

# Relaxation und dynamische Kernpolarisation von Protonen in freien Radikalen \*

D. STEHLIK und K. H. HAUSSER

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **22 a**, 914—928 [1967]; eingegangen am 4. März 1967)

In all dynamic nuclear polarisation (DNP) experiments in liquids carried out so far the electronic spin belonged to the paramagnetic molecule while the proton was part of the diamagnetic solvent molecule. In this paper the relaxation and DNP of protons inside free radicals in proton-free solvents is studied.

A calculation of the DNP coupling parameter  $\xi$  is given for mixed scalar and dipolar intramolecular interaction with simultaneous time dependences by electron spin relaxation, electron spin exchange and molecular motion on the basis of the formalism of ABRAGAM and SOLOMON.

Experimental results at 12.5 kGauß were obtained for the *t*-butyl-protons in the three radicals tri-*t*-butyl-phenoxy (TBP), COPPINGER's Radical (CR) or Galvinoxyl and di-*t*-butyl-nitroxide (DBNO). The experimental technique differs from the usual NMR-detection in the use of pulse technique and of a dielectric resonator in the microwave equipment.

DNP enhancements from high positive to high negative values could be observed corresponding to mixed proton-electron-coupling from dominantly scalar to dominantly dipolar interaction. All results can be at least qualitatively explained by the theory of the intramolecular interaction since the essential parameters and constants of the interaction can be measured with other independent methods.

## I. Einleitung

Die meisten Untersuchungen zur dynamischen Kernpolarisation (DNP) in Flüssigkeiten wurden an Protonen in Lösungen freier Radikale durchgeführt. Solche Systeme, bei denen die Kernspins  $I$  durch die Protonen der Lösungsmittelmoleküle und die Elektronenspins  $S$  durch die ungepaarten Elektronen der freien Radikale dargestellt sind, haben den Vorteil einfacher Wechselwirkungsverhältnisse. Die Kern-Elektron-Kopplung läßt sich durch dipolare, infolge rotatorischer und translatorischer Bewegung zeitabhängige Wechselwirkung in einem Zweispinsystem beschreiben. Bei wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen<sup>1</sup> und bei anderen Kernen, insbesondere Fluor<sup>2</sup>, wurde auch eine skalare Beimischung zur intermolekularen Kern-Elektron-Kopplung gefunden, die in neueren Arbeiten<sup>3</sup> ausführlich untersucht und interpretiert worden ist. Alle Untersuchungen haben gemeinsam, daß Kernspins in diamagnetischen Lösungsmittelmolekülen beobachtet wurden. In dieser Arbeit sollen dagegen Protonen innerhalb von organischen Radikalen untersucht werden, für die folgende Eigenschaften charakteristisch sind.

1. Die Kern-Elektron-Wechselwirkung dominiert über alle anderen Kernwechselwirkungen. Sie kann alle Mischungen zwischen überwiegend dipolarer und überwiegend skalarer Kopplung annehmen.

2. Die überwiegend intramolekulare Wechselwirkung erlaubt meist eine einfachere theoretische Beschreibung.

3. Über die meisten Parameter der Kern-Elektron-Kopplung lassen sich durch unabhängige Meßmethoden, insbesondere ESR, Aussagen gewinnen.

In einem theoretischen Abschnitt sollen zunächst Modelle für die Zeitabhängigkeiten der intramolekularen Wechselwirkung zusammengestellt werden, die mit Hilfe des bekannten ABRAGAM-SOLOMON-Formalismus eine Berechnung des DNP-Kopplungsparameters und der Relaxationszeiten erlauben.

## II. Theorie

Die Wechselwirkung in den untersuchten Zweispinsystemen zwischen den Elektronenspins  $S=1/2$  und den Protonenspins  $I=1/2$  wird durch den HAMILTON-Operator beschrieben.

$$H = H_0 + H_{IS} + H'_{IS} + H_{II} + H_{SS}. \quad (1)$$

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Hochfrequenzphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Pyrmont am 31. 3. 1966 und auf dem XIV. Colloque Ampère, Ljubljana 1966.

<sup>1</sup> a) R. S. CODRINGTON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **29**, 600 [1958]. — b) V. E. KUL'BEDA, J. Exp. Theor. Phys. USSR **46**, 106 [1964].

<sup>2</sup> R. E. RICHARDS u. J. W. WHITE, Proc. Roy. Soc. London A **269**, 301 [1962]. — Discussions Faraday Soc. **34**, 96 [1963].

<sup>3</sup> a) R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS u. D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. London **291**, 487 [1966]. — b) W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **21 a**, 153 [1966]. — c) R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, J. A. LADD u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **11**, 287 [1966].



1.  $\mathcal{H}_0$  ist der ungestörte HAMILTON-Operator im äußeren statischen Magnetfeld und besteht aus den ZEEMAN-Energien der einzelnen Spins:

$$\mathcal{H}_0 = \hbar \left( \omega_I \sum_i I_{zi} + \omega_S \sum_j S_{zj} \right)$$

$\omega_S = \gamma_S H_0$ ,  $\omega_I = \gamma_I H_0$  sind die LARMOR-Frequenzen,  $\gamma_S$ ,  $\gamma_I$  die magnetogyrischen Verhältnisse der Elektronen  $S$  und Protonen  $I$ .

2.  $\mathcal{H}_{IS}$  beschreibt die intramolekulare magnetische Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen, die sich aus der skalaren oder FERMI-Kontakt-Wechselwirkung und der klassischen Dipolkopplung zusammensetzt.

3.  $\mathcal{H}'_{IS}$  sei die gleiche, intermolekulare Wechselwirkung.

4.  $\mathcal{H}_{II}$  steht für weitere Wechselwirkungen der Protonen und ist als Relaxationsmechanismus völlig vernachlässigbar.

5.  $\mathcal{H}_{SS}$  enthält die starken Relaxationsmechanismen der Elektronen, die durch magnetische Dipolwechselwirkung der Elektronen untereinander und durch andere Mechanismen, wie z. B. Spin-Bahn- und Austausch-Kopplung, zustande kommen. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen ist dagegen vernachlässigbar.

Die Energieniveaus des Systems sind durch  $\mathcal{H}_0$  gegeben, da alle anderen Wechselwirkungen zeitabhängig sind. Dadurch werden deren Energieanteile herausgemittelt, und sie bewirken eine Relaxation. Der überwiegende Relaxationsmechanismus für die Protonen ist ihre intramolekulare Wechselwirkung; diese kann in guter Näherung als Summe der Energien aller Elektron-Proton-Zweispinsysteme geschrieben werden. Für lokalisierbare Spins lautet sie in allgemeiner Form:

$$\mathcal{H}_{IS}(t) = \hbar \sum_{i \leq j} f_{ij}(t) \left\{ A_{ij} (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j(t)) + \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{ij}^3(t)} \left[ (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j(t)) - 3 \frac{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}(t))(\mathbf{S}_j(t) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t))}{r_{ij}^2(t)} \right] \right\} \quad (2)$$

Dabei ist  $a_{ij} = A_{ij}/2\pi$  die skalare Kopplungskonstante in Frequenzeinheiten und  $\mathbf{r}_{ij}$  der Abstandsvektor zwischen den Spins mit den Operatoren  $\mathbf{I}_i$  und  $\mathbf{S}_j$ . Die zu einer Zeitabhängigkeit von  $\mathcal{H}_{IS}$  führenden Mechanismen und die ihnen zugeordneten Korrelationszeiten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

1. *Elektronenspinrelaxation*. Dieser in (1) durch  $\mathcal{H}_{SS}(t)$  beschriebene Mechanismus kann formal durch einen zeitabhängigen Elektronenspinoperator  $\mathbf{S}_j(t)$  berücksichtigt werden. Als Korrelationszeiten

	I Elektronen- spin- relaxation	II Elektronen- spin- austausch	III Molekül- rotation	IV Einzel- gruppen- rotation
Korrelationszeit	$\tau_1, \tau_2$	$\tau_e$	$\tau_c$	$\tau'_c$
zeitabh. Größe	{ skalar dipolar	$S_j \cdot (t)$ $S_j \cdot (t)$	$f_{ij} \cdot (t)$ $f_{ij} \cdot (t)$	— $\mathbf{r}_{ij}(t)$

Tab. 1.

treten hier die elektronischen Relaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  auf.

2. *Elektronenspinaustausch* unter den Radikalmolekülen. Zeitabhängige Größe ist dann eine Sprungfunktion  $f_{ij}(t)$ , die den Wert 1 hat, wenn Proton  $I_i$  und Elektron  $S_j$  zum selben Molekül gehören, und sonst gleich Null ist. Die Korrelationszeit ist die mittlere Verweilzeit  $\tau_e$  des Elektronenspins am Radikal.

3. *Beweglichkeiten des Gesamtmoleküls* in der Flüssigkeit, wobei nur die rotatorischen Bewegungen in die intramolekulare Wechselwirkung eine Zeitabhängigkeit durch Variation des räumlichen Winkels des Abstandsvektors  $\mathbf{r}_{ij}$  einführen. Korrelationszeit:  $\tau_c$ .

4. *Beweglichkeiten einzelner Molekülgruppen* um molekulare Achsen, z. B.  $\text{CH}_3$ -Gruppen-Rotation, die ebenfalls zu einer Zeitabhängigkeit des Abstandsvektors führen, aber auch den Abstandsbetrag verändern. Korrelationszeit:  $\tau'_c$ .

Diese einfachen Zeitabhängigkeitsmodelle erlauben, in bekannter Weise die Protonenrelaxation bei gemischter skalarer und dipolarer Kern-Elektron-Kopplung und gleichzeitiger Berücksichtigung aller in Tab. 1 aufgeführten Zeitabhängigkeiten zu berechnen. Dasselbe Problem stellt sich bei der intermolekularen Wechselwirkung  $\mathcal{H}'_{IS}$ , deren HAMILTON-Operator ebenfalls die Gestalt (2) besitzt. Als Zeitabhängigkeiten kommen hinzu:

- für beide Wechselwirkungsanteile der Austausch der Lösungsmittelmoleküle zwischen Solvatkomplex und freiem Lösungsmittel;
- für den dipolaren Anteil die translatorische Diffusionsbewegung.

Modelle für die Zeitabhängigkeiten der intermolekularen Wechselwirkung zur Berechnung des DNP-Kopplungsparameters wurden von HUBBARD<sup>4</sup>, MÜL-

<sup>4</sup> P. S. HUBBARD, Proc. Roy. Soc. London **291**, 537 [1966].

LER-WARMUTH<sup>3b</sup> und HAUSSER und STEHLIK<sup>5</sup> angegeben.

Die Problematik der intermolekularen Wechselwirkung spielt bei der Untersuchung der Protonen in den Radikalmolekülen eine untergeordnete Rolle, weil

1. von der intermolekularen Wechselwirkung nur der dipolare Anteil eine Rolle spielt, vor allem aber weil
2. die intramolekulare Wechselwirkung stark dominiert.

Zur Berechnung des DNP-Kopplungsparameters werden der Formalismus und die Bezeichnungen von ABRAGAM<sup>6</sup> verwendet. Die Rechnung wird dabei unter der Voraussetzung von Zweispinsystemen durchgeführt, deren Summation keine Änderung des funktionellen Verhaltens der Relaxationsraten zur Folge hat. Diese können getrennt für den skalaren und dipolaren Anteil berechnet werden, da wegen des verschiedenen Transformationsverhaltens unter Drehung keine Interferenzterme auftreten können. Die entscheidenden Voraussetzungen in den Zeitabhängigkeitsmodellen bewirken, daß einfache Korrelationsfunktionen, d. h. Exponentialfunktionen, vorkommen. Die Berechtigung dafür ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Experiment.

## A) DNP-Kopplungsparameter

### 1. Definitionen

Läßt sich der HAMILTON-Operator des Relaxationsmechanismus in der Form

$$\mathcal{H}_R(t) = \hbar \sum_q F^{(q)}(t) \cdot A^{(q)} \quad (3)$$

schreiben, wobei  $A^{(q)}$  Spinoperatoren,  $F^{(q)}(t)$  i. a. komplexe Funktionen der Gitterparameter sind, so gibt ABRAGAM<sup>6</sup> im Abschnitt II C des Kapitels VIII einen Formalismus für die Aufstellung der Bewegungsgleichung eines beliebigen Operators. Für die hier interessierende  $z$ -Komponente des Kernspinoperators  $\mathbf{I}$  ergibt sich in Anlehnung an die Schreibweise von SOLOMON<sup>7</sup>:

$$d\langle I_z \rangle / dt = -(\varrho + w^0) (\langle I_z \rangle - I_0) - \sigma (\langle S_z \rangle - S_0). \quad (4)$$

Dabei beschreiben die Relaxationsraten  $\varrho$  und  $\sigma$  die Wirkung des HAMILTON-Operators  $\mathcal{H}_{IS}$ ,  $w^0$  die des Operators  $\mathcal{H}_{II}$ .

Durch Nullsetzen der linken Seite in (4) erhält man die stationäre Lösung:

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left( 1 - \frac{\sigma}{\varrho + w^0} \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{S_0} \frac{S_0}{I_0} \right) = I_0 \left( 1 + \xi f s \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right). \quad (5)$$

Die eingeführten Parameter sind definiert durch:  $I_0$ : statische Gleichgewichtsmagnetisierung der Kernspins.

$$\xi = \sigma / \varrho, \quad f = \varrho / (\varrho + w^0), \quad s = (S_0 - \langle S_z \rangle) / S_0. \quad (6)$$

$0 \leq s < 1$  ist unmittelbar als Elektron-Sättigungsparameter zu erkennen.  $f < 1$  heißt Leckfaktor, da er die im HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}_{II}$ , also ohne Beteiligung der Kern-Elektron-Wechselwirkung ablaufenden Relaxationsmechanismen der Kernspins berücksichtigt. Bezeichnet man mit  $w^t = 1/T_1$  die Gesamtrelaxationsrate im Radikalmolekül und mit  $w^0 = 1/T_{1,0}$  die im entsprechenden diamagnetischen Molekül, so ist  $f = 1 - w^0/w^t = 1 - T_1/T_{1,0} \approx 1$  für  $T_1 \ll T_{1,0}$ .  $\xi$  ist der Kopplungsparameter.

Experimentell kann der Verstärkungsfaktor

$$V = (v_{\text{verst.}} - v_0) / v_0$$

bestimmt werden, wobei  $v_0$  das unverstärkte Kernsignal bedeutet. Ein Effekt der stimulierten Emission<sup>8</sup> kann bei der in dieser Arbeit benutzten impulsmodulierten NMR-Anregung außer Acht bleiben. Der Verstärkungsfaktor ist also identisch mit der aus (5) folgenden dynamischen Kernpolarisation:

$$V = P = (\langle I_z \rangle - I_0) / I_0 = \xi f s \gamma_S / \gamma_I. \quad (7)$$

Unter der Voraussetzung der BLOCHschen Gleichungen für die Elektronen und einer einfachen ESR-Linie ergibt der reziproke Verstärkungsfaktor über der reziproken Mikrowellenleistung aufgetragen einen geraden Verlauf, der durch Extrapolation auf unendliche Leistung bei bekanntem Leckfaktor  $f$  zu einer experimentellen Bestimmung des Kopplungsparameters  $\xi$  führt. Seine theoretische Berechnung für die intramolekulare Wechselwirkung soll jetzt schrittweise durch Erstellung der Gl. (4) durchgeführt werden.

<sup>5</sup> K. H. HAUSSER u. D. STEHLIK, Advan. Magn. Res., Acad. Press 1967, Bd. 3.

<sup>6</sup> A. ABRAGAM, Principles of the Nuclear Magnetism, Chap. VIII, Clarendon Press, Oxford 1961.

<sup>7</sup> I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

<sup>8</sup> W. BUCHNER u. K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. **21 a**, 2121 [1966].

## 2. DNP bei skalarer Kopplung mit Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinrelaxation

Die Berechnung von  $\xi$  in diesem Fall („scalar relaxation of the second kind“) wurde von ABRA-GAM<sup>6</sup> nur angedeutet; sie sei daher ausführlicher angegeben. Der HAMILTON-Operator (1) lautet:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{SS}(t) \\ &= \mathcal{H}_0 + \hbar \left\{ A I_z S_z + \frac{A}{2} (I_+ S_- + I_- S_+) \right. \\ &\quad \left. + \gamma_S (\mathbf{H}_S(t) \cdot \mathbf{S}) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Zeitabhängig ist nur der für die Elektronenspinrelaxation maßgebende Teil des HAMILTON-Operators, der durch ein zeitabhängiges Wechselfeld  $\mathbf{H}_S(t)$ , das jeder Elektronenspin sieht, charakterisiert werden kann. Wegen  $I = S = 1/2$  besitzt der HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}_0$  die vier Eigenzustände  $|1\rangle = |++\rangle$ ,  $|2\rangle = |+-\rangle$ ,  $|3\rangle = |-+\rangle$ ,  $|4\rangle = |--\rangle$ , wobei das erste Vorzeichen der magnetischen Quantenzahl des Elektronenspins zugeordnet sei. Durch die zeitunabhängige skalare Kopplung erfahren diese Zustände jedoch eine Beimischung. Störungstheorie 1. Ordnung ergibt die neuen Zustände:

$$\begin{aligned} |1\rangle &\rightarrow |++\rangle, \\ |2\rangle &\rightarrow q|+-\rangle + p|--\rangle, \\ |3\rangle &\rightarrow q|-+\rangle - p|+-\rangle, \\ |4\rangle &\rightarrow |--\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Die dimensionslosen Beimischungskoeffizienten lauten

$$p = A/2(\omega_S - \omega_I) \quad \text{und} \quad q = \sqrt{1 - p^2} \approx 1.$$

Die elektronischen Relaxationsübergänge, die zwischen den  $\mathcal{H}_0$ -Zuständen  $|1\rangle \rightleftharpoons |3\rangle$  und  $|2\rangle \rightleftharpoons |4\rangle$  stattfinden, induzieren wegen der Mischung der reinen Zustände auch Übergänge  $|++\rangle \rightleftharpoons |+-\rangle$  und  $|+-\rangle \rightleftharpoons |--\rangle$ , bei denen nur der  $I$ -Spin bei unverändertem  $S$ -Spin umgeklappt und deren Übergangswahrscheinlichkeit von der Ordnung  $p^2$  ist. Berücksichtigen wir die elektronische Relaxation durch einen zeitabhängigen Elektronenspin, so müssen diese zusätzlichen Übergänge hinzugefügt werden. Der HAMILTON-Operator (10) lautet dann:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \hbar \left\{ A I_z S_z(t) + \frac{A}{2} (I_+ S_-(t) - I_- S_+(t)) \right. \\ &\quad \left. + p'(I_+ S_z(t) - I_- S_z(t)) \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

$p'$  muß hier in Einheiten der Kreisfrequenz eingesetzt werden. Da die zusätzlichen Übergänge für jeden der beiden  $S_z$ -Werte auftreten, folgt für deren Zusammenhang mit dem Beimischungskoeffizienten  $p$

$$p'^2 = 2 p^2 (\omega_I - \omega_S)^2 = A^2/2. \quad (11)$$

Die Zeitabhängigkeit kann jetzt in den Elektronenspinoperator übertragen werden. Der zweite wesentliche Schritt besteht in einem Modell für diese Zeitabhängigkeit. Setzt man, wie schon bei der Sättigung der Elektronenresonanz, die Gültigkeit der BLOCHschen Gleichungen mit den elektronischen Relaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  voraus, so folgt für den Elektronenspinoperator im rotierenden Koordinatensystem:

$$\begin{aligned} S_z(t) &= S_z(t_0) e^{-(t-t_0)/\tau_1}, \\ S_{\pm}(t) &= S_{\pm}(t_0) e^{-(t-t_0)/\tau_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Die Zerlegung des zeitabhängigen HAMILTON-Operators (10) nach (3) erfolgt mit:

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= \{ (A/p') I_z + I_+ + I_- \} I_+ S_-(t_0), \\ A^{(1)} &= S_z(t_0), \\ F^{(0)}(t) &= p' e^{-(t-t_0)/\tau_1}, \\ F^{(1)}(t) &= (A/2) e^{-(t-t_0)/\tau_2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Die einfache Zeitabhängigkeit (12) hat eine exponentielle Korrelationsfunktion zur Folge, was zu der bekannten Spektraldichtefunktion

$$J_{si}(\omega) = \tau_i / (1 + \omega^2 \tau_i^2), \quad i = 1, 2, \quad (14)$$

führt. Die Auswertung ergibt dann als Bewegungsgleichung für den Erwartungswert der Kernmagnetisierung in  $z$ -Richtung

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -Q(\langle I_z \rangle - I_0) - \sigma(\langle S_z \rangle - S_0)$$

mit

$$\begin{aligned} Q &= (A^2/2) \{ J_s(\omega_I - \omega_S) + J_s(\omega_I) \}, \\ \sigma &= - (A^2/2) J_s(\omega_I - \omega_S). \end{aligned} \quad (15)$$

Der in (6) definierte Kopplungsparameter  $\xi$  lautet dann:

$$\xi = - \frac{J_{s2}(\omega_I - \omega_S)}{J_{s2}(\omega_I - \omega_S) + J_{s1}(\omega_I)}. \quad (16)$$

Für weißes Rauschspektrum ( $\omega \tau_i \ll 1$ ) ergibt sich  $\xi = -1/2$ , im Unterschied zu  $\xi = -1$  für skalare Kopplung mit Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinaustausch (vgl. <sup>6</sup>), bei der außerdem  $\xi$  frequenzunabhängig ist.

### 3. Skalare Kopplung mit Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinaustausch und -relaxation

Für den Elektronenspinaustausch sei das oben erwähnte Modell<sup>6</sup> verwendet. Die mittlere Aufenthaltsdauer eines Elektronenspins an einem Molekül  $\tau_e$  ist die zugehörige Korrelationszeit. Diese zusätzliche Zeitabhängigkeit von  $\mathcal{H}_{IS}$  in (8) kann eine Ausmitteilung der Beimischung zu den reinen  $\mathcal{H}_0$ -Zuständen bewirken. Der Beimischungskoeffizient  $p$  muß dann reduziert werden; dies gewährleistet die folgende Ersetzung

$$p^2 \rightarrow \beta p^2. \quad (17)$$

Der Parameter  $0 \leq \beta \leq 1$  hängt vom Verhältnis der Austauschkorrelationszeit zu den elektronischen Relaxationszeiten ab; ohne Rechnung lassen sich nur die Grenzwerte angeben:

$$\beta = \begin{cases} 1 & \text{falls } \tau_e \gg \tau_1, \tau_2, \\ 0 & \text{falls } \tau_e \ll \tau_1, \tau_2. \end{cases} \quad (18)$$

Der neue HAMILTON-Operator lautet:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_0 + \hbar A f(t) \{I_z S_z(t) \\ & + (1/2) (I_+ S_-(t) + I_- S_+(t))\} \\ & + \sqrt{\beta} p' \hbar \{I_+ S_z(t) + I_- S_z(t)\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Die formale Ausrechnung ergibt wieder die Spektraldichtefunktion (14) mit den neuen Korrelationszeiten

$$\tau_{si} = \left[ \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i} \right]^{-1} \quad \text{mit } i = 1, 2. \quad (20)$$

Die Bewegungsgleichung für  $\langle I_z \rangle$  ergibt:

$$\begin{aligned} \varrho &= (A^2/2) \{J_{s_2}(\omega_I - \omega_S) + \beta J_{s_1}(\omega_I)\}, \\ \sigma &= -(A^2/2) J_{s_2}(\omega_I - \omega_S) \end{aligned} \quad (21)$$

und für den Kopplungsparameter nach (6)

$$\xi = - \frac{J_{s_2}(\omega_I - \omega_S)}{J_{s_2}(\omega_I - \omega_S) + \beta J_{s_1}(\omega_I)}. \quad (22)$$

### 4. Gemischte skalare und dipolare Kopplung

Die Berechnung des dipolaren Anteils bringt keine Schwierigkeiten, wenn man einfache Modelle für die Beweglichkeiten annimmt. Für die Rotation des Gesamtmoleküls wird isotrope Bewegung vorausgesetzt. Für die Bewegung einzelner Molekülgruppen, bei der es sich meist um gehinderte Rotationen (z. B.  $\text{CH}_3$ -Gruppen handelt), sei folgendes einfache Modell angenommen. Durch die Bewegung können die Protonenspins von einer Gleichgewichtslage zur anderen tunneln und werden abwechselnd in einen nächsten Abstand zum freien Elektron ge-

bracht, das zunächst lokalisiert angenommen sei. Dann läßt sich diese Zeitabhängigkeit so beschreiben, daß sich stets ein Proton im nächsten Abstand befindet und nach einer gewissen Zeit, die durch die Korrelationszeit  $\tau_c'$  dieser Bewegung bestimmt ist, mit einem Proton in nächst größerem Abstand einen Austausch macht. Bei genügend großem Unterschied zwischen den beiden Abständen ist nur die dipolare Kern-Elektron-Wechselwirkung des Protons im nächsten Abstand zu berücksichtigen. Mit diesen Voraussetzungen erhält man wieder einfache Spektraldichtefunktionen der Gestalt

$$J_{di}(\omega) = \tau_{di} / (1 + \omega^2 \tau_{di}) \quad (23)$$

mit

$$\tau_{di} = \left[ \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_c'} + \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i} \right]^{-1}, \quad i = 1, 2. \quad (24)$$

Die Relaxationsraten errechnen sich zu den bekannten Ausdrücken<sup>6, 7</sup>:

$$\begin{aligned} \varrho = & \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} \{J_{d_1}(\omega_I - \omega_S) \\ & + 3 J_{d_1}(\omega_I) + 6 J_{d_2}(\omega_I + \omega_S)\}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\sigma = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} \{-J_{d_2}(\omega_I - \omega_S) + 6 J_{d_2}(\omega_I + \omega_S)\}.$$

$r$  ist hier der kleinste Abstand zwischen dem Elektronenspin  $S$  und den Protonenspins  $I$ , die sich in einem Potentialminimum und damit einer Gleichgewichtslage der gehinderten Molekülgruppenrotation befinden.

Diese Formeln gelten nur unter der Voraussetzung eines lokalisierten Elektronenspins, was bei der Betrachtung von intermolekularen Kern-Elektron-Wechselwirkungen meist angenommen wird. Im Radikalmolekül ist jedoch die Ausbreitung der Elektronenwellenfunktion auf das Gesamtmolekül zu berücksichtigen, wobei jeder Kernort seine charakteristische Elektronenspindichte besitzt. Da der Protonenspin lokalisiert ist, erhält man die korrekte Wechselwirkung durch Integration über alle Molekülorte mit hoher Elektronenspindichte, wobei i. a. eine Einschränkung der Integration auf die Umgebung von  $k$  Kernen möglich ist. Ohne Zeitabhängigkeiten lautet dann die dipolare Wechselwirkung

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_{IS})_{\text{dip}} = & \sum_{i \leq j} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \sum_k \iiint \frac{1}{r_{ij}^3} \{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j) \\ & - 3 \frac{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\} \varrho_k(\mathbf{r}_k - \mathbf{r})_j d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (26)$$

$(\mathbf{r}_k - \mathbf{r})_j$  ist der Ortsvektor in der Umgebung des  $k$ -ten Kernes im Radikalmolekül, das den Elektronenspin  $\mathbf{S}_j$  trägt.  $\varrho_k$  ist der Betrag der Elektronenspin-

dichte an diesem Ort. Für den Abstand zwischen  $I_i$  und  $S_j$  gilt  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_k - \mathbf{r})_j$ . Zu summieren ist über alle Kerne  $k$ , die eine nicht vernachlässigbare Elektronenspindichte in ihrer Umgebung besitzen. In den meisten Fällen werden jedoch folgende Vereinfachungen möglich sein. Für die meisten Kerne  $k$  ist  $r_{ij}$  groß, so daß die dipolare Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Die Summe über  $k$  läßt sich auf ein oder zwei Glieder reduzieren. Außerdem soll die Elektronenspindichte am Ort des Kernes  $k$  lokalisiert sein und die dadurch definierte effektive Elektronenspindichte in 1. Näherung gleich der aus anderen

Messungen (z. B. ESR-Kopplungskonstanten) gewonnenen sein, d. h.

$$Q_k(\mathbf{r}_k - \mathbf{r})_j \rightarrow Q_{\text{eff}}(\mathbf{r}_k) \approx Q_k. \quad (27)$$

Ist z. B. nur die Elektronenspindichte am Kern  $K$  zu berücksichtigen, so bleiben die Ergebnisse (25) gültig, falls man die Ersetzung  $\gamma_S \rightarrow \gamma_S Q_K$  vornimmt.

Nach diesen Vorbereitungen ergibt sich der Kopplungsparameter bei gemischter Kopplung aus:

$$\xi = \frac{\sigma_{\text{dip}} + \sigma_{\text{skal}}}{Q_{\text{dip}} + Q_{\text{skal}}}. \quad (28)$$

Mit (25) und (21) erhält man

$$\xi = \frac{6 J_{d2}(\omega_I + \omega_S) - J_{d2}(\omega_I - \omega_S) - M 5 J_{s2}(\omega_I - \omega_S)}{6 J_{d2}(\omega_I + \omega_S) + J_{d2}(\omega_I - \omega_S) + 3 J_{d1}(\omega_I) + M 5 \{J_{s2}(\omega_I - \omega_S) + \beta J_{s1}(\omega_I)\}}. \quad (29)$$

$J_{di}(\omega)$  und  $J_{si}(\omega)$  sind in (23) und (14) definiert.

Für den Mischungskoeffizienten  $M$ , der das Mischungsverhältnis skalarer und dipolarer Wechselwirkung angibt, folgt:

$$M = \frac{A^2}{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \sum (Q_k^2 / r_k^6)} = \frac{64 \pi^2 |\psi(0)|^2}{9 \sum (Q_k^2 / r_k^6)}, \quad (30)$$

wobei die Kopplungskonstante  $A = (8 \pi / 3) \gamma_I \gamma_S \hbar \cdot |\psi(0)|^2$  auch durch die Dichte des ungepaarten

Elektrons  $|\psi(0)|^2$  am Ort des Protons gegeben ist. Da die definierte Größe  $M$  aus einem Quotienten besteht, dessen Nenner Null werden kann, ist es zweckmäßiger, die beiden Koeffizienten für dipolare und skalare Wechselwirkung

$$M_d = \frac{1}{1+M} \text{ und } M_s = \frac{M}{1+M} \text{ mit } M_d + M_s = 1 \quad (31)$$

einzuführen.

Damit lautet der Kopplungsparameter

$$\xi = \frac{M_d \{6 J_{d2}(\omega_I + \omega_S) - J_{d2}(\omega_I - \omega_S)\} - 5 M_s J_{s2}(\omega_I - \omega_S)}{M_d \{6 J_{d2}(\omega_I + \omega_S) + J_{d2}(\omega_I - \omega_S) + 3 J_{d1}(\omega_I)\} + 5 M_s \{J_{s2}(\omega_I - \omega_S) + \beta J_{s1}(\omega_I)\}}. \quad (32)$$

Formal zu Gl. (29) bzw. (32) analoge Ausdrücke wurden bereits für die intermolekulare Wechselwirkung von HUBBARD<sup>4</sup> und MÜLLER-WARMUTH<sup>3b</sup> angegeben. Neu sind hier die durch die andersgeartete Wechselwirkung bedingten Zeitabhängigkeiten, vor allem die Berücksichtigung der Elektronenspinrelaxation, die zu einem zusätzlichen Term führte.

Die Vielzahl der in  $\xi$  eingehenden Parameter läßt einen Vergleich mit dem Experiment fragwürdig erscheinen. Die experimentell aufwendige Bestimmung der Frequenzabhängigkeit von  $\xi$  liefert zwar die

meiste Information, ist jedoch allein nicht ausreichend. Da jedoch unter geeigneten Umständen alle auftretenden Parameter durch unabhängige Meßmethoden bestimmt werden können, bietet sich eine gute Möglichkeit, durch Messung der DNP eine Prüfung der theoretischen Beschreibung vorzunehmen.

Zum Vergleich mit dem Experiment sind folgende Vereinfachungen nützlich. Für Elektronen und Protonen gilt  $\omega_S \gg \omega_I$ , und in Flüssigkeiten kann meist  $\tau_1 = \tau_2$  gesetzt werden. Führt man noch die reduzierten Spektraldichtefunktionen  $j(\omega) = J(\omega)/J(0)$  ein,

so lautet (32)

$$\xi = \frac{M_d j_d(\omega_S) - M_s(\tau_s/\tau_d) j_s(\omega_S)}{M_d \{\frac{7}{5} j_d(\omega_S) + \frac{3}{5} j_d(\omega_I)\} + M_s(\tau_s/\tau_d) \{j_s(\omega_S) + \beta j_s(\omega_I)\}}. \quad (33)$$

Tab. 2 zeigt das Verhalten von  $\xi$  für die reinen Wechselwirkungsfälle.

Bei gemischter Kopplung folgt für weißes Rauschspektrum ( $\omega \tau \ll 1$ ):

$$\xi = \frac{M_d - M_s \tau_s/\tau_d}{2 M_d + M_s(1 + \beta) \tau_s/\tau_d}.$$

Eine numerische Auswertung von  $\xi$  bei  $M_s = 0$  bzw.  $M_d = 0$  für verschiedene Parameterwerte  $\beta$  gibt

Bereich	Wechsel- wirkung	skalar		dipolar
		$M_d=0$ $\beta=0$	$M_s=1$ $\beta=1$	$M_d=1$ $M_s=0$
$\omega_S \tau \ll 1$		$\xi = -1$	$\xi = -\frac{1}{2}$	$\xi = +\frac{1}{2}$
$\omega_S \tau \approx 1$		$\xi = -1$	$-\frac{1}{2} < \xi < 0$	$0 < \xi < +\frac{1}{2}$
$\omega_S \tau \gg 1$		$\xi = -1$	$ \xi  \ll 1$	$\xi \ll 1$

Tab. 2.

Abb. 1. Sie läßt erkennen, daß selbst bei sehr kleinen Parametern  $\beta$  im Bereich hoher Frequenzen ein we-

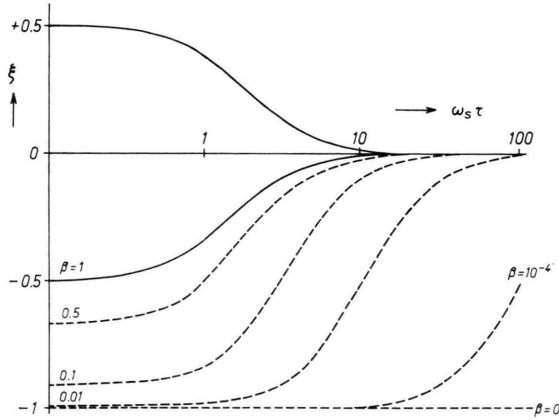


Abb. 1. Kopplungsparameter  $\xi$  als Funktion von  $\omega_S \tau$ ; oberer Teil: rein dipolare Wechselwirkung ( $M_s=0$ ), unterer Teil: rein skalare Wechselwirkung ( $M_d=0$ ) mit verschiedenen Werten für den Parameter  $\beta$ .

sentlicher Beitrag zu  $\xi$  durch den zusätzlichen Relaxationsübergang auftritt, der um so stärker bemerkbar ist, je höher der Anteil der skalaren Kopplung an der Gesamtwechselwirkung ist.

## B) Kernrelaxationszeiten

Das mit der Erstellung der Gl. (4) gelöste Relaxationsproblem der Protonen in einem Kern-Elektron-Zweispinsystem stellt sich bei ESR-Sättigung neu. Sie führt zu der stationären Lösung (5), für die jetzt die Relaxationszeiten zu berechnen sind. Da die Relaxationsrate der Elektronen in jedem Fall sehr groß gegen die der Protonen ist, ist der Spinoperator in (3) nur durch den Protonenspin  $I$  gegeben, während der Elektronenspinoperator  $S$  wegen seiner schnellen Fluktuation zu den Gitterparametern gerechnet werden kann. Die Durchführung des bei ABRAGAM<sup>6</sup> zusammengefaßten Formalismus führt zu den neuen Relaxationsgleichungen

$$d\langle I_z \rangle / dt = -(1/T_1) (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0),$$

$$d\langle I_x \rangle / dt = -(1/T_2) \langle I_x \rangle.$$

$\langle I_z \rangle_0$  gibt jetzt den durch (5) beschriebenen stationären Gleichgewichtszustand bei kontinuierlicher ESR-Sättigung an. Die Relaxationsraten ergeben sich (bei lokalisiertem S-Spin) zu:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} \{ J_{d_2}(\omega_I - \omega_S) + 3 J_{d_1}(\omega_I) + 6 J_{d_2}(\omega_I + \omega_S) \} + \frac{A^2}{2} J_{s_2}(\omega_I - \omega_S), \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20 r^6} \{ 4 J_{d_1}(0) + J_{d_2}(\omega_I - \omega_S) + 6 J_{d_2}(\omega_S) + 3 J_{d_2}(\omega_I) + 6 J_{d_1}(\omega_I + \omega_S) \} \\ &\quad + \frac{A^2}{4} \{ J_{s_2}(0) + J_{s_1}(\omega_I - \omega_S) \}. \end{aligned} \quad (34)$$

Die auftretenden Spektraldichtefunktionen  $J_{d_i}(\omega)$  bzw.  $J_{s_i}(\omega)$  und die zugehörigen Korrelationszeiten sind durch (23) mit (24) bzw. (14) mit (20) definiert.

Eine Diskussion dieser Ergebnisse (34) soll für zwei spezielle Fälle durchgeführt werden.

### 1. Vernachlässigbare Beweglichkeit

Das besagt:  $\left[ \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_c'} \right]^{-1} = \tau_B \ll \tau_s$ .

Die Relaxationsraten lauten bei Berücksichtigung von  $\omega_S \gg \omega_I$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \left\{ \frac{7 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} + \frac{A^2}{2} \right\} \frac{\tau_{s_2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{s_2}^2} + \frac{3 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} \frac{\tau_{s_1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{s_1}^2}, \\ \frac{1}{T_2} &= \left\{ \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{5 r^6} + \frac{A^2}{4} \right\} \tau_{s_1} + \left\{ \frac{13 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20 r^6} + \frac{A^2}{4} \right\} \frac{\tau_{s_2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{s_2}^2} + \frac{20 r^6}{3 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2} \frac{\tau_{s_1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{s_1}^2}. \end{aligned} \quad (35)$$

Für  $\tau_1 = \tau_2$  kann der Index bei den Korrelationszeiten wegleiben, und man erhält für die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Korrelationszeit  $\tau_s$

(Abb. 2) dasselbe Verhalten wie bei rein dipolarer Kopplung in Abhängigkeit von z. B. einer Bewegungskorrelationszeit.

## 2. Schnelle Beweglichkeit

$\tau_B \ll \tau_s$  ( $\tau_e, \tau_1, \tau_2$ ). Für die Korrelationszeit der dipolaren Wechselwirkung gilt  $\tau_d = \tau_B$ . Mit  $\omega_I \ll \omega_S$  folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10 r^6} \left\{ \frac{7 \tau_B}{1 + \omega_S^2 \tau_B^2} + \frac{3 \tau_B}{1 + \omega_I^2 \tau_B^2} \right\} + \frac{A^2}{2} \frac{1 + \omega_S^2 \tau_{S2}^2}{\tau_{S2}}, \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20 r^6} \left\{ 4 \tau_B + \frac{13 \tau_B}{1 + \omega_S^2 \tau_B^2} + \frac{3 \tau_B}{1 + \omega_I^2 \tau_B^2} \right\} + \frac{A^2}{4} \left\{ \tau_{S1} + \frac{\tau_{S2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{S2}^2} \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

Wenn die beiden Korrelationszeiten unabhängig voneinander zu variieren sind, so erhält man

- in Abhängigkeit von  $\tau_B$  den zu Abb. 2 analogen Verlauf für rein dipolare Wechselwirkung, jetzt in Abhängigkeit von der Korrelationszeit der Bewegung,
- in Abhängigkeit von  $\tau_s$  bei  $\tau_1 = \tau_2$  dagegen den Verlauf analog der rein skalaren Kopplung, der in Abb. 3 angedeutet ist. Die Steigung der geraden Kurventeile ist um so flacher, je größer der dipolare Beitrag zur Gesamtelaxation ist.

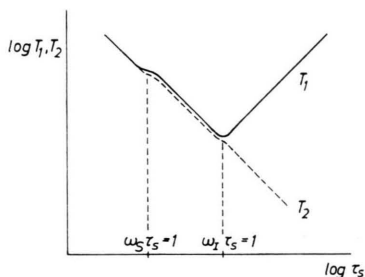


Abb. 2.  $T_1$  und  $T_2$  nach Gl. (35) in Abhängigkeit von  $\tau_s$  mit  $\tau_1 = \tau_2$  bei vernachlässigbarer Bewegungskorrelationszeit. Funktionell gleiches Verhalten wie bei rein dipolarer Wechselwirkung.

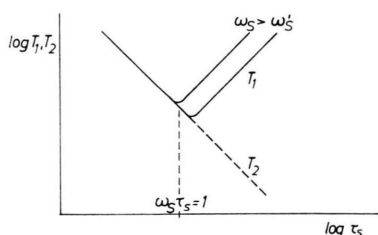


Abb. 3.  $T_1$  und  $T_2$  nach Gl. (36) in Abhängigkeit von  $\tau_s$  mit  $\tau_1 = \tau_2$  und konstantem  $\tau_B$ . Funktionell gleiches Verhalten wie bei rein skalarer Wechselwirkung.

Der auffallendste Unterschied besteht im Auftreten des  $T_1$ -Minimums: bei dipolarer Kopplung (Abb. 2) für  $\omega_I \tau = 1$ , bei skalarer Kopplung dagegen bei  $\omega_S \tau = 1$ .

Die Gln. (36) stellen die Grundlage dar für die Deutung der in <sup>9</sup> referierten Relaxationsmessungen an Radikalprotonen in Flüssigkeiten.

## III. Experimentelles

### Kernresonanzapparatur und Trennung verschiedener Protonen

Die Experimente wurden in einem Magnetfeld von etwa 12,5 kG durchgeführt, da ein Kernresonanz-Impulsspektrometer im Frequenzgebiet um 53 MHz entsprechend einer ESR-Frequenz im Q-Band (35 GHz) zur Verfügung stand. Das Impulsverfahren ist für die Radikalprotonen das geeignetste Verfahren, während bisher für die Untersuchungen an Kernen in Lösungsmittelmolekülen der Nachweis der Kernresonanz mit dem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt wurde, vor allem da diese eine teilweise Hochauflösung ermöglicht. Zudem ist bei den hierbei auftretenden Relaxationszeiten von der Größenordnung 1 sec der Impulsbetrieb sehr mühsam. Bei den Relaxationszeiten der Radikalprotonen im msec-Bereich und darunter treten jedoch im üblichen Kernresonanzspektrum so breite Linien auf, daß sie nicht mehr auflösbar oder sogar unmeßbar sind. Hier ist die Impulstechnik die alternative Möglichkeit, die u. U. über die Relaxationszeiten oder die paramagnetische Verschiebung eine Trennung verschiedener Kerngruppen erlaubt. Außerdem bietet die Impulstechnik zusätzliche Vorteile für das DNP-Experiment.

a) Mit dem DNP-Verstärkungsfaktor lassen sich in einem Arbeitsgang die Protonenrelaxationszeiten bestimmen, die für die Berechnung des Leckfaktors erforderlich sind. Außerdem sind Veränderungen der Relaxationszeiten eine empfindliche Anzeige für unerwünschte Änderungen des Probenzustandes, vor allem der Temperatur.

b) Der bei breiten NMR-Linien ohnehin geringe Effekt des variablen  $H_1$ -Feldes auf den Verstärkungsfaktor <sup>8</sup> tritt bei der NMR-Anregung durch kurze Impulse nicht auf.

c) Die große Bandbreite von einigen MHz bei Impulsspektrometern hat eine Erleichterung der experimentellen Technik zur Folge, da die Magnetfeldeinstellung für die Erfüllung der Doppelresonanzbedingung weniger kritisch ist.

Das verwendete Impulsspektrometer erlaubte 90°-Impulse von 2–3  $\mu$ sec Dauer. Die Grenze der meßbaren transversalen Relaxationszeit von  $T_2 \gtrsim 10^{-5}$  sec war jedoch mehr durch die Totzeit und die Zeitkonstante des Empfängers bestimmt.

<sup>9</sup> D. STEHLIK, H. BRUNNER u. K. H. HAUSSE, Journal of Molecular Structure 1967, XIV. Colloque Ampère, Ljubljana 1966.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß das Impulsverfahren in manchen Fällen eine Trennung nicht äquivalenter Protonen erlaubt, auch wenn im kontinuierlichen NMR-Spektrum die Linien für eine Trennung zu breit sind oder sich überlappen. Als Beispiel seien zwei Protonensorten mit den LARMOR-Frequenzen  $\nu_a$  und  $\nu_b$  gewählt. Für das zeitliche Verhalten der beobachtbaren Transversalmagnetisierung hinter einem  $90^\circ$ -Impuls erhält man bei konstantem Magnetfeld  $H_0 = 2\pi\nu/\gamma_1$ :

$$M_{xy}(t) = M_{0,a} \exp\{2\pi i \nu_a - 1/T_{2a}\} t + M_{0,b} \exp\{2\pi i (\nu_a + \Delta) - 1/T_{2b}\} t. \quad (37)$$

$M_{0,a}$  und  $M_{0,b}$  sind die Anfangswerte hinter dem  $90^\circ$ -Impuls.  $T_{2,a}$  und  $T_{2,b}$  sind die transversalen Relaxationszeiten,  $\Delta = |\nu_a - \nu_b| = |\Delta_a - \Delta_b|$  ist die Differenz der beiden LARMOR-Frequenzen. Im Unterschied zur üblichen chemischen Verschiebung in diamagnetischen Molekülen wird hier die Frequenzverschiebung der Protonen im paramagnetischen Molekülzustand gegenüber der im diamagnetischen Molekülzustand als paramagnetische Verschiebung  $\Delta_a$  bzw.  $\Delta_b$  bezeichnet<sup>10</sup>.  $M_{0,a}$  und  $M_{0,b}$  sind durch die statischen Gleichgewichtsmagnetisierungen gegeben, falls  $\nu_a$  und  $\nu_b$  genügend nahe beieinanderliegen, damit die  $90^\circ$ -Impulsbedingung für alle drei Frequenzen gleichzeitig erfüllt ist.

Im Experiment wird der Betrag von (37) beobachtet. Die hochfrequente Gleichrichtung entspricht dem Übergang in das mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  rotierende Koordinatensystem. Wenn die Transversalmagnetisierung noch durch die Inhomogenität des Magnetfeldes beeinflußt ist, die durch eine GAUSSsche Feldverteilungskurve mit Halbwertsbreite  $B[G]$  beschrieben sei, so ist (37) mit einem Faktor  $\exp\{-\frac{1}{2}(\gamma B t)^2\}$  zu multiplizieren. Für den Betrag im rotierenden Koordinatensystem folgt dann:

$$|M'_{xy}(t)| = \sqrt{M_a^2(t) + 2M_a(t)M_b(t)\cos 2\pi\Delta t + M_b^2(t)} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}(\gamma B t)^2\right\} \quad (38)$$

$$\text{mit} \quad M_a(t) = M_{0,a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,a}}\right)$$

$$\text{und} \quad M_b(t) = M_{0,b} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,b}}\right).$$

Für einfache Winkelwerte läßt sich (38) unmittelbar angeben ( $\gamma B t \ll 1$ ):

$$|M'_{xy}(t)| = \begin{cases} M_a(t) + M_b(t) & \text{für } 2\pi\Delta t = 0, 2\pi, \dots \\ M_a(t) - M_b(t) & \text{für } 2\pi\Delta t = \pi, 3\pi, \dots \end{cases}$$

Die Grenzen der Trennung von nichtäquivalenten Protonen im Impulsverfahren können damit genauer bestimmt werden.

1. Falls  $\Delta \cdot T_{2,a} \gtrsim 1$  und  $\Delta \cdot T_{2,b} \gtrsim 1$  ist, erfährt  $|M'_{xy}(t)|$  eine Amplitudenmodulation mit der Differenzfrequenz  $\Delta$  der beiden LARMOR-Frequenzen. In diesem Fall kann  $\Delta$  gemessen werden.

2. Falls  $\Delta \cdot T_{2,a} \ll 1$  oder  $\Delta \cdot T_{2,b} \ll 1$ , d. h. falls die Relaxation zu schnell ist, so daß keine Modulation auftreten kann, oder falls die paramagnetische Verschiebung  $\Delta$  zu klein ist, stellt (38) die Summe zweier Exponentialkurven dar. Eine Trennung der beiden Protonengruppen ist auch dann noch möglich, wenn  $T_{2,a}$  und  $T_{2,b}$  ausreichend verschieden sind, daß eine graphische Trennung erfolgen kann.

Die Fehler bei der Bestimmung von  $\Delta$ ,  $T_{2,a}$  und  $T_{2,b}$  hängen ab von der relativen Größe von  $M_{0,a}$  und  $M_{0,b}$ , vom Unterschied in den Relaxationszeiten, die die Modulationsamplitude beeinflussen und schließlich vom Signal-Rausch-Verhältnis. In geeigneten Fällen kann  $\Delta$  durch die hier durchführbare Zeitmessung sehr genau ( $\leq \pm 1\%$ ) bestimmt werden.

Zur Messung der Relaxationszeiten wurden die üblichen Impulsverfahren, für  $T_1$  die Nullmethode, für  $T_2$  die freie Induktion oder die HAHNSche Spinecho-Methode verwendet.

Die Mikrowellenanordnung ist an anderer Stelle beschrieben<sup>11</sup>. Als wesentliche Änderung gegenüber bisherigen Versuchen wurde als Mikrowellenschaltelement ein dielektrischer Hohlraumresonator verwendet, wie er von ROSENBAUM<sup>12</sup> beschrieben wurde.

Bei der Auswahl der Proben ist man aus Empfindlichkeitsgründen auf hochkonzentrierte Radikallösungen angewiesen. Als weitere Forderung muß die transversale Relaxationszeit im Meßbereich  $T_2 \gtrsim 10^{-5}$  sec liegen. Bei Zimmertemperatur und bei Vernachlässigung der dipolaren Kern-Elektron-Kopplung entspricht das einer skalaren Kopplungskonstanten von  $a \lesssim 3$  MHz. Kopplungskonstanten im Bereich  $3 \text{ MHz} \geq a \geq 0,1 \text{ MHz}$  entsprechen Protonenrelaxationszeiten  $10^{-5} \text{ sec} \leq T_2 \leq 10^{-2} \text{ sec}$ . In diesem Bereich ist die Impulstechnik der vorteilhafteste Kernresonanznachweis. Zu beachten bleibt noch, daß eine starke dipolare Kern-Elektron-Kopplung zu einer zusätzlichen Verkürzung der Relaxationszeiten führen kann.

Die Tertiärbutylprotonen der in Abb. 4 abgebildeten Radikale erfüllen die Bedingungen besonders gut.

1. Sie sind in hoher Konzentration löslich (DBNO ist sogar eine stabile Flüssigkeit bei Zimmertempera-

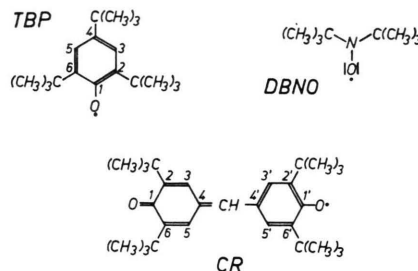


Abb. 4. TBP: 2,4,6-Tri-Tertiär-Butyl-Phenoxyl; CR: COPPIN-GERS Radikal oder Galvinoxyl; DBNO: Di-Tertiär-Butyl-Nitroxyl.

<sup>10</sup> a) T. H. BROWN, D. H. ANDERSON u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **33**, 720 [1960]. — b) K. H. HAUSSER, H. BRUNNER u. J. C. JOCHIMS, Mol. Phys. **10**, 253 [1966].

<sup>11</sup> W. BUCHNER, K. H. HAUSSER u. D. STEHLIK, Z. Angew. Phys., in Vorbereitung.

<sup>12</sup> F. J. ROSENBAUM, Rev. Sci. Instr. **35**, 1550 [1964].

tur) und besitzen viele äquivalente Protonen, so daß kein Empfindlichkeitsproblem besteht.

2. Die Kopplungskonstanten liegen im richtigen Bereich mit Relaxationszeiten von der Größenordnung 1 msec. Die Ringprotonen dagegen besitzen eine so starke Kopplung mit dem Elektron, daß  $T_2$  unter der Auflösungsgrenze des Impulsspektrometers liegt.

Die Herstellung von TBP und CR erfolgte durch Umsetzung der diamagnetischen Phenole mit  $K_3Fe(CN)_6$  in sauerstofffreier Atmosphäre. Hochkonzentrierte TBP-Proben ( $\sim 1$ -molar) blieben bei Zimmertemperatur leider nur einige Stunden nach der Herstellung unverändert erhalten. DBNO wurde nach HOFFMANN<sup>13</sup> hergestellt. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Benzol ( $C_6D_6$ ) verwendet.

#### IV. Ergebnisse

##### A) Ergebnisse bei Tri-Tertiär-Butyl-Phenoxy (TBP)

Das kontinuierliche Kernresonanzspektrum von TBP in perdeutiertem Benzol<sup>10b</sup> zeigte nur für die Tertiärbutylprotonen in Orthostellung eine Linie, während die in Parastellung wegen der zu großen Linienbreite nicht beobachtet werden konnte. Dieses Beispiel demonstriert die genannten Vorteile der Impulstechnik bei kurzen Relaxationszeiten. In Abb. 5 ist die freie Induktion hinter einem  $90^\circ$ -Impuls

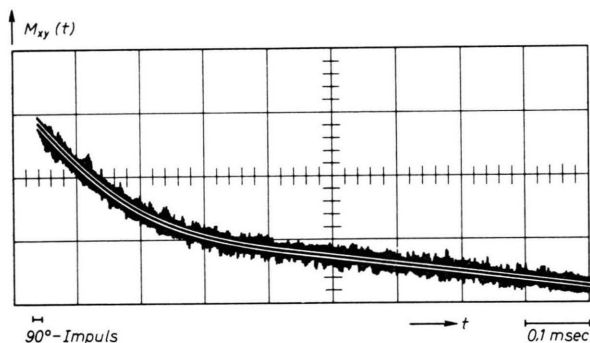


Abb. 5. Zerfall der Transversalmagnetisierung hinter einem  $90^\circ$ -Impuls für die Protonen einer 1,0 mol/l-Lösung von TBP in Hexadeuteroenzol. Die ausgezogene Kurve ist mit Gl. (38) berechnet.

wiedergegeben. Man erkennt deutlich zwei unterschiedliche Zeitkonstanten im Zerfall der Transversalmagnetisierung. Aus ESR-Messungen ist das Verhältnis der Kopplungskonstanten  $a_p/a_0 = 5$  bekannt. Außerdem läßt sich aus Abb. 5 ersehen, daß

die Anfangsamplitude des schnell zerfallenden Signales halb so groß ist wie die des langsam relaxierenden Signales. Daher ist die kürzere Zeitkonstante den Protonen in Parastellung zuzuordnen. Eine quantitative Auswertung mit Gl. (38) und einer gemessenen Halbwertsbreite  $\gamma B = 0,54$  kHz für die Magnetfeldinhomogenität ergibt die ausgezogene Kurve in Abb. 5, die mit dem beobachteten Zerfall gut übereinstimmt. Damit sind die freien Parameter festgelegt: die beiden transversalen Relaxationszeiten  $T_{2,p} = 0,125$  msec,  $T_{2,0} = 0,57$  msec und die oben definierte Größe  $\Delta = |\nu_p - \nu_0| = 1,35$  kHz.  $\Delta$  stellt die Differenz der beiden paramagnetischen Verschiebungen dar. Die Umrechnung bei einer Kernresonanzfrequenz von 53 MHz in die üblichen p.p.m.-Einheiten ergibt:

$$\Delta = \delta_p(295^\circ K)_{\text{para}} - \delta_p(295^\circ K)_{\text{ortho}} = 25,5 \text{ p.p.m.}$$

Aus dem NMR-Spektrum<sup>10b</sup> erhält man:

$$\delta_p(295^\circ K)_{\text{ortho}} = +5,3 \text{ p.p.m.}$$

in Übereinstimmung mit der aus ESR-Messungen (s. Anm. 14, 10b) erhaltenen Kopplungskonstanten. Aus der ebenfalls bekannten Kopplungskonstanten  $a_p = 5 a_0$  für die Protonen in Parastellung, die das gleiche Vorzeichen haben sollte, folgt:

$$\Delta = 4 \times 5,3 \text{ p.p.m.} = 21,2 \text{ p.p.m.}$$

Die Differenz von etwa 20% liegt weit über den Fehlergrenzen. Sie konnte bisher nicht befriedigend erklärt werden.

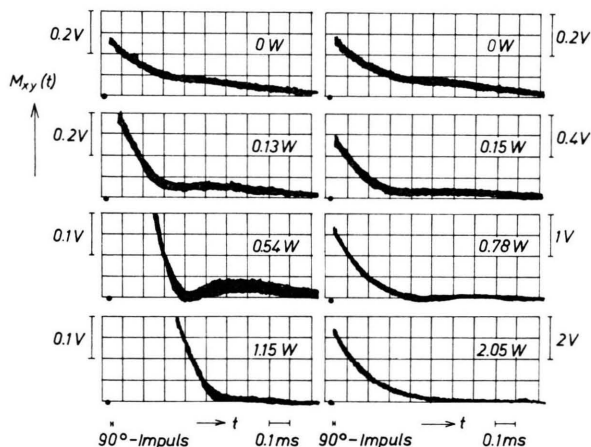


Abb. 6. Wie in Abb. 5, aber für verschiedene Mikrowellenleistungen. Die beiden oberen Bilder sind identisch mit Abb. 5.

<sup>13</sup> A. K. HOFFMANN, A. M. FELDMAN, E. GELBUM u. W. G. HODGSON, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 639 [1964].

<sup>14</sup> N. M. ATHERTON, E. J. LAND u. G. PORTER, Trans. Faraday Soc. **59**, 818 [1962].

Ein anschauliches Bild von den unterschiedlichen Wechselwirkungsverhältnissen der beiden Protonengruppen erhält man durch die Beobachtung der DNP. Abb. 6 zeigt den Magnetisierungsverlauf hinter einem  $90^\circ$ -Impuls bei verschiedenen Mikrowellenleistungen, d. h. unterschiedlicher ESR-Sättigung. Die beiden oberen Bilder sind identisch mit Abb. 5. Die rechte Bildserie zeigt ein zunehmend größeres Signal-Rausch-Verhältnis und eine positive Signalverstärkung, die nach der linken Bildserie nur den schnell relaxierenden Anteil der Protonen in Parastellung betrifft. Die Protonen in Orthostellung dagegen verhalten sich vollständig anders. Mit zunehmender Mikrowellenleistung verkleinert sich ihr Signalanteil, d. h., sie werden schwach negativ verstärkt.

Zur Bestimmung des DNP-Kopplungsparameters  $\xi$  muß auf unendliche Mikrowellenleistung, d. h.  $s=1$ , extrapoliert werden. Nach Abb. 7 ergibt sich für die p-Protonen  $V_\infty = P_\infty = +75$ . Wegen der kleinen Verstärkung ist eine befriedigende Extrapolation für die Protonen in Orthostellung nicht möglich. Sicher ist jedoch das Vorzeichen der Verstärkung negativ, d. h.  $\xi$  positiv.

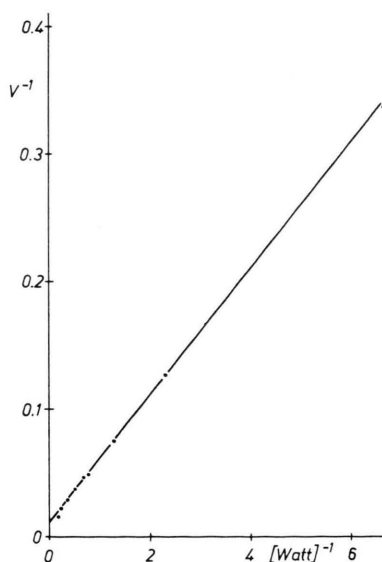


Abb. 7. Reziproker Verstärkungsfaktor  $V=P$  als Funktion der reziproken Mikrowellenleistung für die p-Protonen einer 1,0 mol/l-Lösung von TBP in  $C_6D_6$ .

Weiter ist der Leckfaktor zu bestimmen. Dazu wurden bei gleichen Lösungsverhältnissen die Relaxationszeiten im diamagnetischen Phenolmolekül gemessen. Für alle Tertiär-Butyl-Protonen, die hier

nicht unterscheidbar sind, ergibt sich  $T_2 \approx T_1 = 1,1$  sec. Da im Radikalzustand die  $T_1$ -Relaxationszeiten um zwei bis drei Zehnerpotenzen kürzer sind, ist der Leckfaktor in sehr guter Näherung  $f=1$ . Für die p-Protonen von TBP folgt nach (7) also  $\xi = -0,114$ .

Als weitere Information gewinnt man aus der linken Bildserie von Abb. 6 noch die Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von der Mikrowellenleistung. Als Folge der starken Verstärkung der p-Protonen ergeben sich im 3. Bild der linken Serie geeignete Amplitudenverhältnisse, so daß die paramagnetische Verschiebung  $\Delta$  zu einer 100% Modulation des Signalverlaufs führt. Aus der Bedingung für die Nullstelle:  $2\pi \Delta t_0 = \pi$  kann  $\Delta$  mit hoher Präzision ( $<1\%$ ) bestimmt werden. Man erhält so

bei 0,54 Watt:  $\Delta = 1,25 \text{ kHz} \pm 23,6 \text{ p.p.m.}$

bei 0,93 Watt:  $\Delta = 1,04 \text{ kHz} \pm 19,6 \text{ p.p.m.}$

Die mit der Leistung zunehmende Modulationsperiode zeigt also das erwartete Kollabieren der paramagnetischen Verschiebung mit zunehmender ESR-Sättigung an. Für die Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von der Mikrowellenleistung  $H_1^2$  gilt<sup>10</sup>:

$$\delta_p(T, H_1^2) = \delta_p(T) (1 - s). \quad (39)$$

Die damit bestimmten Werte für den Sättigungsparameter  $s$  stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die man aus der DNP-Verstärkung (Abb. 7) nach  $s = V/V_\infty$  gewinnt.

Sättigungsleistung [Watt]	$s$ nach (39)	$s = V/V_\infty$
0,54	0,075	0,080
0,93	0,23	0,22

Dieses Ergebnis bestätigt einerseits die in dieser Arbeit enthaltenen Werte  $\Delta$  für die Differenz der paramagnetischen Verschiebungen, andererseits eröffnet es eine unabhängige Methode zur Bestimmung des Sättigungsparameters.

Zuletzt sei eine weitere Beobachtung erwähnt. Bei hohen Mikrowellenleistungen, d. h. hohen Verstärkungsunterschieden zwischen p- und o-Protonen, tritt ein erheblicher Signalanteil mit langer Relaxationszeit auf, der gleiches Vorzeichen wie das verstärkte Signal der p-Protonen besitzt und nicht durch chemische Veränderungen zu erklären ist. Er scheint auf

eine energielose Polarisationsübertragung, ähnlich der bei der Spin-Diffusion, von der Para- zur Orthostellung hinzudeuten. Wegen der geringen Haltbarkeit der Probe konnte jedoch nicht genügend experimentelles Material gesammelt werden.

## B) Weitere Ergebnisse

Die Tertiärbutylprotonen in CR und DBNO befinden sich in ähnlicher Konfiguration im Molekül wie die Protonen in Orthostellung bei TBP, wodurch sie für einen Vergleich untereinander und mit der Theorie geeignet sind. Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse bei Zimmertemperatur zusammen mit den aus ESR- und NMR-Messungen gewonnenen Kopplungskonstanten enthält Tab. 3.

Ein Vergleich mit der Theorie, der auch eine Prüfung der Modellvoraussetzungen ermöglicht, ist jedoch nur aussichtsreich, wenn die meisten der in den Kopplungsparameter  $\xi$  eingehenden Größen, vor allem die Korrelationszeiten, unabhängig bestimmt werden können. Dies läßt sich am besten bei DBNO erreichen, das als flüssiges stabiles Radikal die Anwendung verschiedener, unabhängiger Meßmethoden erlaubt. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten und der ESR-Spektren<sup>9</sup> ergibt Größe und Verhalten der Korrelationszeiten  $\tau_2$  und  $\tau_e$  und vermittelt Anhaltspunkte über die Bewegungskorrelationszeiten. Die in den Mischungskoeffizienten  $M$  eingehenden konstanten Wechselwirkungsparameter wie Kopplungskonstante, Kern-Elektron-Abstand und Elektronenspindichte sind bekannt oder lassen sich abschätzen. Eine Verbesserung des experimentellen Materials, besonders bezüglich der Bewegungskorrelationszeiten, durch Messung der Frequenzdispersion der Protonenrelaxationszeiten und durch Bestimmung von  $\xi$  bei mehreren Werten von  $\omega\tau$  ist im Gange. Während ein

abschließender Vergleich mit der Theorie erst nach Abschluß dieser Untersuchungen zweckmäßig ist, reicht das gegenwärtig verfügbare Material bereits aus, um alle in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse zu verstehen.

## V. Diskussion

### A) Protonenrelaxationszeiten

Eine grobe Vorstellung über die Wechselwirkungsverhältnisse in den einzelnen Radikalen erhält man bereits durch die Ergebnisse für die Relaxationszeiten. Ein Anzeichen für teilweise skalare Kern-Elektron-Kopplung ist das mit abnehmender Konzentration zunehmende  $T_1/T_2$ -Verhältnis bei DBNO<sup>9</sup>. Das relativ langsame Anwachsen deutet auf einen beträchtlichen dipolaren Wechselwirkungsanteil hin, der durch gleiche Beiträge zu  $T_1$  und  $T_2$  charakterisiert ist. Die intermolekulare, dipolare Wechselwirkung, die mit abnehmender Radikalkonzentration schwächer wird, kann nur bei den höchsten Konzentrationen einen geringen Einfluß haben.

Nach Tab. 3 beobachtet man ein steigendes  $T_1/T_2$ -Verhältnis von den Protonen in DBNO über die in CR zu denen in TBP. Bei CR ist also die skalare Kopplung stärker an der Gesamtwechselwirkung beteiligt als bei DBNO. Da jedoch bei CR die Kopplungskonstante kleiner ist, muß der dipolare Anteil bei CR gegenüber DBNO noch stärker reduziert sein. Übereinstimmend damit zeigen die längeren Relaxationszeiten bei CR eine schwächere Gesamtwechselwirkung an. Das größte beobachtete  $T_1/T_2$ -Verhältnis bei den TBP-Protonen in Parastellung entsprechend überwiegender skalarer Wechselwirkung ist in Übereinstimmung mit einem zu erwartenden viel kleineren dipolaren Beitrag, da die p-Protonen, verglichen mit den Protonen in Orthostellung, in ihrer Umgebung keine Kerne mit großer Elektronenspindichte

Radikal	Elektronenspins pro $\text{cm}^3$ $\times 10^{20}$	Protonentyp	Kopplungskonstante $a$ [MHz]	$T_1$ [msec]	$T_2$ [msec]	$T_1/T_2$	$V_\infty = P_\infty$	$\xi$
TBP	6	H <sub>t-but</sub> (4)	1,01	1,4	0,125	11,2	+ 75	- 0,114
		H <sub>t-but</sub> (2,6)	0,20	/	0,57	/	- klein	+ klein
CR	3	H <sub>t-but</sub>	0,13	3,8	0,90	4,22	+ 5,3	- 0,008
	30			1,17	0,93	1,26	- 8,0	+ 0,012
DBNO	5	H <sub>t-but</sub>	0,30	1,34	0,79	1,70	- 15,5	+ 0,024
	3			1,55	0,70	2,22	- 27,5	+ 0,042

Tab. 3.

besitzen. Ein wesentlich anschaulicheres Bild von den Wechselwirkungsverhältnissen bieten die DNP-Ergebnisse wegen des unterschiedlichen Vorzeichens des Verstärkungsfaktors bei dipolarer bzw. skalarer Wechselwirkung.

### B) Wirkung des Mischungsparameters $M$

Für die vergleichbaren Protonen in DBNO und die in Orthostellung bei TBP und CR zeigt Tab. 3, daß die Polarisation vom negativen zum positiven Vorzeichen von DBNO über TBP nach CR übergeht, d. h., der in (30) definierte Mischungsparameter  $M$  vergrößert sich in dieser Richtung, obwohl die Kopplungskonstante  $a$  sich dabei verkleinert. Bei TBP und CR ist der dipolare Wechselwirkungsanteil im wesentlichen durch die Elektronenspindichte am Sauerstoff  $\varrho_O$  bestimmt, da ihr Abstand zum Sauerstoff während der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen-Rotationen sehr klein werden kann. Das Verhältnis der Kopplungskonstanten\* lautet  $a_{\text{TBP}}^2/a_{\text{CR}}^2 = 2,4$ , das Verhältnis der Spindichten\* am Sauerstoff ist jedoch  $\varrho_{\text{TBP}}^2/\varrho_{\text{CR}}^2 \approx 4$ , da die Elektronenspindichte bei CR über ein Molekül der doppelten Größe ausgebreitet ist. Wegen der gleichen Abstandsverhältnisse folgt also nach (30):  $M_{\text{TBP}}/M_{\text{CR}} \approx 0,6$ , d. h., der skalare Beitrag zur Wechselwirkung ist bei TBP relativ geringer als bei CR. Im Experiment wird dies durch den Vorzeichenwechsel besonders deutlich demonstriert.

Betrachtet man die absolute Größe des Mischungskoeffizienten  $M$  bei den o-Protonen von TBP, so sind die Kopplungskonstante  $a = 0,20 \text{ MHz}$ <sup>10b</sup> und die Spindichte am Sauerstoffatom  $\varrho_O = 0,36$ <sup>15</sup> bekannt. Setzt man den geometrisch kleinstmöglichen Abstand zwischen Tertiärbutylprotonen und Sauerstoff von  $r_O \sim 1,1 \text{ \AA}$  ein und berücksichtigt, daß zwar alle Protonen einer Tertiärbutylgruppe zur skalaren, aber in diesem Fall nur eins zur dipolaren Wechselwirkung beiträgt, so erhält man mit (30) einen viel zu kleinen Wert für  $M$ , um die gefundene DNP mit annähernd gleichem skalaren und dipolaren Beitrag erklären zu können. Auch bei den nur ungenau bekannten Korrelationszeiten  $\tau_d = \text{einige } 10^{-11} \text{ sec}$  und  $\tau_s \leq \tau_e \approx 10^{-10} \text{ sec}$  ist zu folgern, daß  $M$  um etwa zwei Zehnerpotenzen größer sein muß. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht sehr überraschend, da die Abstände, die die Tertiärbutylprotonen während der

gehinderten Rotation der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen einnehmen, aus sterischen Gründen nicht mit den kleinstmöglichen Abständen zum Sauerstoff identisch sind. Da die Abstände wegen der 6. Potenz sehr empfindlich eingehen, ergibt sich ohne weiteres ein plausibler Wert für  $M$ . Umgekehrt eröffnet sich die Möglichkeit, durch genauere experimentelle Bestimmung des Mischungskoeffizienten intramolekulare Abstände und Spindichteverteilung zu messen.

Die veränderten Abstandsverhältnisse sind auch der Grund, daß man bei DBNO eine stärkere dipolare Kopplung als bei CR und TBP findet, obwohl die Kopplungskonstante, vor allem die Minimalabstände, zu den hohen Spindichte tragenden Kernen N und O wesentlich größer sind. Zwei Gründe machen jedoch die stärkere dipolare Kopplung verständlich:

1. An den Kernen N und O ist die gesamte Elektronenspindichte im wesentlichen konzentriert:  $\varrho_N \sim 0,6$ ,  $\varrho_O \sim 0,4$ <sup>16</sup>. Dies reicht aber für eine Erklärung nicht aus.
2. Die sterische Hinderung der beiden Tertiärbutylgruppen gegeneinander kann Protonen-Gleichgewichtslagen mit näheren Abständen zur NO-Verbindung erzwingen.

### C) Wirkung der Zeitabhängigkeiten

Die Wirkung der Zeitabhängigkeiten auf die DNP-Verstärkung ist qualitativ durch die folgenden beiden Beobachtungen deutlich gemacht. Die negative Verstärkung bei DBNO, hervorgerufen durch überwiegend dipolare Wechselwirkung, nimmt mit abnehmender Radikalkonzentration zu (siehe Tab. 3). Dieses Verhalten ist jedoch nicht durch den dipolaren Wechselwirkungsanteil bedingt, da dessen bestimmende Zeitabhängigkeit die molekulare Bewegung ist, die nur bei den höchsten Konzentrationen etwas beeinflußt werden kann. Vielmehr nimmt der skalare Wechselwirkungsanteil ab, da bei abnehmender Radikalkonzentration die Korrelationszeit  $\tau_e$  des Elektronspins austausches zunimmt.

Die zweite Beobachtung zeigt bei Temperaturerhöhung eine Abnahme der negativen Verstärkung bei DBNO, dagegen eine Zunahme der positiven Verstärkung bei CR. Auch hier ist der skalare Wechsel-

<sup>15</sup> E. MÜLLER, H. EGGERSPERGER, A. RIEKER, K. SCHAFER, M. D. SPANAGEL, M. B. STEGMANN u. B. TEISSER, *Tetrahedron* **21**, 227 [1965].

\* Verhältnis der Quadrate der genannten Größen.

<sup>16</sup> H. LEMAIRE, A. RASSAT u. P. SERVOT-GAVIN, *J. Chim. Phys.* **59**, 1247 [1962].

wirkungsanteil verantwortlich, dessen Korrelationszeit nach ESR-Messungen<sup>9</sup> sich schneller mit der Temperatur ändert als die Bewegungs-Korrelationszeit.

Von besonderem Interesse sind die Zeitabhängigkeiten der skalaren Kopplung. Teilweise skalare Kopplung bei Protonen wurde bisher nur bei Lösungen paramagnetischer Ionen<sup>1</sup> im niederen Feld beobachtet. Das experimentelle Material ist jedoch nicht für einen Vergleich mit der Theorie ausreichend. Das DNP-Ergebnis der Protonen in Parastellung bei TBP bietet den Fall stark überwiegend skalarer Kopplung. Obwohl nur bei einer Frequenz und einer Konzentration gemessen wurde, erlaubt das Ergebnis Hinweise auf die theoretische Deutung, da viele eingehende Parameter aus unabhängigen Messungen bekannt sind. ESR-Messungen zeigen, daß die kürzeste Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung die Austauschzeit  $\tau_e$  ist. Bei rein skalarer Kopplung fordert die Theorie bei dieser Zeitabhängigkeit frequenzunabhängig  $\xi = -1$ , das Experiment lieferte  $\xi = -0,114$ . Zur Erklärung kann einmal eine dipolare Beimischung angenommen werden. Der intermolekulare Beitrag läßt sich mit gleichzeitig am TMS-Standard durchgeführten NMR-Linienbreitemessungen<sup>10b</sup> und mit Hilfe der Relaxationszeiten in Tab. 3 abschätzen. Für die 1,0 m-TBP-Lösung ergibt sich ein Verhältnis der Relaxationsraten von intra- und intermolekularer Gesamtwechselwirkung  $Q_{\text{intra}}/Q_{\text{inter}} > 3$ . Das führt zu einem Kopplungsparameter  $\xi < -0,6$ . Die Abschätzung des intramolekularen dipolaren Anteils ist unsicher, da die eingehende Spindichte verteilt unbekannt ist. Da der den p-Protonen nahe C-Kern in den  $\text{CH}_3$ -Gruppen nur eine sehr kleine Spindichte tragen kann und die C-Kerne im Ring mit hoher Elektronenspindichte zu große Abstände haben, ist diese dipolare Wechselwirkung sicher sehr klein. Sie könnte aber ausreichen, um den hier im hohen Feld (12,5 kGauß) beobachteten  $\xi$ -Wert zu erklären.

Außerdem ist aber ein nicht vernachlässigbarer Einfluß der Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinrelaxation zu berücksichtigen, da der bei  $\tau_2 \sim 100 \tau_e$  zwar kleine Parameter  $\beta$  nach (18) bei hohen Magnetfeldern eine wesentliche Verstärkungsverringern bewirken kann (vgl. Abb. 1). Genauere Untersuchungen, eventuell an anderen, stabileren Radika-

len, wären also geeignet, die theoretischen Aussagen bei Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinrelaxation nachzuweisen. Wegen der sehr viel kürzeren Elektronenspinrelaxationszeiten erscheinen wäßrige Lösungen paramagnetischer Ionen noch vorteilhafter. Auch hier sind innerhalb der Solvatkomplexe die Verhältnisse der intramolekularen Wechselwirkung gegeben, und bei geeigneter Temperatur überwiegt die skalare Kern-Elektron-Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelelpton und ungepaartem Elektronenspin des Ions. Außerdem ist sehr umfangreiches experimentelles Material über die Frequenzdispersion der Relaxationszeiten in solchen Systemen<sup>17</sup> vorhanden. Die experimentellen Probleme der DNP werden jedoch bei wäßrigen Lösungen und hohen Magnetfeldern sehr schwierig.

#### D) Indirekte Bestimmung der DNP der TBP-Protonen

Mit einer indirekten Methode wurden inzwischen von DWEK et al.<sup>18</sup> ebenfalls Ergebnisse über die DNP der Protonen in TBP gewonnen, die eine wesentliche Ergänzung und zum Teil eine Stützung der hier gewonnenen Ergebnisse darstellen.

Sind in einer Lösung sowohl die diamagnetischen Phenolmoleküle als auch die paramagnetischen Radikale vorhanden, so findet ein Austausch eines H-Atoms zwischen diesen beiden Molekülsorten statt, so daß ein individuelles Molekül abwechselnd diamagnetisch und paramagnetisch ist. Da die Zeitkonstante dieses Austausches schneller als die Protonenrelaxationszeit im diamagnetischen Zustand ist, kann eine DNP, die sich im paramagnetischen Zustand mit der dann kurzen Relaxationszeit aufbaut, in den diamagnetischen Zustand übertragen werden. Dort läßt sie sich beobachten, da vor Erreichung des neuen DNP-Gleichgewichtswertes das Molekül wieder paramagnetisch geworden ist. Bei nicht zu konzentrierten Radikallösungen lassen sich im üblichen NMR-Spektrum die Ringprotonen, aber auch die p- und o-Protonen, während des diamagnetischen Zustandes trennen. Mit dieser Methode konnten DWEK et al.<sup>48</sup> nicht nur die DNP der p- und o-Protonen, sondern auch die der Ringprotonen in der Metastellung des Radikals bestimmen. Sie fanden eine negative Polarisation für die Ringprotonen und eine positive Po-

<sup>17</sup> Zum Beispiel R. HAUSSEY u. F. NOACK, Z. Physik **182**, 93 [1964]. — H. PFEIFER, D. MICHEL, D. SAMES u. H. SPRINZ, Mol. Phys. **11**, 591 [1966].

<sup>18</sup> R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 529 [1966].

larisation für alle Tertiärbutylprotonen, wobei allerdings kein Unterschied zwischen Para- und Orthostellung angegeben wurde.

Die negative Polarisation der Ringprotonen, die wegen der zu kurzen Relaxationszeiten nicht direkt bestimmt werden konnte, läßt sich sehr gut durch die gleiche intramolekulare, gemischt skalare und dipolare Wechselwirkung erklären, die auch zur Deutung aller anderen Meßergebnisse führte. Trotz der hohen Kopplungskonstante von  $a = 4,7$  MHz für die Protonen in Metastellung ist der Mischungskoeffizient  $M$  genügend klein wegen des kleinen Abstandes von  $1,08 \text{ \AA}$  zwischen Ringprotonen und den C-Atomen im Ring mit relativ hoher Elektronenspindichte von  $|\rho_C| \sim 0,07$ . Da außerdem die Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung  $\tau_e$  sehr viel länger als die Bewegungskorrelationszeit  $\tau_c$  des dipolaren Anteils ist, überwiegt die intramolekulare dipolare Wechselwirkung.

DWEK et al. setzen voraus, daß die intramolekulare skalare Wechselwirkung keine genügend schnelle Zeitabhängigkeit besitzt. Die negative Polarisation der Ringprotonen müßte also durch die intermolekulare, stets dipolare Wechselwirkung gedeutet werden. Für die Tertiärbutylprotonen schlagen sie eine zusätzliche Abhängigkeit der skalaren Wechselwirkung durch die gehinderte Rotation der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen vor. Diese Annahme erscheint uns

nicht notwendig, da die intramolekulare Wechselwirkung mit Zeitabhängigkeiten durch Elektronenspinaustausch und eventuell Elektronenspinrelaxation zur Erklärung der DNP-Resultate aller drei nicht äquivalenten Protonensorten bereits ausreicht, jedoch ist ein gewisser Einfluß dieser zusätzlichen Zeitabhängigkeit durchaus möglich, besonders bei kleinen Radikalkonzentrationen. Unabhängig davon bleibt aber ungeklärt, warum DWEK et al. eine positive Polarisation, vergleichbar der der p-Protonen, auch für die Protonen in Orthostellung fanden, während die direkte Messung hier eine schwach negative Verstärkung ergab. Sicher erscheint, daß die intramolekulare dipolare Wechselwirkung in der Orthostellung stärker ist, so daß auf jeden Fall ein Unterschied zwischen beiden Protonensorten zu finden sein muß. Zu beachten ist noch, daß die Radikalkonzentration bei DWEK et al. um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger lag. Wegen der längeren Austauschzeit  $\tau_e$  ist dadurch vor allem die skalare Wechselwirkung benachteiligt. Es ist also bisher unverständlich, wie der Unterschied der Meßergebnisse für die o-Protonen zustande kommt.

Herrn Dr. A. RIEKER danken wir für die Überlassung reiner Ausgangssubstanzen und einer Verfahrensbeschreibung zur Herstellung der Radikale TBP und CR. DBNO wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. H. JOCHIMS zur Verfügung gestellt.