenten

Von W. MÜLLER-WARMUTH

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

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1309—1317 [1964]; eingegangen am 30. Juni 1964)

Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Hyperfeinstruktur von freien Radikalen in Lösung, bei denen eine isotrope Kopplung des ungepaarten Elektronenspins an mehrere äquivalente Kernmomente besteht, zeigten: 1. Die im starken Magnetfeld vorhandenen Energieentartungen werden im schwächeren Feld zum großen Teil aufgehoben, wodurch zusätzliche Aufspaltungen auftreten; 2. Die Energieeigenwerte lassen sich berechnen, wenn man die Operatoren der einzelnen äquivalenten Kernspins zu einem resultierenden Kernspin zusammensetzt, wobei verschiedene resultierende Quantenzahlen auftreten; 3. Übergänge sind nur zwischen gleichen resultierenden Kernspinquantenzahlen möglich. — Mit diesen Ergebnissen wurden die mit Hilfe einer Doppelresonanztechnik im schwachen Magnetfeld ausgemessenen Spektren von Tetrazyanoäthylenradikalen (Kopplungskonstante 4,39 MHz), von DPPH (24,9 MHz) und Galvinoxyl (16,6 MHz und 3,8 MHz) interpretiert.

In den meisten freien Radikalmolekülen bewegen sich die ungepaarten Elektronen auf stark delokalisierten Bahnen. Sie stehen daher häufig mit mehreren magnetischen Kernmomenten gleichzeitig in Wechselwirkung. Die im Mikrowellengebiet beobachteten Elektronenresonanz(ESR)-Spektren zeichnen sich dann durch eine große Zahl von Linien aus. Diese Hyperfeinstruktur ist im Prinzip einfach zu erklären, auch wenn die praktische Auswertung durch die mit der Zahl der Wechselwirkungspartner rapide anwachsende Linienzahl schwierig werden kann. Starke Vereinfachungen treten auf, wenn Symmetrieeigenschaften mehrere Kerne im Molekül miteinander

verbinden. Bei einer Kopplung des ungepaarten Elektronenspins an *n* identische und äquivalente magnetische Kernmomente (Kernspin *I*) fällt nämlich ein Teil der Energieterme zusammen; die Linienzahl reduziert sich auf *2 n I + 1* mit einer symmetrischen Intensitätsverteilung um das Zentrum<sup>1</sup>. Die hier zur Diskussion stehende Frage lautet jetzt: Inwieweit wird diese teilweise bestehende Energieentartung aufgehoben, wenn die ZEEMAN-Energie der Elektronenspins nicht mehr weitaus größer als die Hyperfeinkopplungsenergie ist. Es soll untersucht werden, wie solche Spektren in Magnetfeldern aussehen, die vergleichbare Größenordnung wie die durch die Kernmomente verursachten Zusatzfelder besitzen.

<sup>1</sup> D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by ESR, Butterworth, London 1958.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

Während die Hyperfeinstruktur von Atomen schon frühzeitig unter allgemeinen Voraussetzungen („BREIT-RABI-Formel“) diskutiert wurde<sup>2</sup>, wie sie bei Atomstrahlexperimenten meist vorliegen<sup>3,4</sup>, ist dieser Fall für Moleküle mit mehreren Kernmomenten unseres Wissens bisher weder theoretisch noch experimentell behandelt worden. Das dürfte damit zusammenhängen, daß paramagnetische Moleküle für Molekularstrahlresonanzen keine besondere Rolle spielen<sup>5</sup>. ESR-Studien von magnetischen Schwachfeldspektren existieren lediglich für Hyperfeinstrukturwechselwirkungen mit einem Kernspin<sup>6,7</sup>. Dabei galten für die Energieterme von Molekülradikalen in erster Ordnung die gleichen Beziehungen wie für Atome. COLE, KUSHIDA und HELLER haben 1963 die magnetische Nullfeldresonanz einiger Radikale untersucht<sup>8</sup> und bei einigen bestrahlten polykristallinen Substanzen auch eine Kopplung des Radikalelektrons an mehrere Kerne in Rechnung gestellt. Diese Fälle erwiesen sich aber als so kompliziert, daß einfache Aussagen nicht möglich waren. Das geringe Interesse, das man bisher der Elektronenresonanzspektroskopie bei niederen Frequenzen entgegengebracht hat, erklärt sich aus der relativ schlechten Empfindlichkeit der Spektrometer und der Schwierigkeit, die Spektren zu interpretieren, wenn Aufspaltungen und Magnetfeld die gleiche Größenordnung besitzen. Durch Verwendung einer Doppelresonanztechnik, die das Verhalten der Protonenresonanz der an die Radikale magnetisch gekoppelten Lösungsmittelmoleküle als Nachweis für die Elektronenresonanz benutzt<sup>9</sup>, konnten jetzt aber gut aufgelöste Spektren mit hoher Nachweisempfindlichkeit aufgenommen werden. Ein Teil des Schwachfeldspektrums von dem in der ESR-Spektroskopie wohl am häufigsten studierten Radikal DPPH wurde in der früheren Arbeit bereits als Beispiel angegeben, ohne indessen vollständig gedeutet worden zu sein. Es gibt übrigens Radikaluntersuchungen in Lösung, bei denen außer zur prinzipiellen Klärung der Gesetzmäßigkeit weitere Argumente dafür sprechen, auf diese Art ESR-Spektroskopie im schwachen Magnetfeld zu betreiben: 1. Es können größere

Flüssigkeitsvolumina verwandt werden, auch wenn sie bei Mikrowellenfrequenzen starke dielektrische Verluste besitzen. 2. Das Spektrometer ist wenig aufwendig, und 3. es können gleichzeitig auf einfache Art Aussagen über die Spin-Gitter-Relaxation gewonnen werden<sup>9-11</sup>.

Die vorliegende Arbeit will sich bewußt auf freie Radikalmoleküle und -Ionen in Lösung beschränken, die leicht überschaubar und theoretisch wie experimentell verifizierbar sind. Das bedeutet: die elektronischen Wellenfunktionen sind stark delokalisiert, jeglicher Bahnmagnetismus kann vernachlässigt werden, die anisotropen Anteile der Hyperfeinwechselwirkung und des  $g$ -Faktors sind durch die schnellen und unregelmäßigen Molekularbewegungen herausgemittelt. Rotationsmomente spielen keine Rolle.

### Berechnung der Energieeigenwerte

Die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte können unter den genannten Voraussetzungen aus einer Spin-HAMILTON-Funktion

$$\mathbf{H} = \gamma_S \hbar \mathbf{S} \mathbf{H} - \sum_i \gamma_{I_i} \hbar \mathbf{J}_i \mathbf{H} + \mathbf{S} \sum_i A_i \mathbf{J}_i \quad (1)$$

berechnet werden. Darin bedeuten  $\gamma_S$  und  $\gamma_{I_i}$  sowie  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{J}_i$  die gyromagnetischen Verhältnisse und die Spinoperatoren der ungepaarten Elektronen bzw. der Kernspins.  $A_i$  ist die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante für die isotrope Kontaktkopplung zwischen dem Elektronenspin und dem  $i$ -ten Kernspin. Die ZEEMAN-Energien der Atomkerne im Magnetfeld  $\mathbf{H}$  — das zweite Glied — sind gegenüber der Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit dem Feld so klein, daß sie die Energieniveaus nicht meßbar beeinflussen. Wenn schließlich nur äquivalente Kernmomente und ein magnetisches Gleichfeld  $H_z = H_0$  betrachtet werden, vereinfacht sich (1) zu

$$\mathbf{H} = B S_z + A \mathbf{S} \sum_i \mathbf{J}_i \quad (2)$$

( $B = \gamma_S \hbar H_0$ ). Unter der Voraussetzung  $B \gg A$  führt (2) zu den Energiewerten

<sup>2</sup> G. BREIT u. I. I. RABI, Phys. Rev. **38**, 2082 [1931].

<sup>3</sup> H. KOPFERMANN, Kernmomente, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1956, 1. Kapitel.

<sup>4</sup> N. F. RAMSAY, Molecular Beams, Oxford University Press, Oxford 1956, Kap. III.

<sup>5</sup> Anm. <sup>3</sup>, 2. Kapitel; Anm. <sup>4</sup>, Kap. VIII.

<sup>6</sup> J. TOWNSEND, S. J. WEISSMAN u. G. E. PAKE, Phys. Rev. **89**, 606 [1952].

<sup>7</sup> B. BLEANEY, H. E. D. SCOVIL u. R. S. TRENAM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **223**, 15 [1954].

<sup>8</sup> T. COLE, T. KUSHIDA u. H. C. HELLER, J. Chem. Phys. **38**, 2915 [1963].

<sup>9</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **17a**, 1011 [1962].

<sup>10</sup> W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **15a**, 927 [1960].

<sup>11</sup> W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **18a**, 1001 [1963].

$$E = B m_S + A m_S \sum_i m_{I_i} \quad (3)$$

mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_S$  und  $m_{I_i}$ . Eine Energieentartung kommt in diesem Bereich dadurch zustande, daß sich ein bestimmter Energiezustand (3) teilweise mehrfach durch Kombination verschiedener  $m_{I_i}$  realisieren läßt. Mit den Auswahlregeln  $\Delta m_S = 1$ ,  $\Delta m_{I_i} = 0$  (für alle  $i$ ) für die ESR-Übergänge zwischen den Energieniveaus (3) ergeben sich die bekannten  $(2nI_i + 1)$ -Linien, deren Intensität davon abhängt, wievielfach die beteiligten Energiezustände entartet sind.

Für den hier interessierenden allgemeinen Fall, der auch  $B \ll A$  und  $B \approx A$  einschließt, müssen die Eigenwerte von (2) durch ein Diagonalisierungsverfahren streng berechnet werden. Wir gehen dazu von der Matrixdarstellung der HAMILTON-Funktion (2) aus, wobei als Basis das Produkt der ungestörten Eigenzustände,  $|m_S, m_{I_1}, m_{I_2}, \dots, m_{I_N}\rangle$ , gebraucht wird. Die Lösung besteht in bekannter Weise darin, eine unitäre Transformation **T** zu suchen, die **H** diagonalisiert (Energieeigenwerte  $E_k$ ) und die die Energieeigenfunktionen  $\psi_K$  liefert:

$$\mathbf{TH} = \mathbf{H'T} \quad \text{bzw.} \quad \sum_r T_{kr} H_{rl} = E_k T_{kl} \quad (4a)$$

$$\text{und} \quad \psi_K = \sum_r T_{kr} |m_S^r, m_{I_1}^r, m_{I_2}^r, \dots, m_{I_N}^r\rangle. \quad (4b)$$

Wenn eine solche Matrix **T**  $\neq \mathbf{0}$  existiert, ist die Determinante des Systems der  $(2S+1)(2I_i+1)^N$  homogenen linearen Gln. (4a) zur Bestimmung der  $T_{kl}$  Null; aus den Wurzeln dieser „Säkulargleichung“ ergeben sich unmittelbar die Energiewerte.

Der Übersichtlichkeit halber werden die einfachen Spezialfälle einer Kopplung mit zwei äquivalenten Spin-1/2-Kernen und mit zwei Spin-1-Kernen an Stelle der allgemeinen Matrix diskutiert. In der genannten Darstellungsweise ergibt sich für  $I_1 = I_2 = 1/2$  nach (2) die **H**-Matrix

$$\begin{pmatrix} B/2 + A/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A/2 \\ 0 & 0 & B/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & A/2 \\ 0 & 0 & 0 & B/2 - A/2 & 0 & A/2 & A/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B/2 + A/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A/2 & 0 & -B/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A/2 & 0 & 0 & -B/2 & 0 \\ 0 & A/2 & A/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B/2 - A/2 \end{pmatrix}$$

Die Determinante des Gleichungssystems (4a) besitzt ähnliche Form, nur daß von den Diagonalelementen jeweils  $E_k$  abzuziehen ist. Durch Umarrangieren von Zeilen und Spalten läßt sie sich in Produkte von Unterdeterminanten zerlegen, deren Lösung  $E_k$  liefert. Die Matrixelemente  $T_{kl}$  werden dann

im einzelnen aus (4a) bestimmt, um die  $\psi_K$  nach (4b) angeben zu können. Das Ergebnis lautet mit  $x_1 = 2B/3A$

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{B}{2} + \frac{A}{2}, \\ E_2 &= -\frac{A}{4} + \frac{3}{4} A \sqrt{1 + \frac{2}{3} x_1 + x_1^2}, \\ E_3 &= \frac{B}{2}, \\ E_4 &= -\frac{A}{4} + \frac{3}{4} A \sqrt{1 - \frac{2}{3} x_1 + x_1^2}, \\ E_5 &= -\frac{B}{2} + \frac{A}{2}, \\ E_6 &= -\frac{B}{2}, \\ E_7 &= -\frac{A}{4} - \frac{3}{4} A \sqrt{1 - \frac{2}{3} x_1 + x_1^2}, \\ E_8 &= -\frac{A}{4} - \frac{3}{4} A \sqrt{1 + \frac{2}{3} x_1 + x_1^2} \end{aligned} \quad (5a)$$

und

$$\begin{aligned} \psi_1 &= |+, +, +\rangle, \\ \psi_2 &= a |+, +, -\rangle + b |-, +, +\rangle, \\ \psi_3 &= |+, -, +\rangle, \\ \psi_4 &= c |+, -, -\rangle + d |-, +, -\rangle, \\ \psi_5 &= |-, -, -\rangle, \\ \psi_6 &= |-, -, +\rangle, \\ \psi_7 &= c |-, +, -\rangle - d |+, -, -\rangle, \\ \psi_8 &= a |-, +, +\rangle - b |+, +, -\rangle. \end{aligned} \quad (5b)$$

Zur Beschreibung der Zustände  $m_S, m_I = +1/2$  bzw.  $-1/2$  wurde die übliche Bezeichnung  $|+\rangle$  bzw.  $|-\rangle$  benutzt. Die Koeffizienten sind Abkürzungen für

$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{3p + 3x + 1}{9p - 3x - 1}, & b^2 &= \frac{6p - 6x - 2}{9p - 3x - 1}, \\ c^2 &= \frac{3q + 3x - 1}{9q - 3x + 1}, & d^2 &= \frac{6q - 6x + 2}{9q - 3x + 1}, \\ p &= \sqrt{1 + \frac{2}{3} x_1 + x_1^2}, & q &= \sqrt{1 - \frac{2}{3} x_1 + x_1^2}. \end{aligned}$$

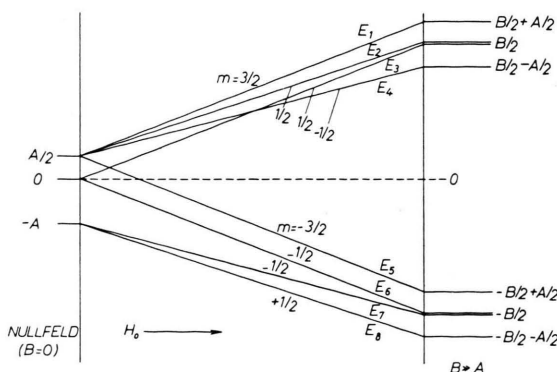


Abb. 1. Schema für die Zuordnung der Energieniveaus bei Kopplung an zwei äquivalente Kernspins  $I_1 = I_2 = 1/2$ .



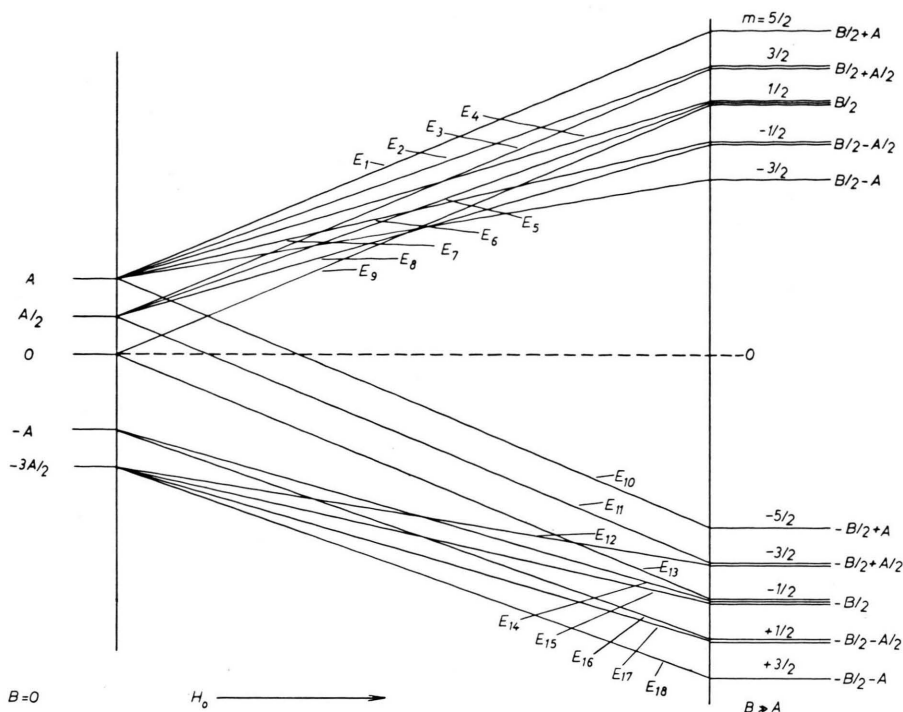


Abb. 2. Schema für die Zuordnung der Energieniveaus bei Kopplung an zwei äquivalente Kernspins  $I_1 = I_2 = 1$ .

abhängig. Beispiele für die hier abgeleiteten Ergebnisse werden im Zusammenhang mit gemessenen Spektren diskutiert.

### Experimentelles

Das Prinzip der Doppelresonanz-Meßtechnik wurde bereits in früheren Arbeiten angewandt und beschrie-

ben<sup>9-11</sup>. Das hier benutzte Spektrometer, eine Weiterentwicklung<sup>12</sup> und Abwandlung für den vorliegenden Verwendungszweck, zeigt Abb. 3 im Blockschaltbild. Zur Messung der Spektren wird die Protonenresonanz des Lösungsmittels bei 30, 50 oder 65 kHz registriert und die Elektronenresonanz gleichzeitig mittels einer zweiten koaxial angeordneten Probenspule schwach angeregt. Dazu dient ein kommerzieller Leistungsmeßsender der Fa. Rohde u. Schwarz, der maximal

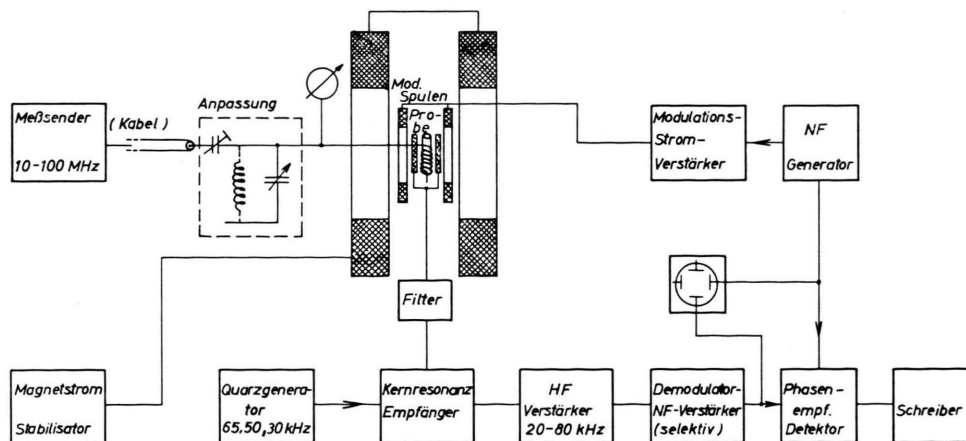


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Ausmessung der Schwachfeld-Elektronenresonanzspektren mittels der im Text beschriebenen Doppelresonanztechnik (Blockschaltbild).

<sup>12</sup> J. HAUPT, Dissertation (unveröffentlicht), Mainz 1963.

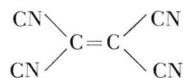


1 bis 2 Watt Hochfrequenzleistungen zwischen 10 und 100 MHz zur Verfügung stellt. Durch geeignete Anpassungsglieder wird die Impedanz der ESR-Spule auf das 150  $\Omega$ -Ausgangskabel des Geräts umtransformiert<sup>12</sup>. Über die zeitlich unregelmäßig schwankenden magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Radikalelektronen und den Lösungsmittelprotonen erzeugt der OVERHAUSER-Effekt eine mehr oder weniger starke dynamische Protonenpolarisation. Auf diese Weise läßt sich die Protonenresonanz als eine empfindliche indirekte Nachweismethode für die ESR-Spektren gebrauchen. Dabei muß nur darauf geachtet werden, daß keine Sättigungsverbreiterung durch zu starke hochfrequente Anregungsfelder zustande kommt. Die entsprechenden Bedingungen sowie das allgemeine Sättigungsverhalten solcher Systeme wurden früher<sup>9</sup> im einzelnen studiert. Detaillierte Aussagen über die Zusammenhänge des OVERHAUSER-Effektes mit der Flüssigkeitsbewegung, der Temperatur und der Frequenz enthält eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung<sup>13</sup>. Die angewandte Meßprozedur bestand darin, die Elektronenresonanz bei festem Magnetfeld und festen Protonenresonanzparametern mit dem Meßsender punktweise abzutasten.

Zur Herstellung der Radikallösungen wurde das Lösungsmittel zunächst zur Befreiung von Sauerstoff unter ständigem Durchperlen von vorgereinigtem Stickstoff im Rückfluß destilliert. Nach der Überdestillation erfolgte die Lösung der abgewogenen Radikalmengen ebenfalls in einer  $N_2$ -Atmosphäre. Die Probengefäße müssen gegen das Eindringen von Luft gut verschlossen sein. Die Probenvolumina betrugen etwa 10 cm<sup>3</sup>.

### Tetrazyanoäthylen (TCNE)

Die Tetrazyanoäthylenmoleküle besitzen ein hohes Maß an Symmetrie, so daß die vier Stickstoffatome als äquivalent angesehen werden dürfen,



Da außer den Stickstoffkernen und dem geringen <sup>13</sup>C-Anteil keine magnetischen Kernmomente enthalten sind und sich das Molekül leicht zu einem Radikalanion reduzieren läßt<sup>14</sup>, eignet es sich für die vorliegende Untersuchung. Im Mikrowellengebiet zeigte das TCNE-Radikal die neun bei Kopplung des ungepaarten Elektrons mit vier äquivalenten Spin-1-Kernen zu erwartenden Linien; der Abstand zwischen zwei benachbarten betrug 1,56 Gauß<sup>14</sup>.

Für die hier beschriebenen Messungen wurde Tetrazyanoäthylen in Tetrahydrofuran gelöst und mit me-

tallischem Natrium zum TCNE-Radikalanion reduziert. Die Radikalkonzentration – gemessen mit ESR<sup>15</sup> – betrug  $0,9 \cdot 10^{-4}$  Mol/l. Das in einem Magnetfeld von 15,28 Oersted gemessene Spektrum (Abb. 4) weist mehr Linien auf als das Mikrowellenspektrum. Mit einer HAMILTON-Funktion (2) und den daraus abgeleiteten Energiewerten läßt sich das Spektrum

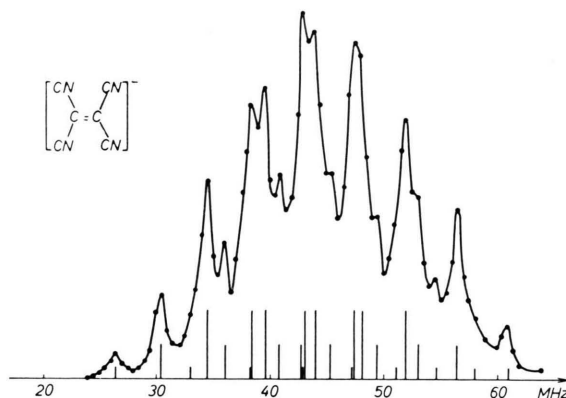


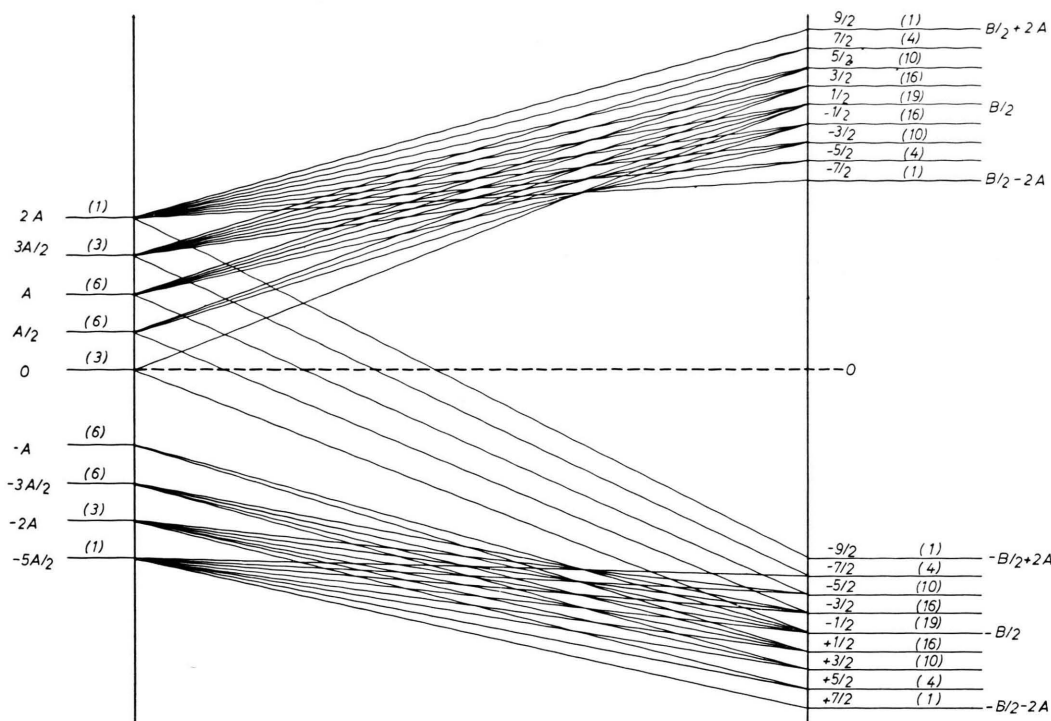
Abb. 4. ESR-Spektrum einer  $0,9 \cdot 10^{-4}$ -molaren Lösung des TCNE-Anions in Tetrahydrofuran bei 15,28 Oersted (Protonenresonanz 65 000 kHz); zum Vergleich die berechneten Linien.

quantitativ erklären und die Kopplungskonstante zu  $A/h = (4,38 \pm 0,03)$  MHz bestimmen. Auf die Rechnung, die entsprechend der Kopplung mit vier äquivalenten Stickstoffkernen resultierende Kernspinzustandenzahlen  $I_R = 4, 3, 2, 1$  und 0 benutzt, soll hier nicht weiter eingegangen werden, sondern nur das Zuordnungsschema (Abb. 5) angegeben werden. Im Gegensatz zu den Schemata der Abb. 1 und 2 ist die Energieentartung für einen Teil der Niveaus im ganzen Bereich nicht aufgehoben. Die Zahlen in den Klammern geben den Grad der Entartung an, wobei sich die Werte im Nullfeld auf jedes bereits magnetisch aufgespaltene Niveau beziehen. Die nach diesem Schema für das angegebene  $A$  berechneten Frequenzen für Übergänge  $\Delta m = 1$ ,  $\Delta I_R = 0$  erklären das Spektrum von Abb. 4. Bei den eingetragenen (theoretischen) Intensitäten wurde nur die erwähnte Entartung, nicht aber die Magnetfeldabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt. Die letztere erklärt einen gewissen Intensitätsabfall nach tieferen Frequenzen hin.

<sup>12</sup> K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **19 a**, 375 [1964].

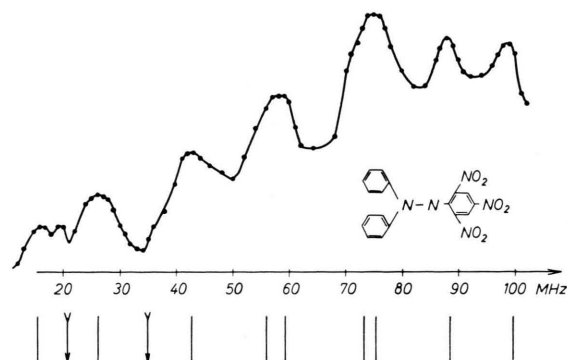
<sup>14</sup> W. D. PHILLIPS u. J. C. ROWELL, J. Chem. Phys. **33**, 626 [1960].

<sup>15</sup> K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Angew. Phys. **16**, 281 [1963].

Abb. 5. Zuordnungsschema für das TCNE-Spektrum ( $S=1/2$ ,  $I_1=I_2=I_3=I_4=1$ ).

### Diphenylpicrylhydrazyl

Auch von DPPH, dem mit Elektronenresonanzmethoden am meisten studierten freien Radikal, lag außer der eigenen Voruntersuchung<sup>9</sup> bis jetzt kein Schwachfeld-Hyperfeinstrukturspektrum vor. Für das Mikrowellenspektrum einer DPPH-Lösung wird in der Literatur eine Kopplungskonstante von 9,0 Gauß angegeben<sup>16</sup>, wenn man die fünf Linien auf die isotropen Wechselwirkungen mit zwei äquivalenten Stickstoffkernen zurückführt. Obwohl bei DPPH-Lösungen im schwachen Feld Intensität und Auflösungsvermögen zu wünschen übrig lassen, eignet sich dieses Radikal für eine Überprüfung der zu (6) führenden Berechnungen. Das ebenfalls bei 15,28 Oersted gemessene Spektrum (Abb. 6) weist ein verbessertes Auflösungsvermögen auf. Die Interpretation mittels der Energieniveaus (6) führt zu einer Kopplungskonstanten  $A/h = (24,9 \pm 0,4)$  MHz. Abb. 2 gibt das Zuordnungsschema an. Die theoretisch erlaubten Übergänge  $\Delta m = 1$  (fünf mit  $I_R = 2$ , drei mit  $I_R = 1$ , einer mit  $I_R = 0$  treten in Abb. 6 wirklich auf, nur reicht in zwei Fällen die Auflösung zu einer Trennung nicht aus. Weiter liegen im Be-

Abb. 6. ESR-Spektrum einer  $0,8 \cdot 10^{-3}$ -molaren DPPH-Lösung in Benzol bei 15,28 Oersted; zum Vergleich die berechneten Linien.

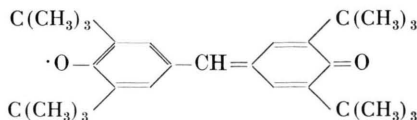
reich des Spektrums zwei Übergänge  $\Delta m = -1$  (10–12 und 11–14), die zu einem umgekehrten Vorzeichen des OVERHAUSER-Effektes führen (vgl. hierzu Anm.<sup>10</sup>) und deshalb in Abb. 6 als Spitzen nach unten in Erscheinung treten.

Die Unsymmetrie des Gesamtspektrums ist dadurch bedingt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen ESR-Übergänge im schwachen Magnetfeld verschieden sind und daß für den OVERHAUSER-Effekt verschiedene Gewichtungsfaktoren gelten<sup>9, 10</sup>.

<sup>16</sup> H. UEDA, Z. KURI u. S. SHIDA, J. Chem. Phys. **36**, 1676 [1962].

## Galvinoxyl

Als letztes Beispiel einer zusätzlichen Hyperfeinstrukturaufspaltung im schwachen Magnetfeld soll auf das von COPPINGER<sup>17</sup> entdeckte Phenoxyradikal Galvinoxyl



eingegangen werden. Das ESR-Mikrowellenspektrum besteht aus zweimal fünf Linien, von denen zwei ineinander fallen<sup>18</sup>. Als vorläufige Werte für den Abstand der Einzellinien sind 1 Gauß, für den zwischen den Gruppen 4,9 Gauß angegeben worden.

Das bei 15,28 Oersted aufgenommene Spektrum einer  $7 \cdot 10^{-4}$ -molaren Galvinoxyllösung in Benzol zeigt bis auf die etwas bessere Auflösung keinen

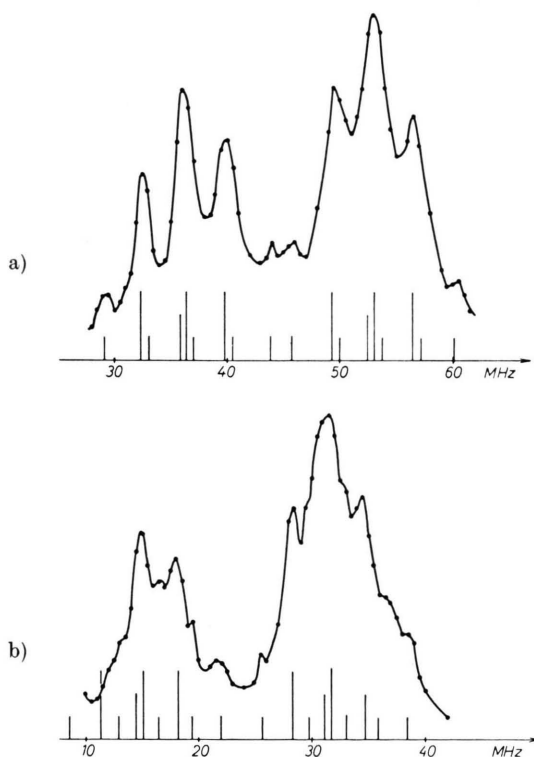


Abb. 7. ESR-Spektrum einer  $7 \cdot 10^{-4}$ -molaren Galvinoxyllösung in Benzol; zum Vergleich die berechneten Linien a) bei 15,28 Oersted (Protonenresonanz 65 kHz), b) bei 7,05 Oersted (30 kHz).

wesentlichen Unterschied zum Mikrowellenspektrum (Abb. 7 a). Bei der Interpretation tritt gegenüber den vorher diskutierten Fällen eine zusätzliche Komplikation dadurch auf, daß neben einer Kopplung des ungepaarten Elektrons an vier äquivalente Protonen in den zwei Ringen eine (wesentlich stärkere) Kopplung an das eine Proton des Brückenwasserstoffatoms besteht. Die Spin-HAMILTON-Funktion lautet dann an Stelle von (2)

$$H = B S_z + A_1 \mathbf{S} \mathbf{J}_1 + A_2 \mathbf{S} (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3 + \mathbf{J}_4 + \mathbf{J}_5).$$

Die Berechnung der zugehörigen Energieeigenwerte aus der Säkulargleichung, die hier nicht wiedergegeben werden soll, wird dadurch etwas mühsam und führt zum Teil auf kubische Gleichungen. Für die numerische Auswertung sind deshalb Näherungen benutzt worden. Die 36 Energieniveaus, von denen einige drei- bzw. zweifach entartet sind, lassen sich durch zwei magnetische Quantenzahlen  $m_1$  (vier Gruppen von je 9 Zuständen) und  $m_2$  (Kopplung mit den vier äquivalenten Protonen) charakterisieren. Die gleiche Quantenzahl  $m_2$  gehört wie in den früher diskutierten Fällen zu teilweise verschiedenen Zuständen (verschiedene  $I_R$ ). Die in Abb. 7 a eingezeichneten theoretischen Übergangsfrequenzen entsprechen den Übergängen  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 1$ ,  $\Delta I_R = 0$  und den Kopplungskonstanten

$$A_1/h = (16,6 \pm 0,4) \text{ MHz und } A_2/h = (3,8 \pm 0,1) \text{ MHz.}$$

Für die eingezeichneten Intensitäten gelten wieder die gleichen Voraussetzungen wie vorher.

Der Grund für die Unbeobachtbarkeit zusätzlicher Aufspaltungen in Abb. 7 a liegt darin, daß das Magnetfeld für die kleine Kopplungskonstante von 3,8 MHz noch zu stark ist, um die Linien zu trennen. Das gleiche Spektrum wurde deshalb bei 7,05 Oersted (Protonenresonanz 30,0 kHz) ausgemessen, Abb. 7 b. Der Vergleich beider Spektren zeigt auf sehr anschauliche Weise, wie sich die Aufhebung der Energieentartung durch Linienaufspaltungen bei geringer werdenden Untersuchungsfeldstärken bemerkbar macht. Gleichzeitig nimmt — was die Intensität betrifft — die Unsymmetrie zu. Das erklärt sich wieder durch die Feldstärkeabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten und durch das Auftreten von Übergängen  $\Delta m_1 = -1$ , die etwas unterhalb von 10 MHz einen umgekehrten OVERHAUSER-Effekt bedingen.

<sup>17</sup> G. M. COPPINGER, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 501 [1957].

<sup>18</sup> J. J. WINDLE u. W. H. THURSTON, J. Chem. Phys. **27**, 1429 [1957].



Zum Schluß mag vielleicht noch eine grundsätzliche Bemerkung zum Auflösungsvermögen aller dieser Schwachfeldspektren im Unterschied zu den üblichen Elektronenresonanzspektren am Platze sein. Man darf sich bei einem Vergleich nicht dadurch täuschen lassen, daß im Mikrowellengebiet gewöhnlich die Ableitungen registriert, hier aber die Absorptionslinien selbst ausgemessen werden. Durch die häufigen Nulldurchgänge erscheinen die den Abb. 4, 6 und 7 entsprechenden Ableitungsspektren

leicht besser aufgelöst als es tatsächlich der Fall ist. Andererseits besteht natürlich schon aus Empfindlichkeitserwägungen keinerlei Chance, mit Schwachfeldmethoden an die in den letzten Jahren besonders von HAUSSER<sup>19</sup> entwickelte hochauflösende Elektronenresonanzspektroskopie heranzureichen.

Den Herren Dozent Dr. NUMAN ZENGİN und GÖKÇE BİNGÖL von der Universität Ankara verdanke ich die während eines Gastaufenthaltes in Mainz erfolgte Ausmessung des Spektrums von Abb. 4. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich den Herren Professoren Dr. L. HORNER und Dr. R. C. SCHULZ vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz für die Bereitstellung der chemischen Präparate.

<sup>19</sup> K. H. HAUSSER, C. R. du 11. Colloque Ampère (Bulletin Ampère 11, Num. spécial), 420 [1962].

## Die Millimeterwellenabsorption von verdünnten Lösungen einiger polarer Moleküle mit mehreren Relaxationszeiten

VON MANFRED STOCKHAUSEN

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 19 a, 1317—1323 [1964]; eingegangen am 14. Juli 1964)

Mit einem Oberwellenspektrometer wird die dielektrische Absorption verschiedener Substanzen in verdünnter benzolischer Lösung bei meist zwei Wellenlängen bis herab zu 2,6 mm gemessen. Die aus der Analyse der Absorptionskurve gewonnenen Rückschlüsse auf innermolekulare Beweglichkeiten sind mit früheren Ergebnissen, denen nur Messungen mit längeren Mikrowellen zugrunde lagen, teils qualitativ im Einklang, teils wird eine modifizierte Interpretation vorgeschlagen.

Aus der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption polarer Moleküle lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Dipolorientierung und damit in vielen Fällen auf die Molekülstruktur und innermolekulare Beweglichkeit ziehen<sup>1</sup>. Die Absorptionskurve, die sich additiv aus den Beiträgen verschiedener Relaxationsmechanismen zusammensetzt, muß dazu in die einzelnen Absorptionsanteile aufgelöst werden, was um so besser gelingt, je größer der meßtechnisch zugängliche Frequenzbereich ist. Bei einer ganzen Reihe von Molekülen erstreckt sich aber das Absorptionsgebiet (in verdünnter Lösung) bis in den Submillimeterbereich und ist zur Zeit noch nicht voll erschlossen. Man ist somit darauf angewiesen, mit Hilfe allgemeiner Gesetze der Relaxations-Absorption aus Messungen in seinem langwelligen Teil auf die Absorption im kurzwelligen Teil zu extrapolieren, die aber dadurch nur summarisch erfaßt und nicht in etwa vorhandene Anteile verschiedener Relaxationszeit zerlegt werden kann<sup>2</sup>.

Das hier beschriebene Oberwellenspektrometer dehnt nun den Meßbereich zunächst bis in das untere Millimetergebiet aus, um — im Vergleich mit den bislang das Zentimetergebiet umfassenden Messungen — zu einer detaillierteren Kenntnis des Relaxationsverhaltens von Molekülen mit beweglichen polaren Gruppen wie auch solchen mit extrem kurzen Relaxationszeiten beizutragen.

### Oberwellenspektrometer

Für Untersuchungen an schwach dämpfenden flüssigen Dielektrika können Millimeterwellen durch Frequenzvervielfachung erzeugt werden. Die so erzielbaren, relativ geringen Leistungen genügen für diesen Zweck, und es ist zudem möglich, mit einer Apparatur bei verschiedenen Frequenzen des harmonischen Spektrums zu messen und so die Absorptionskurve, die sich ja über einen sehr weiten Frequenzbereich erstreckt, durch mehrere Punkte zu be-

<sup>1</sup> z. B. A. BUDÓ, Phys. Z. 39, 706 [1938]; J. Chem. Phys. 17, 686 [1949]. — G. KLÄGES, Z. Phys. 136, 480 [1953].

<sup>2</sup> Zum Methodischen s. a. H. KRAMER, Z. Naturforschg. 15 a, 66 [1960]. — F. HUFNAGEL, ibid. 15 a, 723 [1960].