

Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxation in Lösungen organischer Radikale

K. H. HAUSSER * und G. J. KRÜGER

CCR Euratom, Ispra, Italien

und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **20 a**, 91–94 [1965]; eingegangen am 17. Oktober 1964)

The correlation times, τ , of the magnetic interactions in solutions of organic free radicals are determined by measuring the frequency dependence of the relaxation of the protons of the solvent. The measured frequency dependence agrees well with theoretical expectations based on a model of translational diffusion. It depends on the diffusion constant of the solvent and on the temperature, but is independent, to first approximation, of the type and concentration of the dissolved radical.

Die Theorie der magnetischen Relaxation verknüpft makroskopische Relaxationszeiten eines Spinsystems mit den zugehörigen mikroskopischen Korrelationszeiten. Relativ einfache und überschaubare Verhältnisse liegen in 2-Spin-Systemen vor, wie sie in guter Näherung durch Lösungen paramagnetischer Ionen oder Radikale dargestellt werden. Die für diesen Spezialfall von verschiedenen Autoren^{1–3} durchgeführte Störungsrechnung zeigt, daß sich die Korrelationszeiten und Korrelationsfunktionen der möglichen Relaxationsmechanismen direkt aus der Frequenzabhängigkeit bzw. Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten bestimmen lassen. Solche Messungen sind bisher nur über relativ kleine Frequenzbereiche durchgeführt worden^{4, 5}. In dieser Arbeit werden die Relaxationszeiten der Protonen in Lösungen organischer Radikale über einen Frequenzbereich von 150 kHz bis 160 MHz gemessen und aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf den Betrag der Korrelationszeit und die Form der Korrelationsfunktion gezogen. Entsprechende Untersuchungen sind auch an Lösungen paramagnetischer Ionen durchgeführt worden⁶.

Experimentelles

Die Relaxationszeitmessungen wurden zum Teil mit einem an anderer Stelle⁶ beschriebenen Kernresonanz-

impulsspektrometer ausgeführt, das in 12 Stufen einen Frequenzbereich von 50 kHz bis 160 MHz überstreicht und z. Tl. mit einem modifizierten Bruker-Spektrometer bei 48 MHz. Wegen der gegenüber Wasser geringeren Protonendichte der verwendeten organischen Lösungsmittel waren jedoch nur Messungen von 150 kHz an aufwärts möglich. Die sowohl nach der Purcell'schen Nullmethode⁷ wie mit der Sättigungsmethode gewonnenen Werte der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sind mit einem Fehler von maximal $\pm 5\%$ behaftet.

Zur Temperaturregelung diente ein temperierter Luftstrom; die Genauigkeit der angegebenen Temperaturen beträgt $\pm 1^\circ\text{C}$. Die Konzentration der Lösungen wurde aus der eingewogenen Radikalmenge ermittelt; anschließend wurden die Meßproben nach sorgfältiger Entfernung des Luftsauerstoffs unter Vakuum abgeschmolzen. Während der Messung wurde darauf geachtet, daß die untersuchten Lösungen stabil blieben.

Ergebnisse

Im folgenden sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 als Funktion der Protonen-Resonanzfrequenz unter Variation der Parameter Konzentration, Temperatur, Radikal und Lösungsmittel dargestellt.

In Abb. 1 ist die Relaxationszeit T_1 von 1,3-Bis-diphenyl-2-p-Chlorphenylallyl (p-Cl-BPA) in Toluol bei Zimmertemperatur für drei verschiedene Konzentrationen aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven sind unter der Annahme einer isotropen,

* Jetzige Adresse: Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.

¹ A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism* **9**, 264 ff. Clarendon Press, Oxford 1961.

² H. PFEIFER, *Ann. Phys.*, Lpz. **8**, 1 [1961].

³ P. S. HUBBARD, *Phys. Rev.* **131**, 275 [1963].

⁴ L. O. MORGAN u. A. W. NOLLE, *J. Chem. Phys.* **31**, 365 [1959]. — N. BLOEMBERGEN u. L. O. MORGAN, *J. Chem. Phys.* **34**, 842 [1961].

⁵ H. S. GUTOWSKY u. J. CH. TAI, *J. Chem. Phys.* **39**, 208 [1963].

⁶ R. HAUSSER u. F. NOACK, *Z. Phys.* **181**, im Druck.

⁷ H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, *Phys. Rev.* **94**, 630 [1954].



translatorischen Diffusion [Gl. (1) und (2)] des 2-Spin-Systems berechnet.

Zum Vergleich ist der Dispersionsverlauf bei isotroper Rotation nach Gl. (1) und (3) gestrichelt eingetragen. Die Pfeile bezeichnen jeweils den Punkt der Dispersionskurve, an dem das Produkt aus der elektronischen LARMOR-Frequenz und der Korrelationszeit τ gleich 1 ist. Die Abb. 1 zeigt, daß die Korrelationszeit τ und die Form der Dispersions-

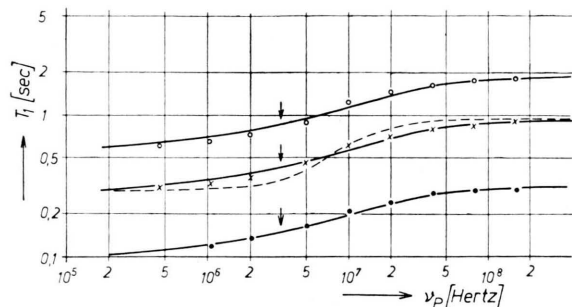


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 von p-Cl-BPA in Toluol bei +25 °C, Parameter Konzentration c in Mol/l: O—O $\approx 10^{-2}$; x—x $\approx 2 \cdot 10^{-2}$; ●—● $\approx 8 \cdot 10^{-2}$.

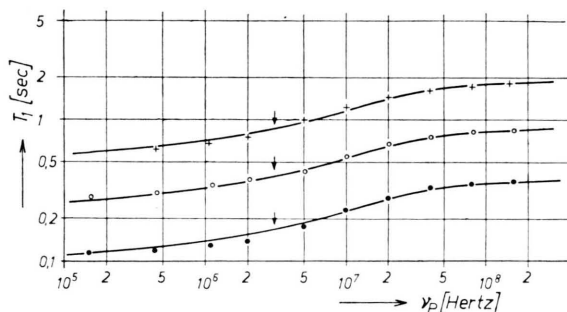


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 von organischen Radikalen in Benzol bei 25 °C, Parameter Radikal: +--+ p-Cl-BPA, $c \approx 10^{-2}$ Mol/l; ●—● DPPH, $c \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; O—O THP, $c \approx 3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

kurve im untersuchten Konzentrationsbereich von der Konzentration unabhängig ist. Die Relaxationszeit T_1 ist nur für kleinere Radikal-Konzentrationen umgekehrt proportional zur Konzentration; in Lösungen von p-Cl-BPA und von DPPH in Benzol konnte dagegen stets ein linearer Zusammenhang bis zur Sättigungskonzentration beobachtet werden.

Abb. 2 enthält die Dispersionskurven von T_1 für die drei Radikale p-Cl-BPA, DPPH und 2,4,6-Tertiär-butyl-phenoxy (TBP) in Benzol bei Zimmertemperatur. Die Korrelationszeit ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Radikal.

Unterschiede im Betrag der Relaxationszeiten sind auf die unzureichende Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung und insbesondere beim TBP auf Konzentrationsänderungen infolge Alterung der Lösungen während der Messung zurückzuführen.

In Abb. 3 ist der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Protonenrelaxation dargestellt. Während die Form der Dispersionskurve für alle drei Lösungsmittel übereinstimmt, ergibt sich für Aceton eine um etwa den Faktor 2 kürzere Korrelationszeit als für Benzol und Toluol. Die vertikale Verschiebung der Dispersionskurve entspricht etwa der horizontalen.

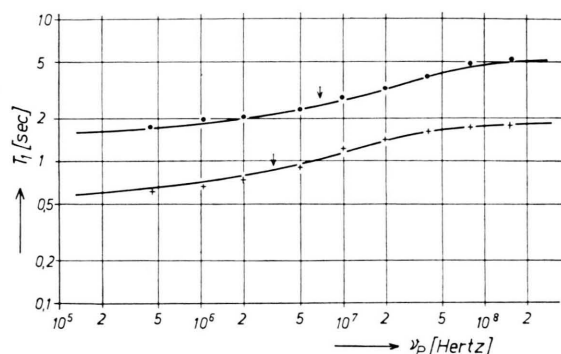


Abb. 3. Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 von p-Cl-BPA in Lösung bei 25 °C, Konzentration $c \approx 10^{-2}$ Mol/l, Parameter Lösungsmittel: +--+ Benzol, Toluol, ●—● Aceton.

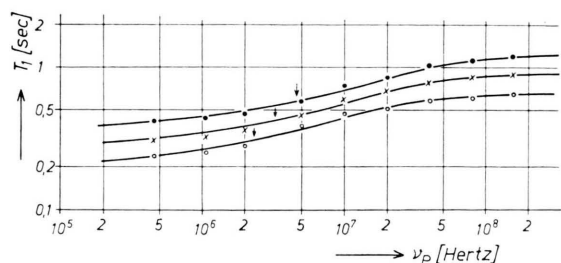


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 von p-Cl-BPA in Toluol, Konzentration $c \approx 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Parameter Temperatur: O—O +5 °C, x—x +25 °C, ●—● 50 °C.

Abb. 4 zeigt Dispersionskurven bei 3 verschiedenen Temperaturen. Einer Temperaturänderung um 50 °C entspricht eine Verschiebung der Dispersionskurve um etwa einen Faktor 2 sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung, wobei die Form der Dispersionsfunktion innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert bleibt.

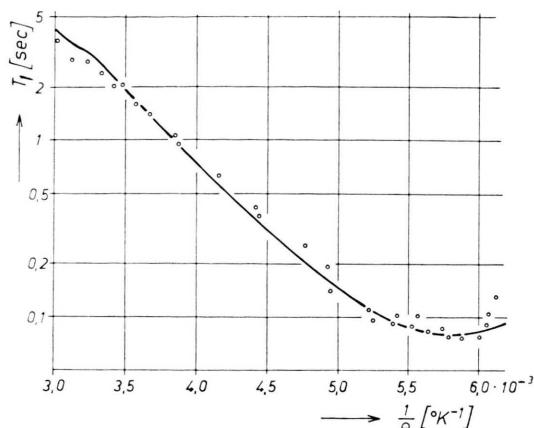


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 von p-Cl-BPA in Toluol, Konzentration $c \approx 10^{-2}$ Mol/l, Frequenz 48 MHz.

In Ergänzung der Messungen der Dispersionskurven ist in Abb. 5 die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten T_1 für eine Lösung von p-Cl-

BPA in Toluol bei 48 MHz dargestellt. Bei ca. -100°C deutet sich ein breites T_1 -Minimum an. Der erwartete Wiederanstieg von T_1 konnte wegen Einfrierens der Lösung nicht mehr beobachtet werden.

Die aus den Abb. 1–5 ermittelten Korrelationszeiten τ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Lösungsmittel	-100°C	5°C	25°C	50°C
Benzol	—	—	6,5	—
Toluol	1700	10	6,5	5,0
Aceton	—	—	3,4	—

Tab. 1. Korrelationszeit τ in 10^{-11} sec.

Diskussion

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in einem 2-Spin-System, bestehend aus Elektronenspins S und Kernspins I ist durch folgende Beziehung gegeben¹:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{2} J_1(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_I) + 3 J_1(\omega_I + \omega_S) \right\}. \quad (1)$$

Für eine isotrope, statistische Translationsbewegung gilt bei Vernachlässigung der Elektron-Spin-Relaxation²:

$$J_{1,t}(\omega) = \frac{8 \pi N_s}{45 \pi^3 \omega^2 \tau_t} \left\{ \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + e^{-x} \left[\left(\frac{x}{2} - \frac{1}{x} \right) \sin x + \left(\frac{x}{2} + 2 + \frac{1}{x} \right) \cos x \right] \right\}. \quad (2)$$

Im speziellen Fall konstanten Abstands a zwischen den Spins, d. h. isotrope, statistische Rotation, erhält man:

$$J_{1,t}(\omega) = \frac{4}{15 r^6} \cdot \frac{\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}. \quad (3)$$

Dabei bedeutet $x = \sqrt{2} \omega \tau_t$, N_s die Anzahl der Elektronenspins S pro cm^3 und τ_t bzw. τ_r die translatorische bzw. rotatorische Korrelationszeit. Ferner besteht zwischen der translatorischen Korrelationszeit τ_t und den Diffusionskoeffizienten D_I bzw. D_S oder der Viskosität η der Lösung näherungsweise folgender Zusammenhang:

$$\tau_t = \frac{a^2}{D_I + D_S} = \frac{6 \pi \eta a^2}{k T} \cdot \frac{r_I r_S}{r_I + r_S}. \quad (4)$$

Für die Bewegung der beiden Spins wurde die translatorische STOKES-EINSTEIN-Beziehung

$$D = (k T) / (6 \pi \eta r)$$

zugrunde gelegt; r_I und r_S sind die Radien der kugelförmig angenommenen Lösungsmittelmoleküle bzw. Radikale. Die experimentellen Ergebnisse las-

sen sich in guter Näherung durch Gl. (1) und (2) beschreiben (Abb. 1). Im Gegensatz dazu wird das Verhalten von Lösungen paramagnetischer Ionen besser durch Gl. (1) und (3) wiedergegeben⁶.

Die in Abb. 2 beobachtete Unabhängigkeit der Korrelationszeit vom gelösten Radikal stimmt dann mit Gl. (4) überein, wenn $D_S \ll D_I$ ist. Dies bedeutet physikalisch, daß der Diffusionskoeffizient D_S der Radikale gegenüber demjenigen der Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt werden kann. Die Verschiebung der Dispersionsgebiete bei Variation des Lösungsmittels (Abb. 3) und der Temperatur (Abb. 4) entspricht ebenfalls Gl. (4) unter Berücksichtigung der bekannten Viskositätswerte. Ergänzende Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2 ⁶ führen zu guter Übereinstimmung mit den Gl. (1) und (2) analogen theoretischen Beziehungen.

Neben dem in den Abb. 1–4 dargestellten Dispersionsgebiet bei $\omega_S \tau_t = 1$ ist nach Gl. (1) und (2) noch ein zweites Dispersionsgebiet bei $\omega_I \tau_t \approx 5$ zu erwarten. Dieses Dispersionsgebiet liegt jedoch bei den Meßtemperaturen ($+5^\circ$ bis $+50^\circ\text{C}$) außer-

halb des Frequenzbereichs der Apparatur. Die bei konstanter Frequenz von 48 MHz über einen größeren Temperaturbereich gemessene Relaxationszeit T_1 zeigt ein flaches Minimum bei -100°C (Abb. 5), das sich nach den Gln. (1) bis (4) diesem zweiten Dispersionsgebiet zuordnen läßt. Die eingezeichnete Kurve wurde mit Gl. (1) und (2) berechnet, wobei der Temperaturgang der Korrelationszeit durch die Arrhenius-Beziehung

$$\tau_t = \tau_{t,0} \exp \{E_A/RT\}$$

angenähert wurde. Durch Anpassung des theoretischen an das gemessene T_1 -Minimum und mit dem oben erhaltenen τ_t -Wert von $6,5 \cdot 10^{-11}$ sec bei 25°C ergibt sich die Aktivierungsenergie E_A zu 1,1 kcal pro Mol.

Die hier gewonnenen Ergebnisse über die Korrelationsfunktionen der magnetischen Relaxation erlauben Rückschlüsse auf die dynamische Kernpolarisation in diesen Systemen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen, die mit einer Abschätzung von KRAMER und MÜLLER-WARMUTH⁸ übereinstimmen, jedoch im Gegensatz zu Schlußfolgerungen von RICHARDS und WHITE⁹ stehen, werden am anderen Ort¹⁰ ausführlich diskutiert.

Einer der Autoren (F.N.) dankt Herrn Professor Dr. H. O. KNESER für seine Hilfe und sein Interesse, ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung für finanzielle Unterstützung.

⁸ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **19 a**, 375 [1964].

⁹ R. E. RICHARDS u. J. W. WHITE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **279**, 481 [1964].

¹⁰ K. H. HAUSSE, Z. Phys. **182**, im Druck.

Herstellung und Untersuchung von lumineszierenden Zinksulfid-Aufdampfschichten

H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI und W. BÜCHAU

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 94—99 [1965]; eingegangen am 3. Oktober 1964)

Phosphor layers have been prepared on heated substrates by evaporating ZnS:Cu,Al-powder-phosphors in vacuo. The influence of the temperature of the substrate and of the subsequent heat treatment on crystal structure, spectral composition of the luminescence, and shape of the glow curves has been investigated. When the temperature of the substrate was increased (up to 250°C) during evaporation and especially during heat treatment (up to 650°C) an incorporation of Cu and Al as activator and trap respectively, is observed. Likewise a much better formed structure is found. X-ray examinations have shown that the layers are built up of many small crystals which are at random distribution with respect to their mutual positions except their crystallographic 111-directions, which are all perpendicular to the substrate.

Schichten, die durch das Aufdampfen von Zinksulfid-Leuchtstoffen oder Mischungen aus Zinksulfid und Aktivatorsalzen auf nicht geheizte Träger im Hochvakuum hergestellt werden, zeigen keine oder nur eine außerordentlich schwache Lumineszenz¹. Nur durch thermische Behandlung beim oder nach dem Aufdampfen erhält man Schichten mit befriedigenden Leuchtstoffeigenschaften. Insbesondere für

Mangan als Aktivator haben sich Trägertemperaturen von ca. $200 - 500^\circ\text{C}$ bewährt²⁻⁷. Dabei zeigte sich, daß die Lumineszenz mit zunehmender Trägertemperatur bei der Herstellung rasch anwächst. Da aber die Rückdampfung mit der Trägertemperatur ebenfalls rasch ansteigt, darf bei den üblichen Aufdampfgeschwindigkeiten eine Temperatur von ca. 400°C nicht überschritten werden, wenn Schichten

¹ F. E. WILLIAMS, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 302 [1947].

² L. R. KOLLER, Electrochem. Soc. Spring Meeting 1957, Abstract No. 29.

³ W. W. GOLUBETZ, Ber. VII. Konf. über Lumineszenz, Moskau 1958, Akad. Wiss. der Estnischen SSR, Tartu 1959, S. 353.

⁴ E. JA. ARAPOVA, vgl. Anm. ³, S. 358.

⁵ L. R. KOLLER u. H. D. COGHILL, J. Electrochem. Soc. Amer. **107**, 973 [1960].

⁶ A. F. MALYSCHewa u. Ch. R. IYGI, Untersuchungen über Lumineszenz Nr. 17, Akad. Wiss. der Estnischen SSR, Tartu 1961, S. 105.

⁷ E. JA. ARAPOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Sere. Fiz. **25**, 324 [1961].