

Kernrelaxation und Spindiffusion in organischen Festkörpern mit paramagnetischen Radikalzentren

J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

EURATOM CCR, Ispra (Varese), Italien

(Z. Naturforschg. 22 a, 643—650 [1967]; eingegangen am 19. Februar 1967)

This paper discusses the relaxation of proton spins in organic solids due to their interaction with paramagnetic free radicals. It has been shown both theoretically and experimentally that after complete saturation the nuclear magnetization increases initially as a linear function of time. A transient region follows in which the relaxation function is proportional to $t^{1/2}$. Finally there is the well known exponential region as a consequence of spin diffusion. This characteristic behaviour of "diffusion-limited" relaxation has been found in several organic systems between 77 °K and 4,2 °K. From the experimental observation of the relaxation function the constants C of direct relaxation, the coefficients D of nuclear spin diffusion and other parameters of relaxation and spin diffusion have been determined. The values of D are of the order of 10^{-14} to 10^{-16} cm²/s depending on the particular system and on the vitreous or polycrystalline state of the solid. The results are remarkable with regard to the high barrier radii and the signal losses. These can be explained by only a small averaging of the local fields produced by the electron spins at surrounding nuclei.

In diamagnetischen Festkörpern, die paramagnetische Zentren enthalten, hängen die Relaxation und die dynamische Polarisation der Atomkerne wesentlich von zwei Mechanismen ab: Dem Energieaustausch zwischen Kernspinsystem und Gitter über die Kopplung mit den Elektronenspins, und dem Weitertransport von Kernpolarisation von einem Ort zum anderen durch Wechselwirkungen der Kernspins untereinander. Der erstgenannte Prozeß, die „direkte Relaxation“, ist für Kerne in nächster Nachbarschaft eines paramagnetischen Zentrums bestimend, der zweite, die „Spindiffusion“, für die restlichen Atomkerne. Zum Studium dieser Mechanismen wird die Relaxationsfunktion untersucht, d. h., man beobachtet, wie sich die Kernmagnetisierung einer makroskopischen Probe nach Sättigung durch Hochfrequenzimpulse als Funktion der Zeit aufbaut. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, wächst die Magnetisierung zunächst linear, dann nach einem Wurzel- t -Gesetz und schließlich exponentiell an. Aus den einzelnen Anteilen lassen sich die Konstanten der Mechanismen ableiten.

Die Relaxationseigenschaften werden hier an polycristallinen und glasartigen organischen Festkörpern studiert, in die als paramagnetische Zentren freie Radikale eingebaut werden. Solche Systeme sind, da

sie im Gegensatz zu magnetisch verdünnten Salzen keine schweren Kerne enthalten, von besonderem Interesse für die dynamische Polarisation leichter Atomkerne^{1, 2}. Darüber hinaus tritt der Einfluß der direkten Relaxation in diesen Substanzen deutlicher hervor als in den bisher untersuchten.

Das Problem der Spindiffusion wurde zuerst von BLOEMBERGEN aufgegriffen, der die „flip-flop“-Übergänge bei der Dipolwechselwirkung benachbarter Kernspins als den verantwortlichen Mechanismus erkannte³. Dieser gleicht lokale Unterschiede in der Kernmagnetisierung bzw. Spintemperatur durch Weitertransport aus, wofür eine Diffusionsgleichung angesetzt werden kann. Theoretische Näherungslösungen des Problems stammen von KHUTSISHVILI⁴ und DE GENNES⁵. BLUMBERG⁶ unterscheidet zwischen „diffusionsbegrenzter Relaxation“ und „schneller Diffusion“, je nachdem, ob die Kernrelaxation durch die Diffusionsrate oder die Energieaustauschrate mit dem Zentrum begrenzt wird. BLUMBERG hat auch das Verhalten der Relaxation im Übergangsgebiet unmittelbar nach Sättigung diskutiert, das bei unseren Untersuchungen eine wichtige Rolle spielt. — Eine zusammenfassende Darstellung und weitere Literaturangaben findet man bei KHUTSISHVILI⁷.

¹ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. 18a, 1129 [1963].

² J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Veröffentlichung in Vorbereitung.

³ N. BLOEMBERGEN, Physica 15, 386 [1949].

⁴ G. R. KHUTSISHVILI, Proc. Inst. Phys. Acad. Sci. Georgia (USSR) 4, 3 [1956]; Soviet Phys.-JETP 4, 382 [1957].

⁵ P. G. DE GENNES, J. Phys. Chem. Solids 3, 345 [1958].

⁶ W. E. BLUMBERG, Phys. Rev. 119, 79 [1960].

⁷ G. R. KHUTSISHVILI, Soviet Phys.-Uspekhi 8, 743 [1966].



1. Theorie der Experimente

Die Komponente $M_z(r, t)$ der Kernmagnetisierung in Richtung des äußeren Magnetfeldes gehorcht einer Gleichung³

$$\frac{\partial M_z(r, t)}{\partial t} = D \Delta M_z(r, t) - C(M_z(r, t) - M_\infty) \sum_i |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{-6}. \quad (1)$$

M_∞ bedeutet hierin den Gleichgewichtswert, den M_z annimmt, wenn man nach Sättigung lange genug wartet. \mathbf{r}_i ist der Radiusvektor des i -ten paramagnetischen Zentrums. Das erste Glied beschreibt die zeitliche Änderung von M_z infolge Spindiffusion (Diffusionskonstante D), das zweite Glied die infolge Relaxation durch das Zentrum. C ergibt sich aus dem HAMILTON-Operator der Dipolwechselwirkung zwischen Kernspins (gyromagnetisches Verhältnis γ_I) und Elektronenspins (γ_S), wenn man noch für das polykristalline System die Winkelabhängigkeit durch Ausmittelung über alle Richtungen eliminiert,

$$C = \frac{3}{10} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2}. \quad (2)$$

C ist ein Maß für die direkte Relaxation, deren Zeitabhängigkeit τ durch die kürzere der beiden elektronischen Relaxationszeiten gegeben ist. $\omega_I = \gamma_I H_0$ ist die Kernresonanzfrequenz.

Der Relaxationsprozeß, der nach Sättigung zum Aufbau von M_z führt, läßt sich nach (1) als Funktion der Zeit t und des Abstandes r der relaxierten Kerne vom Zentrum beschreiben, wobei ein fester Zusammenhang zwischen t und r besteht. Er läuft zeitlich derart ab, daß zunächst Kernspins in unmittelbarer Nachbarschaft eines paramagnetischen Zentrums direkt relaxiert werden.

Die Diffusion kann erst nach einer Zeit wirksam werden, in der sich um die Zentren herum ein $M_z \neq 0$ aufgebaut hat. Während also Kernspins in nächster Umgebung der Zentren direkt relaxiert werden, erhalten weiter entfernt liegende Kerne die Information der Magnetisierung erst etwas später über den Mechanismus der Spindiffusion „mitgeteilt“.

Zur weiteren Charakterisierung des Problems hat es sich als sinnvoll erwiesen, einige Längenparameter einzuführen, die das spezielle System beschreiben. Es sind dies der mittlere Abstand R zwischen den paramagnetischen Zentren, der Pseudopotential-Radius ϱ , der Verlustradius b und die Spindiffusionsbarriere δ . Wenn die Konzentration der paramagne-

tischen Zentren $N [\text{cm}^{-3}]$ beträgt, gilt $R \approx N^{-1/3}$. ϱ ist von KHUTISHVILI definiert,

$$\varrho = 0,68 \sqrt[4]{C/D}. \quad (3)$$

Für alle $r < \varrho$ herrscht das zweite Glied von Gl. (1) vor: die direkte Relaxation spielt die Hauptrolle. Für $r > \varrho$ dominiert dagegen die Spindiffusion. Im Abstand b ist das vom paramagnetischen Zentrum erzeugte lokale Magnetfeld von gleicher Größenordnung wie die Linienbreite der Kernresonanz. Kernspins, die innerhalb dieses Radius um das Zentrum angeordnet sind, haben so stark verschobene Resonanzfrequenzen, daß sie der Beobachtung im Bereich der Kernresonanzfrequenzen verloren gehen. $\delta \approx b$ gibt einen Radius um das Zentrum an, innerhalb dessen wegen zu starker Unterschiede in den Resonanzfrequenzen benachbarter Kerne keine Diffusion mehr stattfinden kann. Alle Diskussionen der Relaxation und Spindiffusion durch Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren sind nur sinnvoll, sofern R größer ist als die anderen hier eingeführten Längenparameter. Im vorliegenden Fall organischer Radikale sind die Verhältnisse dadurch noch komplizierter, daß die Elektronenspindichte über ein gewisses Volumen verteilt ist.

Wir können vereinfachend annehmen, daß jeder Kernspin nur von dem nächstgelegenen Radikalzentrum relaxiert wird, und (1) reduziert sich auf

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = D \Delta M_z - \frac{C}{r^6} (M_z - M_\infty). \quad (4)$$

Dabei geht man zur weiteren Vereinfachung des Problems von einer isotropen Diffusionskonstanten D aus, die für $r < \delta$ Null und für $r > \delta$ konstant ist. Die am häufigsten diskutierte Speziallösung von (4) ist die für $r > \varrho$. Danach^{4, 5} erfolgt der Aufbau der Kernmagnetisierung bei diffusionsbegrenzter Relaxation ($\varrho > \delta$) für Zeiten $t > t_0$ nach Sättigung ($t = 0$) rein exponentiell mit der Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_1'} = 4\pi N D \varrho. \quad (5)$$

Wenn dagegen $\varrho < \delta$ (schnelle Diffusion)⁶, gilt für alle t ein Exponentialgesetz für den zeitlichen Aufbau von M_z , und

$$1/T_1' = \frac{4}{3}\pi N C/\delta^3 = 20 N D \varrho (\varrho/\delta)^3. \quad (6)$$

Einen geschlossenen Ausdruck für beliebige ϱ/δ , also auch für $\varrho \approx \delta$, gibt RORSCHACH⁸.

⁸ H. E. RORSCHACH JR., Physica **30**, 38 [1964].

Es verbleibt der für unser Problem wichtige Fall $\varrho > \delta$, aber $t < t_\varrho$. Hier sind Lösungen brauchbar, die man aus (4) bei Vernachlässigung des Diffusionsgliedes erhält⁶. Die Integration nach der Zeit liefert den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung im Abstand r vom paramagnetischen Zentrum

$$M_z(r, t) = M_\infty(1 - \exp\{-Ct/r^6\}). \quad (7)$$

Die beobachtbare Gesamtmagnetisierung erhält man aus (7) durch Integration über das Volumen, in dem sich Kernspins befinden, die zum Resonanzsignal beitragen⁹. Dazu zählen in dem hier gewählten Modell alle Kerne innerhalb eines Radius ϱ um jedes der N paramagnetischen Zentren, aber unter Ausschluß der durch die Verlustradien b begrenzten Volumina. Die obere Grenze ist unkritisch und kann durch unendlich ersetzt werden, da die ganze Betrachtung sowieso nur für Zeiten $t < t_\varrho$ gilt, bei denen (7) für $r \approx \varrho$ praktisch verschwindet. Wir haben also

$$\begin{aligned} M_z(t) &= N \int_b^\infty M_z(r, t) d^3r \\ &= 4\pi N M_\infty \int_b^\infty (1 - \exp\{-Ct/r^6\}) r^2 dr. \end{aligned} \quad (8)$$

Zur Auswertung von (8) unterscheiden wir zwei Zeitintervalle: $0 < t < t_b$ und $t_b < t < t_\varrho$. t_b und t_ϱ sind etwa die Zeiten, bei denen der sich von den Zentren nach außen ausbreitende Relaxationsprozeß (7) die Kerne bei $r = b$ bzw. $r = \varrho$ erreicht hat. Im ersten Grenzfall ist $Ct/r^6 \ll 1$, da $t < b^6/C$; der Integrand kann entwickelt werden, und wir erhalten ein lineares Anwachsen mit der Zeit.

$$M_z(t) \approx 4\pi N M_\infty \int_b^\infty \frac{Ct}{r^4} dr = \frac{4\pi N M_\infty C}{3b^3} t. \quad (9)$$

Für längere t ersetzen wir (8) durch

$$\begin{aligned} M_z(t) &= N \int_0^\infty M_z(r, t) d^3r - N \int_0^b M_z(r, t) d^3r \\ &= \frac{4}{3}\pi^{3/2} M_\infty N \sqrt{C} \cdot \sqrt{t} - \frac{4}{3}\pi N M_\infty b^3, \end{aligned} \quad (10)$$

wobei das erste Integral die $t^{1/2}$ -Abhängigkeit und das zweite den Signalverlust $M_b = \frac{4}{3}\pi N M_\infty b^3$ liefert. Den erwarteten Verlauf der Kernmagnetisierung zeigt Abb. 1. Kurvenzug I stellt den für $t < t_b$ gelten-

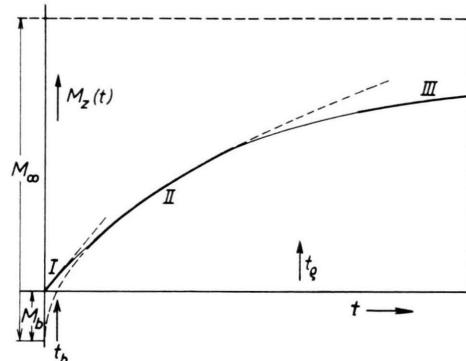


Abb. 1. Aufbau der Kernmagnetisierung (schematisch). I: linearer Bereich (9). II: Gültigkeit von (10), III: Exponentialgesetz mit Relaxationszeit (5).

den linearen Anstieg (9) dar, II den \sqrt{t} -proportionalen (10) mit (11). Für $t > t_\varrho$ gilt dagegen ein Exponentialgesetz mit der Relaxationszeit (5): III. Der wirkliche Aufbau von M_z folgt dann etwa der durchgezeichneten Kurve, von der die Abschnitte I, II und III zur Analyse herangezogen werden können.

t_b ergibt sich aus dem Schnittpunkt von II mit der Abszisse,

$$t_b = b^6/\pi C. \quad (11)$$

2. Durchführung und Ergebnisse der Messungen

Systematische Untersuchungen der Kernrelaxation der Protonen erfolgten an Tetrahydrofuran (C_4H_8O), Toluol ($C_6H_5CH_3$), Diphenyl ($C_6H_5 \cdot C_6H_5$) und o-Terphenyl ($C_6H_4(C_6H_5)_2$). Als freie Radikalmoleküle wurden DPPH = 1,1-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl und BPA = Bis-diphenylen-p-Chlor-phenylallyl in die organischen Festkörper eingebaut.

Dazu wurden die eingewogenen Radikale bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes gelöst. Die Proben wurden mit Ausnahme von Tetrahydrofuran entgast und abgeschmolzen. Die Eigenschaften des Systems organische Matrix + Radikal hängen in entscheidender Weise von den Einfrierbedingungen ab. Eine gleichmäßige Verteilung der Radikalzentren erreicht man am besten durch plötzliches Abkühlen der Flüssigkeit auf 77° K. Toluol und o-Terphenyl befinden sich dann in einem glasartigen Zustand¹⁰,

⁹ BLUMBERG⁶ gibt für kleine t eine Abhängigkeit $M_z \sim N\sqrt{C}t$ an. Über den Proportionalitätsfaktor und den Gültigkeitsbereich besteht indessen in der Literatur keine Klarheit, vgl. dazu⁷.

¹⁰ Man erkennt den glasartigen Zustand optisch oder aus Messungen der Relaxationszeit und des zweiten Moments in Abhängigkeit von der Temperatur; vgl. dazu K. GRUDE, H. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 1231 [1966]. Die Radikale färben das organische Glas gleichmäßig.

Tetrahydrofuran und Diphenyl werden polykristallin. In Tetrahydrofuran konnte dadurch eine gleichmäßige Radikalverteilung erzielt werden, daß die Lösung vor dem Einfrieren nicht entgast wurde. Auf das Relaxationsverhalten des reinen festen Tetrahydrofurans hatte das Entgasen dagegen keinen wesentlichen Einfluß. Bei langsamem Einfrieren erhielten wir in allen Fällen weniger gut reproduzierbare (polykristalline) Systeme mit wesentlich schwächerer Relaxation. Abb. 2 zeigt diese Unterschiede sehr deutlich. Wir nehmen an, daß sich beim schnellen

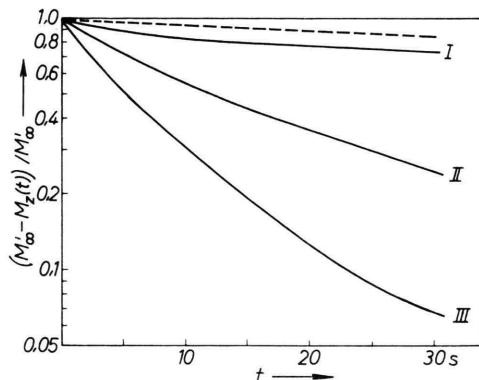


Abb. 2. Relaxationsfunktionen von Tetrahydrofuran mit $4,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ DPPH bei 77°K ; I: „langsam“ eingefroren, II: entgast und „schnell“ eingefroren, III: nicht entgast und schnell eingefroren. Gestrichelt: Tetrahydrofuran ohne Radikale, nicht entgast und schnell eingefroren.

Einfrieren und bei Anwesenheit von Gasmolekülen in der Lösung kleinere Kristallformationen ausbilden, die eine gleichmäßige statistische Verteilung der Radikale begünstigen. In der glasartigen Phase ist dies von vornherein gewährleistet.

Die gleichen organischen Festkörper wurden bei Experimenten zur Erzeugung von dynamischer Polarisierung durch „Festkörpereffekt“ benutzt². Weitere vorläufige Ergebnisse liegen über m-Xylo, Diäthyläther und Dimethyldiglykol vor¹¹. In Benzol und p-Xylo ließen sich keine Radikale in gleichmäßiger Verteilung einbauen¹¹.

Alle Messungen wurden mit einem 14,5 MHZ-Kernresonanz-Impulsspektrometer durchgeführt. Durch eine dichte Folge von Impulsen wurden die Proben „gesättigt“, um dann mit Hilfe von 90° -Nachweissignalen den Wiederaufbau der Kernmagnetisierung als Funktion der Zeit zu beobachten. Die Einstellung der Probentemperatur erfolgte in einem neuartigen Durchflußkryostaten, der zwischen Zimmertemperatur und Heliumtemperaturen arbeitet, und der auch mit flüssigem Stickstoff betrieben werden kann¹². Die Experimente fanden zwischen $4,2^\circ\text{K}$ und 77°K statt. Zahlenwerte sind indessen vorwiegend für die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeleitet worden, um eine besonders hohe Temperaturkonstanz sicherzustellen.

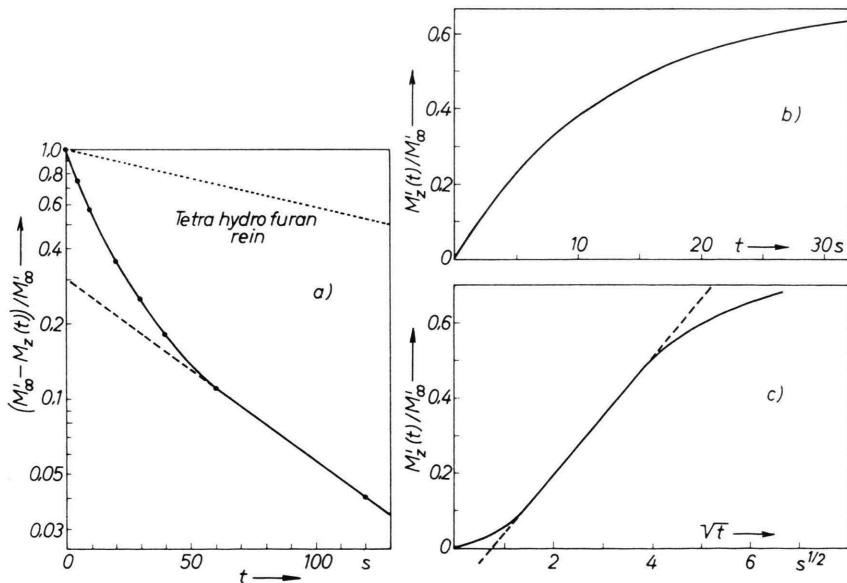


Abb. 3. Protonenrelaxation in festem Tetrahydrofuran mit $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ DPPH bei 77°K ; a) vollständige Relaxationsfunktion, b) Aufbau der Kernmagnetisierung für kleine t , c) Aufbau der Kernmagnetisierung als Funktion von $t^{1/2}$.

¹¹ F. W. KRÄMER, Diplomarbeit, Universität Mainz 1966.

¹² J. HAUPT, wird veröffentlicht.

Zur Auswertung der Ergebnisse wurden die gemessenen Daten für $M_z(t)$ halblogarithmisch und linear als Funktion von t , sowie gegen \sqrt{t} aufgetragen. Die Abb. 3 zeigt dies für das System Tetrahydrofuran/DPPH. Wie nach den Gln. (9), (10) und (5) zu erwarten, enthält der zeitliche Verlauf der Kernmagnetisierung Bereiche, in denen der Aufbau linear, proportional \sqrt{t} und exponentiell erfolgt. Aus den Steigungen dieser Anteile wurde bei kurzen Zeiten

$$\alpha = \frac{4}{3} \sqrt{\pi N V C / t_b} = 2,36 N \sqrt{C / t_b} \quad (9 \text{ a})$$

$$\text{und } \beta = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N V C = 7,42 N \sqrt{C}, \quad (10 \text{ a})$$

und bei langen t T_1' bestimmt. Bei der Anwendung von Gl. (9) und (10) wurde beachtet, daß M_∞ sich von dem gemessenen M'_∞ wegen der nicht zum Kernresonanzsignal beitragenden Volumina innerhalb der Räden b um jedes Zentrum um M_b unterscheidet,

$$M_\infty = M'_\infty + M_b.$$

M_b erhält man z.B. aus Abb. 3 c. Um wenigstens näherungsweise auch bei kurzen Zeiten den Einfluß der Spindiffusion zu berücksichtigen – bei der Diskussion der Gl. (8) bis (10) wurde das Diffusionsglied in (4) vernachlässigt –, wurde ferner bei der Übertragung der Daten von Abb. 3 a nach Abb. 3 b und 3 c die exponentielle Relaxationsfunktion abgezogen, $M'_z = M_z - M_{\exp}(t)$; $M_{\exp}(t)$ ist die gestrichelte Linie in Abb. 3 a.

Zur Prüfung der linearen Konzentrationsabhängigkeit von α , β und $1/T_1'$ dienten Messungen an Proben mit verschiedener Einwaagekonzentration. Bei zu geringer Konzentration lassen sich die Effekte wegen der zu kleinen Abweichung vom exponentiellen Magnetisierungsaufbau nicht mehr studieren, bei zu hohen Konzentrationen überlappen sich die Sphären der direkten Relaxation, und die Theorie wird ungültig. Die für die Auswertung gewählten Konzentrationen lagen zwischen 1 und $10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. $1/T_1'$ wurde aus der gemessenen Relaxationszeit T_1 und der Relaxationszeit T_{10} der organischen Matrix (ohne Radikal, aber gleiche Einfrierbedingung) erhalten.

$$1/T_1' = 1/T_1 - 1/T_{10}.$$

Aus α/N , β/N und $T_1' N$ ergeben sich alle Konstanten des betreffenden Systems entsprechend den Gln. (3), (5), (9 a), (10 a) und (11) nach Tab. 1.

$C = 0,018 (\beta/N)^2$	$b = 0,424 (\beta/\alpha)^{1/3} (\beta/N)^{1/3}$
	oder
$D = 0,22$	$b = \left(\frac{M_b}{M_\infty} \frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$
$\varrho = 0,364 (\beta/N)^{2/3} (T_1' N)^{4/3}$	$t_b = \left(\frac{\beta}{a} \frac{1}{\pi} \right)^2$

Tab. 1. Berechnung der Systemkonstanten aus den Meßgrößen.

Die gewählten Systeme zeigen ein unterschiedliches Relaxationsverhalten. Die Relaxationsfunktion von Tetrahydrofuran/DPPH läßt deutlich einen nicht-exponentiellen und einen exponentiellen Anteil erkennen (Abb. 3). Bei o-Terphenyl (Abb. 4) ist die

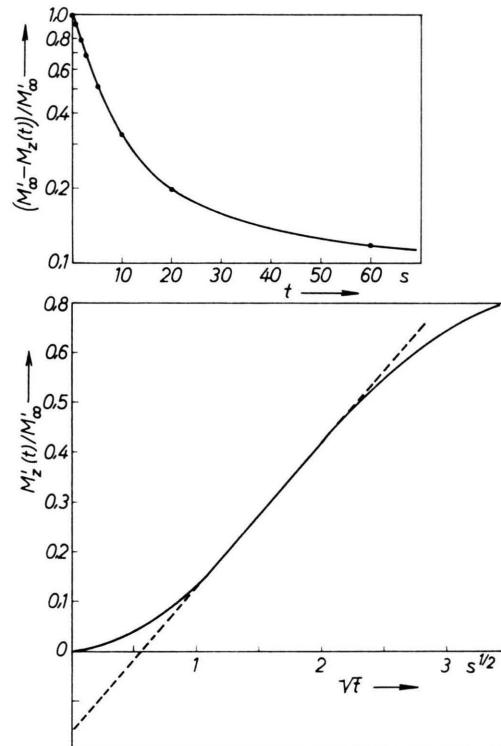
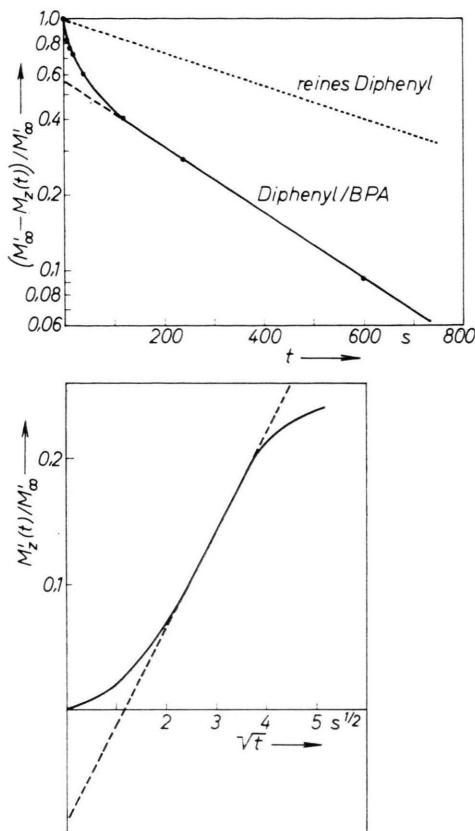
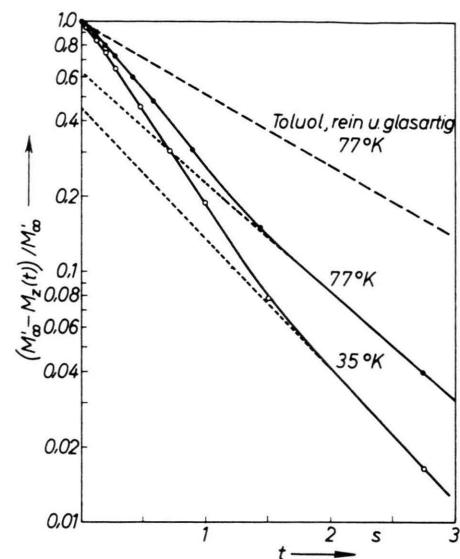


Abb. 4. Relaxationsfunktion und Aufbau der Protonenmagnetisierung für kleine t als Funktion von $t^{1/2}$ in o-Terphenyl mit $N = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ BPA bei 77°K .

direkte Relaxation sehr stark, und die Diffusion spielt praktisch keine Rolle mehr. Auch Diphenyl/BPA (Abb. 5) hat eine kleine Spindiffusionskonstante. Zugleich ist aber auch die direkte Relaxation viel schwächer, und man meint sogar einen vorherrschenden Diffusionseinfluß zu erkennen. Schwierig ist die Interpretation der Messungen an Toluol/DPPH. Häufige Messungen am gleichen System zeigten jedoch, daß die charakteristischen Kurven von Abb. 6 gut

Abb. 5. Wie Abb. 4, für Diphenyl mit $N = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ BPA.

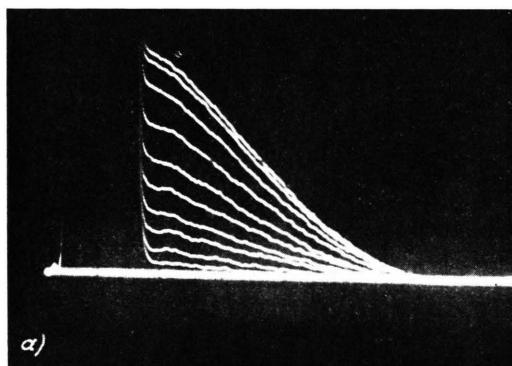
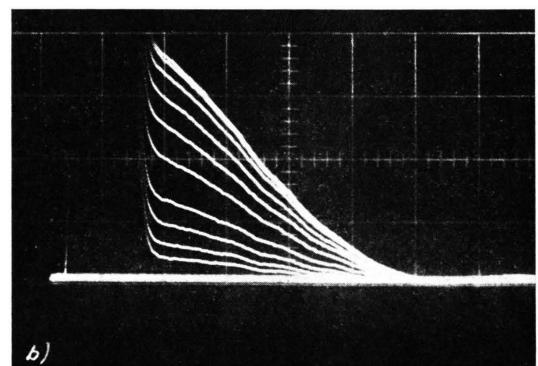
reproduzierbar sind. Auch wenn diese Relaxationsfunktionen nicht zwingend durch das Modell von Teil 1 gedeutet werden müssen, erscheint dennoch die gleiche Interpretation wie bei den anderen Systemen physikalisch sinnvoll. Als Test für das Modell und auch für die zahlenmäßige Auswertung der Daten wurde der Anfangsteil der Relaxationsfunktion

Abb. 6. Relaxationsfunktionen der Protonen in festem Toluol mit $8,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ DPPH.

$[M'_\infty - M_z(t)]/M'_\infty$ in allen Fällen in die $M_z(t)/M'_\infty - \sqrt{t}$ -Darstellung übertragen (Beispiele in den Abb. 3 bis 5). Man erkennt deutlich den Gültigkeitsbereich des Wurzel- t -Gesetzes.

Die aus den Abb. 3 bis 6 abgeleiteten Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Ein Beispiel für die Durchführung der Messungen geben die Photographien von Abb. 7.

Bei einer Fehlerdiskussion kann davon ausgegangen werden, daß die tatsächlichen Meßfehler von M_z und t recht klein sind. Durch die Auswertemethode entstehen jedoch Fehler, die ein Vielfaches betragen, und die von System zu System stark variieren. Aus Abb. 5 läßt sich z. B. T_1 besonders genau, aus Abb. 6 aber nur wenig genau bestimmen. Umgekehrt ist die

Abb. 7. Freier Induktionsabfall der Protonenresonanz von festem Toluol mit $8,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ DPPH, links bei 77°K , rechts bei 35°K . Die einzelnen Kurven auf jedem Photo entsprechen Zeiten nach Sättigung zwischen 40 ms und 10 s.

System	T in $^{\circ}\text{K}$	Meßwerte			Abgeleitete Daten				
		β/N in 10^{-20} $\text{cm}^3/\text{s}^{1/2}$	β/α in $\text{s}^{1/2}$	$T_1' N$ in 10^{19} s/cm^3	C in 10^{-41} cm^6/s	D in 10^{-15} cm^2/s	b in Å	ϱ in Å	
Tetrahydro-furan/DPPH	77	5,4	2,3	13	5,3	2,3	21	26,5	0,53
Diphenyl/BPA	77	1,8	3,8	250	0,6	0,092	17,2	34	1,4
<i>o</i> -Terphenyl/BPA	77	6,3	1,8	≥ 70	7,2	< 0,2	21	> 53	0,3
Toluol/DPPH	77	5,3	0,75	2,5	5,1	21	14,5	15,1	0,056
Toluol/DPPH	35	7,5	0,68	1,6	10	31	15,7	16,3	0,044

Tab. 2. Meßwerte und abgeleitete Daten über Kernrelaxation und Spindiffusion in einigen ausgewählten Systemen. Bei den kristallinen Festkörpern sind die Zahlenwerte verschiedener Proben weniger gut reproduzierbar als in den Gläsern (Toluol und *o*-Terphenyl).

Präzision der β -Bestimmung aus Abb. 4 höher als die aus Abb. 5. Weiter sind die Ergebnisse von Abb. 3 weniger für spezielle Systeme charakteristisch als die der anderen Abbildungen, weil die Radikalverteilung in Tetrahydrofuran weniger gut reproduzierbar ist.

3. Diskussion

Die Ergebnisse des letzten Abschnittes zeigen, daß in allen untersuchten organischen Systemen diffusionsbegrenzte Relaxation stattfindet. Der zeitlineare Anstieg der Anfangsmagnetisierung konnte immer beobachtet werden, ebenso für Zeiten $t > t_b$ ein Anwachsen $M_z(t) \sim \sqrt{t}$. Die durch Spindiffusion bedingte Exponentialfunktion für die Kernmagnetisierung war dagegen nur in den Fällen nachweisbar, in denen das Verhältnis C/D klein genug war. Im System *o*-Terphenyl/BPA erfolgt z. B. die Relaxation fast aller Kerne durch den direkten Prozeß (großes C), obwohl aus den Daten nur auf ein $D < 2 \cdot 10^{-16}$ geschlossen werden kann. In Diphenyl/BPA ist dagegen das exponentielle Anwachsen trotz der kleinen Diffusionskonstanten ($D \approx 1 \cdot 10^{-16}$) beobachtbar, weil C mehr als eine Größenordnung kleiner ist. Die Beispiele zeigen, daß in den hier studierten Systemen die Lösung der Gl. (1) mit $D=0$ durchaus reale physikalische Bedeutung hat¹³.

Nicht gefunden wurde dagegen der Fall einer schnellen Diffusion. Auch bei Abkühlen bis herunter auf $4,2^{\circ}\text{K}$ blieb die charakteristische Form der Re-

laxationsfunktionen im wesentlichen erhalten. Die Verlustradien b wurden bei tiefen Temperaturen zwar größer, ebenso wuchsen aber die Radien ϱ . Wegen der anfangenden Überlappung der Wirkungssphären um die einzelnen Radikalzentren wurde auf eine quantitative Auswertung der Tief temperaturdaten verzichtet. Qualitativ läßt sich für Tetrahydrofuran/DPPH sagen, daß C und D bei 4°K etwas kleiner, b , ϱ und t_b aber etwas größer sind als bei 77°K . Bei Toluol/DPPH besitzen C und D offenbar flache Maxima zwischen 10° und 30°K ; b wächst langsam mit sinkender Temperatur.

„Langsam“ eingefrorene Radikallösungen (vgl. Teil 2) zeigten ein ganz anderes Verhalten. Die Relaxationsfunktionen unterschieden sich von denen der reinen organischen Substanzen oft nur durch die steile Spitze bei kurzen Zeiten. β und $1/T_1'$ sind wesentlich kleiner (vgl. dazu Abb. 2). Offensichtlich liegen hier größere Kristallite vor, zwischen denen sich die sperrigen Radikalmoleküle nur schlecht verteilen können.

Auffallend sind in den organischen Festkörpern die starken Signalverluste durch Protonen, deren Resonanz durch die lokalen Felder der Elektronen aus der Linie heraus verschoben sind. Diese Verluste betragen bei 77°K bis zu 20% des Signals, das man bei Beteiligung aller Protonen erhielt; sie sind bei tieferen Temperaturen und höheren Konzentrationen noch wesentlich größer. Durch direkten Amplitudenvergleich wurden Signalverluste bis zu 90% gemessen. Das steile Ansteigen des freien Induktionsabfalls (d. h. ein Signalbeitrag von Protonen mit bereits beträchtlicher Resonanzverschiebung) kurz nach der Totzeit des Empfängers konnte direkt beobachtet werden, z. B. in Abb. 7 b. Der Vergleich mit Abb. 7 a, einer Photographie ohne diesen Anteil, zeigt das normale Totzeitverhalten des Empfangssystems.

¹³ BLUMBERG weist im Gegensatz hierzu darauf hin, daß der Fall „Keine Spindiffusion“ keine physikalische Bedeutung besitzt. Mit der in Anm. ⁶ gegebenen Abschätzung folgt für die Unbeobachtbarkeit des durch Spindiffusion erzeugten Anteils der Kernrelaxation $D < 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, nicht wie angegeben $D < 10^{-56} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Größe der Verlustradien b wider. Die Werte liegen in der Größenordnung von 20 Å und erklären somit nach (11) auch die relativ langen t_b -Werte. Bei der Beurteilung der Absolutwerte von b und ϱ sollte man allerdings die Grenzen des Modells beachten, die sich vor allem aus der Ausdehnung der Radikalmoleküle ergeben. Die paramagnetischen Zentren sind in Wirklichkeit nicht punktförmig wie bei der theoretischen Ableitung der charakteristischen Radien angenommen wurde. Etwas größere experimentelle b und ϱ sind also durchaus zu erwarten.

Wenn die elektronische Relaxationszeit kürzer als die effektive Lebensdauer der Kernspinzustände ist, erwartet man eine gewisse Ausmittelung der lokalen Magnetfelder der Elektronenspins an den Kernorten. Aus diesem Grunde sind bei den meisten Kernresonanzuntersuchungen an Festkörpern mit paramagnetischen Zentren viel kleinere Signalverluste beobachtet worden. Aus den Zahlenwerten der Konstanten C in Tab. 2 ergeben sich nach (2) Relaxationszeiten τ von der Größenordnung 10^{-7} s und etwas länger. Die T_2 -Werte der Kernresonanz können aus den zweiten Momenten abgeschätzt werden; sie liegen in der Größenordnung 10^{-5} s. Unter Benutzung der von RORSCHACH angegebenen Näherungsformeln für die Diffusionsbarriere bei teilweiser Ausmittelung des lokalen Feldes⁸ lässt sich auch der Verlustradius b abschätzen.

Man hat

$$b = a \sqrt[3]{\bar{\mu}_S / \mu_I},$$

wobei a den mittleren Abstand zwischen benachbarten Protonen und $\mu_I = \frac{1}{2} \gamma_I \hbar$ bedeutet. Das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}_S$ der Radikalmoleküle be-

trägt, wenn man die in⁸ angegebene Beziehung auf $S = \frac{1}{2}$, $\gamma_S \hbar H_0 \ll kT$ und $\tau \ll T_2$ anwendet

$$\bar{\mu}_S = \frac{1}{2} \gamma_S \hbar \left[\left(\frac{\gamma_S \hbar H_0}{2 k T} \right)^2 + \frac{4 \tau}{T_2} \right]^{1/2}.$$

Aus den zweiten Momenten der Kernresonanz folgt für Tetrahydrofuran $a \approx 2,0$ Å und für Toluol $a_{\text{eff}} \approx 2,3$ Å (effektives a durch CH₃-Gruppenrotation beeinflusst). Daraus ergibt sich für 77 °K in beiden Fällen ein b von etwa 11 Å. Wenn man die hier gebrauchten Approximationen und die Annahmen berücksichtigt, die in das Modell der diffusionsbegrenzten Relaxation hineingesteckt wurden, erscheint die Diskrepanz zu den experimentellen Wert nicht erheblich.

Die Zahlenwerte von C und D liegen in der erwarteten Größenordnung. Beide Konstanten sind in schnell eingefrorenen Systemen und erst recht in den glasartigen Phasen am größten. Zur Abschätzung der Spindiffusionskonstanten in organischen Molekülkristallen und Gläsern, die nach wie vor einzelne Moleküle enthalten, kann die Näherung von BLOEMBERGEN³, $D = a^2 / (50 T_2)$, nicht benutzt werden. Denn zum zweiten Moment und zum T_2 der Kernresonanz tragen die innermolekularen Wechselwirkungen viel stärker bei als die zwischenmolekularen. Die Spindiffusionsrate andererseits erniedrigt sich insbesondere durch die größeren Abstände zwischen Kernen, die nicht zum gleichen Molekül gehören. Obige Abschätzung würde deshalb viel zu große Diffusionskonstanten liefern, wollte man a und T_2 aus den zweiten Momenten ableiten. Die gemessenen D -Werte in der Größenordnung von $10^{-14} - 10^{-16}$ cm²/s erscheinen vernünftig; ebenso das Ansteigen der Diffusionskonstanten im glasartigen Zustand.