

Abb. 1. Die transversale Relaxationszeit T_2 und die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Protonen des Benzols bei 16 MHz als Funktion der Temperatur. ○ einfach deuteriertes Benzol.

Schranke für den H_0 -Feldgradienten wurde durch Variation der π -Impulsabstände 0,5 Gauß/cm gefunden. Die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten folgte mit der STOKES-EINSTEIN-Beziehung aus Viskositätswerten. Die damit ermittelten Korrekturen sind bis 160 °C immer kleiner als 20%. Ebenfalls Wandrelaxationseffekte, auch wenn sie nur für die transversale Relaxationszeit als wirksam angesehen werden, scheiden für eine Erklärung aus. Abschätzungen nach PFEIFER und MICHEL⁷, die unter der Annahme einer unendlichen Wandrelaxationsrate eine obere Schranke für den Wandeinfluß liefern, heben die T_2 -Kurve bei 160 °C um weniger als 25% an. Um eine Aussage über eine eventuelle Wechselwirkung zwischen den Protonenspins des Benzolringes und den im Benzolmolekül relativ frei beweglichen π -Elektronen⁸ zu erhalten, sind entsprechende Messungen bei 24 und 36 MHz vorgesehen.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER sei für seine stete Unterstützung und seine vielen Anregungen aufrichtig gedankt.

⁷ H. PFEIFER u. D. MICHEL, Veröffentlichung in Vorbereitung.

— R. L. GARWIN u. H. A. REICH, Phys. Rev. **115**, 1478 [1959].

⁸ M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle (Übersetzung aus dem Russischen), B. G. Teubner-Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960.

Total ESR Absorption Intensities of Polycrystalline Substances with Large g -Anisotropy

By ROLAND AASA and TORE VÄNNGÅRD

Institute of Physics, University of Uppsala, Uppsala, Sweden
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1425—1426 [1964]; eingeg. am 31. August 1964)

The problem of calculating the concentrations of transition metals from the measured ESR intensities is of great importance, for instance, in some biochemical applications of ESR. When comparing the integrated absorption of two compounds with different g -values one has to take into account the dependence of the transition probability on the g -value¹. It is possible to derive an expression for the total absorption intensity in the special case of an effective spin $S' = \frac{1}{2}$, axial symmetry and small hyperfine structure energy compared to the ZEEMAN energy.

If N is the total number of spins, ϑ the angle between the magnetic field and the molecular axis and g'_1 ² the transition probability, which in the case of small hyperfine structure energy depends only on ϑ , the total absorption, assuming completely random orientation, is

¹ B. BLEANEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **75**, 621 [1960].

proportional to²

$$\begin{aligned} V &= \sum_{M_I=-I}^I \frac{N}{2I+1} \int_0^\infty \int_0^\infty g'_1 \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dB} S(B-B') dB dB' \\ &= \sum_{M_I=-I}^I \frac{N}{2I+1} \int_0^\infty g'_1 \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dB} dB \\ &= N \int_0^{\pi/2} g'_1 \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned}$$

For the integration over B' we assume that the line shape function $S(B-B')$ is normalized to unity. Thus, the total absorption is independent of the presence of small hyperfine structure.

BLEANEY¹ obtained for the transition probability the following expression:

$$g'_1^2 = \frac{1}{2} g_\perp^2 [(g_\parallel/g)^2 + 1]$$

and using this the integration over ϑ can easily be performed. One gets

$$V = N g_\perp^2 \tau \quad (1)$$

² T. VÄNNGÅRD and R. AASA, Proc. 1st Intern. Congr. on Paramagnetic Resonance, Jerusalem 1962, Academic Press, New York 1963, p. 509.



where

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (g_{\parallel}/g_{\perp})^2 [(g_{\parallel}/g_{\perp})^2 - 1]^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \cdot \arctg [(g_{\parallel}/g_{\perp})^2 - 1]^{\frac{1}{2}} \text{ for } g_{\parallel} > g_{\perp}, \\ \tau &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (g_{\perp}/g_{\parallel})^{-1} [(g_{\perp}/g_{\parallel})^2 - 1]^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \cdot \ln \{g_{\perp}/g_{\parallel} + [(g_{\perp}/g_{\parallel})^2 - 1]^{\frac{1}{2}}\} \text{ for } g_{\parallel} < g_{\perp}.\end{aligned}$$

Fig. 1 shows τ as a function of the g -value ratio.

Before comparing the concentrations of transition metals in two compounds one must multiply the observed absorption V , obtained, for instance, from the first moment of the derivative curve, by the quantity $1/g_{\perp}^2 \tau$.

In an attempt to check the formulae we have studied the resonance intensities of frozen sulphuric acid solutions of copper phthalocyanine ($g_{\parallel} = 2.202$, $g_{\perp} = 2.053$)² and cobalt phthalocyanine ($g_{\parallel} = 2.027$, $g_{\perp} = 2.30$)². We made solutions with equal metal concentrations of these compounds and measured the total ESR intensities by calculating the first moments of the absorption derivatives. The ratio between these experimental intensities for the Cu- and Co-compound was found to be 0.93. Calculated from (1) one gets a ratio of 0.91 in satisfactory agreement with the experimental result.

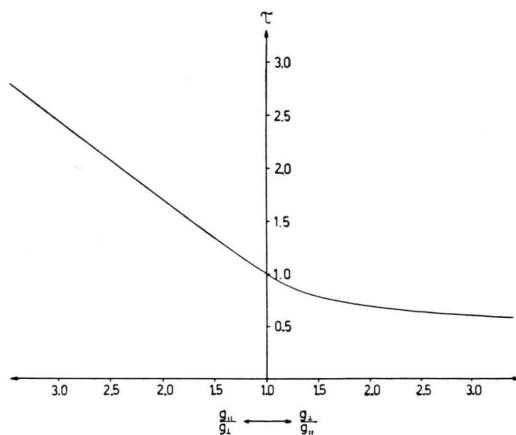


Fig. 1. The correction factor τ as a function of the g -value ratio.

A preliminary report of this investigation was given at 7th International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm and Uppsala 1962.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des Bleimonoxids

Von T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1426–1428 [1964]; eingeg. am 15. September 1964)

Für die Messung der Mikrowellenrotationsspektren muß die zu untersuchende Substanz gasförmig bei einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-1} Torr vorliegen. Von den zweiatomigen polaren Molekülen erfüllen nur wenige bei Zimmertemperatur diese Voraussetzung. Meist liegt die Substanz als fester Stoff vor, und zur Erzeugung eines hinreichenden Dampfdruckes wird die Anwendung hoher Temperaturen notwendig. In den letzten Jahren wurden drei verschiedene Typen von Spektrometern für Messungen bei hohen Temperaturen entwickelt: 1. Konventionelle STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle, 2. Elektrische Molekülstrahlresonanz-Apparaturen, 3. Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer. Am häufigsten wurde bisher der erste Typ verwendet. Messungen liegen vor über die Halogenide der Al-

kalimetalle^{1, 2}, über die Indium(I)-^{3, 4}, Gallium(I)-³ und Thallium(I)-Halogenide^{3, 5–8} sowie von Aluminiummonofluorid⁹. Technische Schwierigkeiten, insbesondere die chemische Reaktion der zu untersuchenden Substanzen mit den heißen Metallwänden der Absorptionszelle, verhinderten längere Zeit die Untersuchung auch anderer Klassen von Molekülen. Kürzlich konnte HOEFT¹⁰ jedoch mit einer neu entwickelten, mit Quarz verkleideten Absorptionszelle das Spektrum des PbS messen.

Nachdem es gelungen war, die elektrische Molekülstrahlresonanz auch im Mikrowellengebiet anzuwenden, konnte man Übergänge zwischen STARK-Komponenten zu verschiedenen Rotationszuständen messen und daraus bei Kenntnis des STARK-Effektes auf die Frequenzen der ungestörten Rotationsübergänge schließen. Neben einer Reihe von Alkalihalogeniden^{11–14} wurde mit dieser Methode das Bariumoxid¹⁵ untersucht. Wegen des Fortfalls von Druckverbreiterung und DOPPLER-Effekt ist die elektrische Molekülstrahlresonanz im Auflösungsvermögen den Spektrometern mit heizbarer Absorptionszelle überlegen, jedoch wird ihre universelle An-

- ¹ A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **93**, 953 A [1954]; **96**, 629 [1954].
- ² D. R. LIDE JR., P. CAHILL u. L. P. GOLD, J. Chem. Phys. **40**, 156 [1964].
- ³ A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **99**, 666 [1955]; **109**, 1572 [1958].
- ⁴ J. HOEFT, Z. Phys. **163**, 262 [1961].
- ⁵ M. L. STITCH, A. HONIG u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **86**, 607 [1952].
- ⁶ M. MANDEL u. A. H. BARRETT, Phys. Rev. **98**, 1159 [1955].
- ⁷ H. HÄPP, Z. Phys. **147**, 567 [1957].

⁸ H. G. FITZKY, Z. Phys. **151**, 351 [1958].

⁹ D. R. LIDE JR., J. Chem. Phys. **38**, 2037 [1963].

¹⁰ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964].

¹¹ C. A. LEE, B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1395, 1403 [1953].

¹² G. W. GREEN u. H. LEW, Canad. J. Phys. **38**, 482 [1960].

¹³ R. K. BAUER u. H. LEW, Canad. J. Phys. **41**, 1461 [1963].

¹⁴ L. WHARTON, W. KLEMPERER, L. P. GOLD, R. STRAUCH, J. J. GALLAGHER u. V. E. DEER, J. Chem. Phys. **38**, 1203 [1963].

¹⁵ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963].