

ENDOR-Untersuchungen am metastabilen Triplett-Zustand des Naphthalin-Moleküls

P. EHRET, G. JESSE und H. C. WOLF

III. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 23 a, 195—197 [1968]; eingeg. am 25. November 1967)

ENDOR-measurements of the photo-excited triplet state of 1,4 dideutero-naphthalene in durene at 4.2 °K are used to calculate the hyperfine interaction constants of the α - and β -protons and α -deuterons. An additional doublet structure of the ENDOR-lines is observed.

In den ESR-Spektren des metastabilen Triplett-Zustandes von Naphthalin-Molekülen ist die Hyperfeinstruktur nur teilweise aufgelöst^{1,2}. Die aus diesen Spektren errechneten Hyperfeinstruktur-Konstanten für die Wechselwirkungsenergie des Triplett-Zustandes mit den α - und β -Protonen des Moleküls können durch ENDOR-Messungen ergänzt und verbessert werden. HUTCHISON und PEARSON haben kürzlich³ über ENDOR-Messungen am Triplett-Grundzustand des Fluorenyliden-Moleküls berichtet. Im folgenden werden die ersten Ergebnisse an einem *optisch angeregten Triplett-Zustand* mitgeteilt. Außer einer Bestätigung und Verbesserung der aus der ESR gewonnenen Hyperfeinstruktur-Konstanten ergibt sich besonders eine zusätzliche, mit der ESR nicht beobachtbare Dublett-Struktur der Hyperfeinstruktur-Niveaus.

Wir haben 1,4-Dideutero-Naphthalin in einer einkristallinen Matrix aus Durel (Konzentration 0,2%) untersucht (Abb. 1). Die kristallographischen Daten sind in⁴ angegeben. Die Untersuchungen erfolgten bei 4,2 °K im X-Band (9,320 GHz) mit 100 kHz-Modulation des Magnetfeldes. Der ENDOR-Sender war von 1 bis 40 MHz durchstimmbare. Er war wegen der Intensitätsschwankungen des Anregungslichtes noch mit 80 Hz amplitudenmoduliert. Die maximale ENDOR-Signalstärke betrug etwa 2% der Amplitude des ESR-Signals.

Die Kristalle wurden so im Resonator orientiert, daß sie um die Hauptachsen der Moleküle (x , y , z =lange, kurze, senkrechte Molekülachse) gedreht werden konnten. Die Messungen der Winkelabhängigkeit der EN-

DOR-Spektren waren aus Intensitätsgründen nur teilweise möglich. Die Anregung in den Triplett-Zustand erfolgte über den Singulett-Zustand mit der 313 nm-Linie einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200.

Die beobachteten ENDOR-Spektren enthalten im Bereich zwischen 1 und 40 MHz die Resonanzfrequenzen der α - und β -Protonen und der α -Deuteronen, jeweils im Hochfeld (z. B. bei B_0 parallel z beim ESR-Übergang $|0\rangle \longleftrightarrow |-1\rangle$) oder im Niederfeld (ESR-Übergang $|+1\rangle \longleftrightarrow |0\rangle$), ferner viele nur teilweise aufgelöste Linien im Bereich der freien Kernfrequenz. Diese Linien, die zur Hyperfeinwechselwirkung mit den Protonen der Matrix gehören, wurden nicht genauer analysiert und werden im folgenden nicht weiter erwähnt.

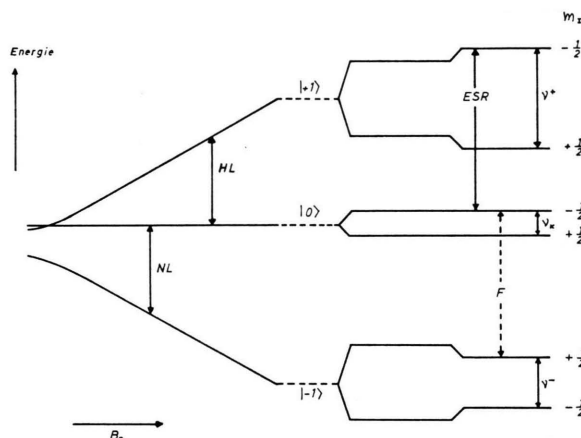
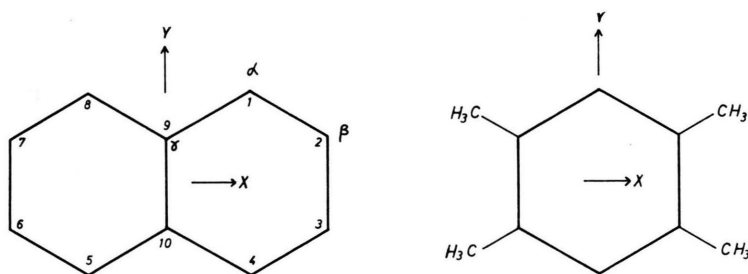


Abb. 2. Termschema für B_0 parallel x . Linkes Teilbild: Zeeman-Aufspaltung des Triplett-Zustandes in die Niveaus $|+1\rangle$, $|0\rangle$ und $|-1\rangle$. Rechtes Teilbild: Weitere Aufspaltung dieser Niveaus durch Hyperfein- und Kern-Zeeman-Wechselwirkung. Diese Aufspaltungen sind gegenüber der Elektron-Zeeman-Aufspaltung ca. 500-fach vergrößert gezeichnet. Übergänge: NL=Niederfeldlinie der ESR. HL=Hochfeldlinie der ESR. ESR=Hochfeld-Arbeitspunkt für ENDOR-Experiment. v^+ , v_k , v^- =Kernübergänge. F=Flip-Flop-Übergang durch die Terme S^+I^- und S^-I^+ .

Abb. 1. Naphthalin-Molekül (links) und Durel-Molekül (rechts).



¹ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. 34, 908 [1961].

² N. HIROTA, C. A. HUTCHISON u. P. PALMER, J. Chem. Phys. 40, 3717 [1964].

³ C. A. HUTCHISON u. G. A. PEARSON, J. Chem. Phys. 47, 520 [1967].

⁴ J. M. ROBERTSON, Organic Crystals and Molecules, Cornell University Press, New York 1953, p. 192.



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

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

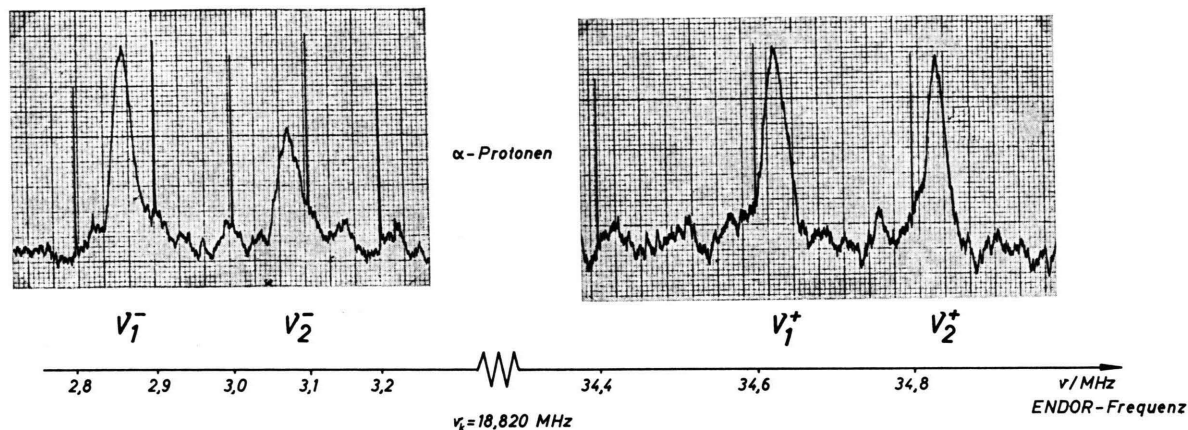


Abb. 3. ENDOR-Linien der α -Protonen. Die Ordinate ist die Entsättigung der ESR-Linie. Die Messung erfolgte für B_0 parallel z an der ESR-Hochfeldlinie ($\nu_k = 18,820 \text{ MHz} \triangleq 4420,3 \text{ G}$).

Die ESR-Übergänge im Hochfeld und im Niederfeld (Abb. 2) werden getrennt gesättigt. Einen Ausschnitt aus dem ENDOR-Spektrum, nämlich die ENDOR-Linien der α -Protonen bei Sättigung der ESR-Hochfeldlinie (B_0 parallel z) zeigt Abb. 3.

Zunächst fällt auf, daß man statt der erwarteten einer Linie vier ENDOR-Linien findet. Symmetrisch zur freien Kernfrequenz liegen zwei Dubletts, in Abb. 3 mit $\nu_{1,2}^+$ und $\nu_{1,2}^-$ bezeichnet.

Entsprechendes gilt für die α -Deuteronen und die β -Protonen. ν^+ und ν^- sind die ENDOR-Signale, die zur Hochfeld- bzw. Niederfeldlinie gehören. Die Indizes 1 und 2 bezeichnen eine zusätzliche Dublett-Aufspaltung.

Je nach Kernsorte und Orientierung liegt diese Aufspaltung zwischen 30 und 300 kHz.

Die gleichzeitige Beobachtung von ν^+ und ν^- bei Sättigung des einen ESR-Übergangs $|+1, -1/2\rangle \longleftrightarrow |0, -1/2\rangle$ wird nach Abb. 2 in folgender Weise erklärt. Die Einstrahlung mit ν^- in den ENDOR-Übergang $|-1, -1/2\rangle \longleftrightarrow |-1, +1/2\rangle$ ändert die Besetzungsdifferenz in den beteiligten Niveaus. Durch die Terme $S^- I^+$ und $S^+ I^-$ im Spin-Hamilton-Operator können die Niveaus $|-1, +1/2\rangle$ und $|0, -1/2\rangle$ miteinander relaxieren. Dieser Einfluß auf die Besetzungsdifferenz der ESR-Niveaus macht sich als ENDOR-Effekt bemerkbar.

$$\text{Mit dem Spin-Hamilton-Operator} \quad \mathcal{H} = \underbrace{g_e \mu_B B_0 S}_{\mathcal{H}_1} + \underbrace{D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)}_{\mathcal{H}_2} - g_I \mu_K \underbrace{B_0 \sum_i^{\alpha, \beta} \mathbf{I}_i}_{\mathcal{H}_3} + \underbrace{S \sum_i^{\alpha, \beta} \tilde{A}_i \mathbf{I}_i}_{\mathcal{H}_4}$$

mit \mathcal{H}_1 = Elektron-Zeeman-Energie,
 \mathcal{H}_2 = Feinstrukturterm,
 \mathcal{H}_3 = Kern-Zeeman-Energie,
 \mathcal{H}_4 = Hyperfeinstrukturterm,
 $S = 1$,
 $D = 0,1006 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0,0138 \text{ cm}^{-1}$,
 $I = 1/2$ für H, $I = 1$ für D,
 \tilde{A} = Hfs-Tensor = $\tilde{A}(\rho)$

erhält man aus den für die Hauptachsenrichtungen gemessenen ENDOR-Frequenzen $\nu^\pm = |\nu_K + h^{-1} A_{hk} m_s|$, ($m_s = \pm 1$, ν_K = freie Kernfrequenz), die Hyperfeinstruktur-Konstanten $A_{xx, yy, zz}$. Diese lassen sich in den isotropen Anteil a und die anisotropen Anteile $B_{xx, yy, zz}$ zerlegen. Die so erhaltenen Wechselwirkungskonstanten enthält Tab. 1.

Aus der isotropen Hfs-Konstante a ergibt sich mit der bekannten⁵ Beziehung $a = \rho Q$ (ρ = Spindichte, Q = Proportionalitätskonstante) und dem von HUTCHINSON et al.² und ATHERTON und WEISSMANN⁶ benutzten Wert für die Spindichte der α -Protonen ($\rho_\alpha = 0,219$)

die Konstante $Q = -68,3 \text{ MHz}$. Damit ergeben sich die folgenden Werte für die übrigen Spindichten:

$$\rho_\beta = 0,087, \quad \rho_\gamma = -0,112, \quad \rho_\alpha / \rho_\beta = 2,52.$$

Diese Werte stimmen gut mit den Werten von ATHERTON und WEISSMANN überein.

Die oben erwähnte Dublett-Struktur aller Linien ist noch nicht eindeutig erklärt. Eine Möglichkeit zur Deutung ist die Annahme, daß im Triplet-Zustand das Naphthalin-Molekül etwas deformiert ist und damit die α -Protonen untereinander und die β -Protonen untereinander durch unterschiedliche Spindichten nicht mehr völlig äquivalent sind. Eine Abschätzung aus den Meßwerten ergibt dann

$$|(\rho_{\alpha 1} - \rho_{\alpha 4}) / \rho_\alpha| \approx 1,5\%.$$

Eine ausführliche Arbeit zum gleichen Thema ist in Vorbereitung. Auf diese Arbeit⁷ sei wegen aller Einzelheiten und weiterer Diskussion verwiesen. — Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Stiftung Volkswagen-Werk.

Kern	I			II			III
	A_{kk} (gemessen)	A_{xx}	A_{yy}	Anisotr. Hfs für Mittelwert	B_{xx}	B_{yy}	isotr. Hfs $a = \frac{1}{3} \sum A_{kk}$
α -Protonen							
1. Dublett-Komponente	-22,47	-6,33	-15,77				
2. Dublett-Komponente	-22,77	-6,46	-15,98	-7,66 **	+8,57 **	+0,91 **	-14,96 *
Aufspaltung [kHz]	300	130	210				
β -Protonen							
1. Dublett-Komponente	-4,1	-7,24	-6,44	+1,86 **	-1,31 **	-0,54 **	-5,96 *
2. Dublett-Komponente		-7,31	-6,56				
Aufspaltung [kHz]	breite Linie	70	120				
α -Deuteronen							
1. Dublett-Komponente	(-3,48) ***	(-0,98) ***	-2,48	-1,18 **	+1,32 **	-0,14 **	-2,30 *
2. Dublett-Komponente			-2,51				
Aufspaltung [kHz]	—		30				

* Mit der Forderung $\text{Sp } \tilde{B} = 0$ aus Spalte I berechnet, d. h. $a = \frac{1}{3} (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$.

** Mit Meßwerten aus Spalte I und der Konstante a aus Spalte III berechnet.

*** Mit dem Verhältnis A_{zz}^z/A_{zz}^y berechnet.

Tab. 1. Hyperfeinstruktur-Daten des Naphthalin-Moleküls im Triplet-Zustand.

⁵ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956].

⁷ P. EHRET, Dissertation, Stuttgart 1968.

⁶ N. M. ATHERTON u. S. I. WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1330 [1961].

Self-Diffusion in Molten Thallous Chloride. A Re-Determination

C.-A. SJÖBLOM and J. ANDERSSON

Department of Physics, Chalmers University of Technology,
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **23 a**, 197—198 [1968]; received 25 November 1967)

The self-diffusion coefficient of the Tl^+ -ion in molten TlCl has been remeasured with the porous-frit technique^{1, 2}. The result can be described by the following Arrhenius equation:

$$D = 2.2 \times 10^{-3} \exp(-6000/RT) \quad (450-556^\circ\text{C})$$

where D is expressed in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, R in cal mole^{-1} , and T in degrees Kelvin. This result is within experimental error equal to the results by BERNE and KLEMM³ and by ANGELL and TOMLINSON⁴ who used the conventional capillary technique⁵.

Among the different experimental techniques developed for measuring self-diffusion coefficients in molten salts (see ref. ⁴, p. 2315) the porous-frit method has been recognized as particularly well suited for difficult experimental conditions. This fact has been established by SJÖBLOM and ANDERSSON⁶. There have been some doubts about the reliability of the method due to the

discrepancy between the TlCl results by BERNE and KLEMM³ and by ANGELL and TOMLINSON⁴ (who both used the conventional capillary technique) on one side and the results by SJÖBLOM and LUNDÉN² (who used the porous-frit technique) on the other. The activation energies differed by a factor of two while the magnitudes of the diffusion coefficients agreed reasonably well. It was difficult to pinpoint any reason for this difference but it came to our knowledge that similar problems had been encountered by LAITY⁷ in his measurements of external transport numbers in molten TlCl . He found that the (apparent) activation energy of the conductivity increased from 3.4 kcal mole^{-1} to 10.1 kcal mole^{-1} when the melt had been standing in air at 500°C for 48 hours. (An appreciable fraction of the salt had been transformed into Tl_2O during this period.) He was, however, able to obtain good results by keeping the experimental time very short. (The agreement between his results and later, more accurate, external transport number values by FISCHER and KLEMM⁸ is quite satisfactory if a correction is made for the temperature increase inside the cell used by LAITY.)

We thus decided to re-determine the self-diffusion coefficient of the Tl^+ -ion in molten TlCl in order to in-

¹ S. DJORDJEVIC and G. J. HILLS, Trans. Faraday Soc. **56**, 269 [1960].

² C.-A. SJÖBLOM and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **18 a**, 942 [1963].

³ E. BERNE and A. KLEMM, Z. Naturforsch. **8 a**, 400 [1953].

⁴ C. A. ANGELL and J. W. TOMLINSON, Trans. Faraday Soc. **61**, 2312 [1965].

⁵ J. S. ANDERSON and K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., London **1949**, Suppl. p. 381.

⁶ C.-A. SJÖBLOM and J. ANDERSSON, Z. Naturforsch., in press.

⁷ R. W. LAITY, Thesis, ISC-654, p. 39 [1955].

⁸ W. FISCHER and A. KLEMM, Z. Naturforsch. **16 a**, 563 [1961].