

stimmt. Der Parameter p , der nach $p = \ln(\tau_1/\tau_2)$ mit der Breite der Verteilung – gegeben durch zwei „Grenzen“ τ_1 und τ_2 – zusammenhängt, zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die durch

$$p = V_0(1 - T/T_0)/RT$$

beschrieben werden kann. Mittlere Aktivierungsenergie und Schwankungsbreite haben dieselbe Größenordnung von einigen wenigen kcal/Mol.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele fruchtbare Diskussionen. Ebenso danke ich den Mitarbeitern in der Abteilung für Mikrowellenphysik für ihre kollegiale Hilfe, besonders Herrn Dozent Dr. F. HUFNAGEL, sowie den Herren G. KRAUSS, D. GRÄTZER und H. KILP für die Durchführung der Messungen mit 33 bis 11 cm-, 4 und 2,3 mm-Wellen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Untersuchungen durch ihre großzügige Unterstützung.

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

P. EHRET und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 23 a, 1740—1746 [1968]; eingegangen am 17. August 1968)

ENDOR-measurements of the photo-excited triplet state of naphthalene, 1-monodeutero-naphthalene and 1,4-dideutero-naphthalene in durene at 4.2 °K are reported. The hyperfine interaction constants of α - and β -protons and α -deuterons, the corresponding spin densities and the axis of the hyperfine tensor are determined. A doublet splitting of all ENDOR lines indicates the existence of four (instead of two) inequivalent sites for naphthalene molecules in the durene matrix.

Die Elektronenspinresonanz (ESR) des metastabilen Triplet-Zustandes organischer Moleküle wurde erstmals am Naphthalin in einer einkristallinen Durol-Matrix (Tetramethylbenzol) nachgewiesen¹. Man beobachtet eine Feinstruktur wegen der Dipol-Dipol-Kopplung der beiden Elektronen im Triplet-Zustand und zusätzlich eine teilweise aufgelöste Hyperfeinstruktur (Hfs) wegen der magnetischen Elektron-Proton-Wechselwirkung. Die sorgfältige ESR-Analyse dieser Hfs in verschiedenen deuterierten Naphthalin-Molekülen ermöglicht die Berechnung eines Teils der Wechselwirkungskonstanten² mit den α - und β -Protonen. Aus einer ENDOR-Untersuchung erhofft man sich die lückenlose Messung aller Hfs-Konstanten der α - und β -Protonen mit erhöhter Genauigkeit und die Bestimmung der Hauptachsen des Hfs-Tensors aus der Winkelabhängigkeit der ENDOR-Spektren. Eine ausführliche ENDOR-Untersuchung an einem aromatischen Molekül im Triplet-Zustand

wurde bisher nur für den Fall eines Triplet-Grundzustandes durchgeführt^{3, 4}.

In der vorliegenden Arbeit wird am optisch angeregten Triplet-Zustand des Naphthalin-Moleküls die ENDOR-Methode zur genauen Analyse der Hyperfeinwechselwirkung mit den Protonen benutzt. Dazu wurden folgende Moleküle in eine Durol-Matrix eingebaut: Naphthalin- h_8 ($N-h_8$), 1-Monodeuteronaphthalin ($N-d_1$) und 1,4-Dideuteronaphthalin ($N-d_2$).

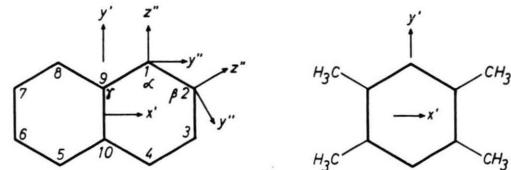


Abb. 1. Achsensysteme der Naphthalin- und Durol-Moleküle. x' , y' , z' = Feinstruktur-Hauptachsensystem; x'' , y'' , z'' = Hyperfeinstruktur-Hauptachsensystem (z'' in C—H-Richtung).

Erste Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht⁵.

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

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

³ C. A. HUTCHISON JR. u. G. A. PEARSON, J. Chem. Phys. **43**, 2545 [1965].

⁴ C. A. HUTCHISON JR. u. G. A. PEARSON, J. Chem. Phys. **47**, 520 [1967].

⁵ P. EHRET, G. JESSE u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23 a**, 195 [1968].

⁶ J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London A **141**, 594 [1933]; A **142**, 659 [1933].



I. Experimentelles

1. Kristalle: Durol kristallisiert monoklin; die kristallographischen Daten sind von ROBERTSON⁶ bestimmt worden. Aus ESR-Experimenten¹ ist bekannt, daß sich die Naphthalin-Moleküle an Stelle der Durol-Moleküle substituieren. Die Montage der Meßkristalle auf Quarzsablonen erlaubte die Rotation der Proben zur Aufnahme der Winkelabhängigkeit. Die Einwaage der Gastsubstanz war ca. 0,2 Mol-Proz. Die Konzentrationsänderung bei der Kristallzucht aus der Schmelze wurde nicht bestimmt.

2. Apparatives: Sämtliche Messungen wurden bei 4,2 °K durchgeführt. Die Triplett-Zustände wurden über die $S \rightarrow S^*$ -Absorption der Naphthalin-Moleküle durch Anregung mit der ausgefilterten 313 nm-Linie einer Hg-Hochstdruckdampflampe (HBO 200, Osram) erzeugt. Das Blockschaltbild der Apparatur zeigt Abb. 2.

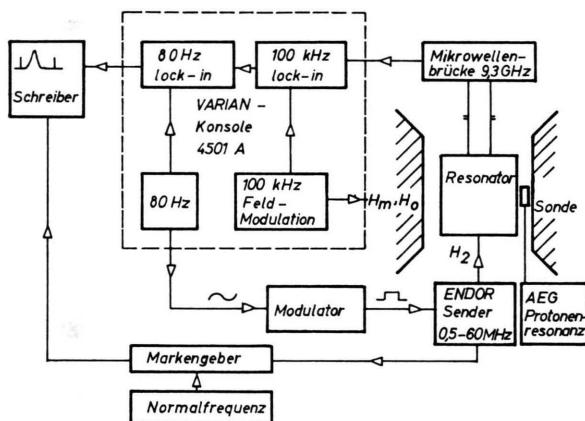


Abb. 2. Blockschaltbild der Meßapparatur, nicht eingezeichnet ist die optische Anordnung zur Anregung des Kristalls.

3. Meßverfahren: Die ESR wird durch Hochfrequenzmodulation (100 kHz) bei einer Modulationsamplitude von 6 G (Scheitelwert) nachgewiesen. Der ENDOR-Arbeitspunkt liegt dabei an der Stelle maximaler Steigung der ESR-Absorption. Bei einer Mikrowellenfeldstärke von ca. 10 mG erreicht das ESR-Signal seinen maximalen Wert. Dieser Arbeitspunkt ergibt zugleich den stärksten Entzättigungseffekt bei Durchfahren einer ENDOR-Linie. Niederfrequente Intensitätsschwankungen des Anregungslichtes (z. B. durch Springen des Lichtbogens) erzeugen Schwankungen des ESR-Signals um ca. 5%. Diese Schwankungen stören den Nachweis des ENDOR-Signals, das ja ebenfalls einer ESR-Signaländerung um einige

Prozent entspricht, und müssen deshalb unterdrückt werden. Durch Stromstabilisierung der Lampe und rechteckförmige Amplitudenmodulation des ENDOR-Senders mit 80 Hz erreicht man eine wesentliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Amplitude des Kernresonanzfeldes hängt von der Frequenz ab und liegt zwischen 0,5 und 6 G. Der Vorschub der Senderfrequenz war meist 1 bis 5 kHz pro Sekunde.

II. Meßergebnisse

1. Vorbemerkungen: Als Meßbeispiele zeigen die Abb. 4 und 5 Ausschnitte aus den ENDOR-Spektren. Abb. 4 zeigt Linien der α - und β -Protonen des Moleküls, Abb. 5 enthält den Bereich um die freie Kernfrequenz. Die beobachteten zahlreichen Linien in Abb. 5 gehören zur Wechselwirkung mit den Protonen der Matrix und werden in dieser Arbeit nicht weiter besprochen. Auf eine Beobachtung zur Relaxation zwischen den ESR-Niveaus und eine charakteristische Dublett-Aufspaltung der meisten ENDOR-Linien wird zunächst eingegangen.

2. Beobachtung zur ENDOR-Dynamik: In Abb. 3 sind in einem vereinfachten Niveauschema nacheinander die Einflüsse der Elektron-Zeeman-Energie,

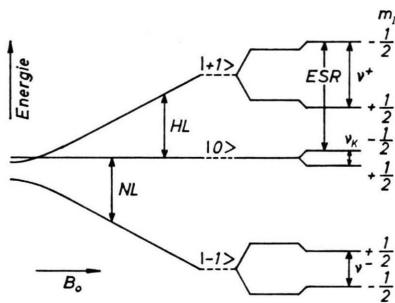


Abb. 3. Aufspaltung der Energieniveaus bei Wechselwirkung eines Triplett-Zustandes ($S=1$) mit einem Proton ($I=1/2$) für B_0 parallel x' (nicht maßstäblich). Links ist die Feinstruktur aufspaltung in Abhängigkeit von B_0 dargestellt. Bei konstanter Mikrowellenfrequenz ergeben sich zwei ESR-Übergänge. Rechts ist erst die Hfs und dann die Kern-Zeeman-Energie berücksichtigt. Es bedeuten: v^+ = ENDOR-Summenfrequenz, HL = Hochfeld-ESR-Übergang, v_K = freie Kernfrequenz, NL = Niederfeld-ESR-Übergang, v^- = ENDOR-Differenzfrequenz.

der Hyperfeinstruktur und der Kern-Zeeman-Energie für den Fall der Wechselwirkung mit einem Proton dargestellt. Die folgenden Überlegungen gelten in gleicher Weise für mehrere äquivalente Protonen, wenn man die Korrekturen höherer Ordnung

vernachlässigen kann, da die Kernniveaus in erster Näherung äquidistant sind.

Bei Sättigung des ESR-Übergangs $|+1\rangle \longleftrightarrow |0\rangle$, der Hochfeldlinie HL in Abb. 3, erwartet man außer einer Linie bei der freien Kernfrequenz ν_K je eine Summenfrequenzlinie für die α -Protonen, β -Protonen und bei tieferer Frequenz für die α -Deuteronen. Bei Sättigung des ESR-Überganges $| -1 \rangle \longleftrightarrow | 0 \rangle$ erwartet man entsprechend außer der erwähnten Linie bei ν_K je einen Differenzfrequenzübergang ν^- für die verschiedenen Kerne, da in diesem Fall nur die Niveaus

$|m_s = 0, m_l = \pm 1/2\rangle$ und $|m_s = -1, m_l = \pm 1/2\rangle$ durch induzierte Übergänge miteinander gekoppelt sind.

Demgegenüber stellt man fest: Bei Sättigung des Hochfeldüberganges beobachtet man nicht nur den damit aktivierten ENDOR-Übergang ν^+ , sondern für $B_0 \parallel z'$ und x' den nicht beteiligten Differenzfrequenzübergang ν^- . Bei Sättigung des Niederfeldüberganges sind die Verhältnisse entsprechend. Dagegen beobachtet man für $B_0 \parallel y'$ bei Sättigung von $|+1\rangle \longleftrightarrow |0\rangle$ nur ν^+ und ν_K , nicht aber ν^- , bzw. bei Sättigung von $| -1 \rangle \longleftrightarrow | 0 \rangle$ nur ν^- und ν_K , nicht aber ν^+ .

Eine Möglichkeit der Deutung dieses Effekts liegt in der Annahme von unterschiedlich starker Besetzung

der 3 Triplett-Niveaus⁷ aus dem angeregten Singulett und entsprechend starker Relaxationsmöglichkeit zwischen den ESR-Niveaus. Der Unterschied zwischen $B_0 \parallel y'$ und $B_0 \parallel z'$ zeigt, daß die Übergangsraten aus den 3 Triplett-Niveaus in den Singulett-Grundzustand für $B_0 \parallel y'$ gleich sind, sich aber für $B_0 \parallel x', z'$ unterscheiden⁸. Die in Abb. 3 mit ν_K bezeichnete Linie wird in den beobachteten Spektren von den „Durol-Linien“ überlagert.

3. Dublett-Aufspaltung der ENDOR-Linien: Die beobachteten ENDOR-Übergänge sind meist in 2 Linien aufgespalten (Abb. 4). Die Größe der Aufspaltung hängt von der Orientierung und der Kernsorte ab. Für B_0 parallel zu den FS-Achsen werden folgende Werte beobachtet:

	$B_0 \parallel x'$	$B_0 \parallel y'$	$B_0 \parallel z'$
α -Protonen	300 kHz	130 kHz	210 kHz
β -Protonen	80 kHz	60 kHz	120 kHz

Tab. 1. Hfs-Konstanten der α - und β -Protonen in MHz.

Weiter findet man:

a) N-d₂ und N-h₈ zeigen dieselbe 2-fache Aufspaltung mit gleicher Intensität der Dublett-Komponenten.

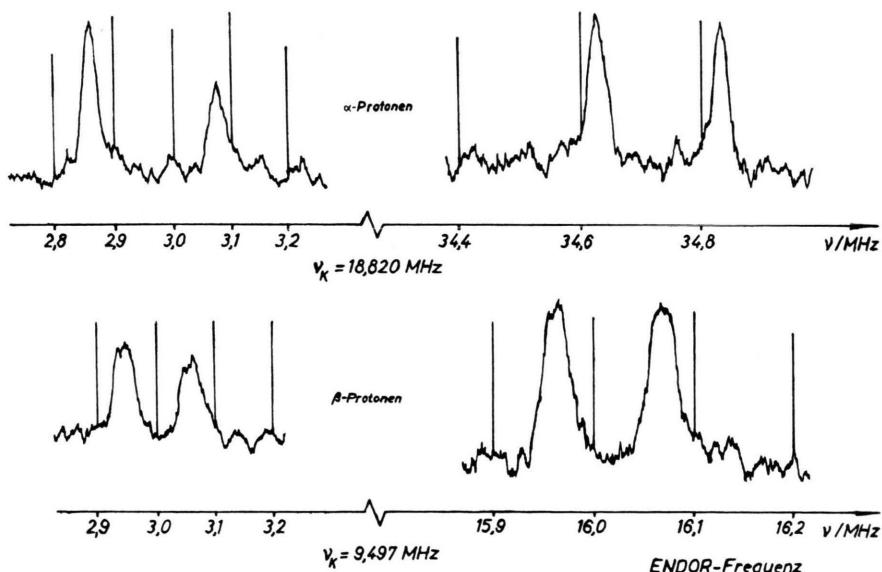


Abb. 4. Ausschnitt aus dem ENDOR-Spektrum von N-d₂ in Durol, B_0 parallel z' . Oberes Teilbild: Summen- und Differenzfrequenz-Dublett der α -Protonen bei Sättigung des ESR-Übergangs $| -1 \rangle \longleftrightarrow | 0 \rangle$ (HL). Unteres Teilbild: Summen- und Differenzfrequenz-Dublett der β -Protonen bei Sättigung des ESR-Übergangs $| +1 \rangle \longleftrightarrow | 0 \rangle$ (NL).

⁷ M. SCHWOERER, Dissertation, Stuttgart 1967.

⁸ H. SIXL, Diplomarbeit, Stuttgart 1968.

b) Die Dublett-Aufspaltung der Deuteriumlinie für B_0 parallel z' beträgt 30 kHz, die der Protonenlinie 210 kHz. Das entspricht ziemlich gut dem Verhältnis der magnetischen Mmente $\mu_D/\mu_P \approx 1/6,5$.

c) Die Größe der Aufspaltung einer Linie ist unabhängig davon, ob dieser Übergang die Summenfrequenz oder die Differenzfrequenz ist und ebenso unabhängig davon, ob er über die Sättigung der Hochfeldlinie oder der Niederfeldlinie nachgewiesen wurde.

d) Die Aufspaltung der α -Linien verschwindet nur bei Rotation in der $y'z'$ -Ebene, wenn sich die ESR-Linien von Hoch- und Niederfeld überschneiden, d. h., wenn die 3 Triplet-Niveaus gleichen Abstand voneinander haben.

e) Die Breite der Dublettkomponenten der β -Linien ist außerhalb der Hauptachsenrichtungen der Feinstruktur so groß, daß sie nicht mehr aufgelöst sind (Linienbreite > 100 kHz).

4. Multiplett-Aufspaltung bei $N-d_1$: Bei den α -Protonen des $N-d_1$ beobachtet man meist 2 leicht gegeneinander verschobene Dubletts verschiedener Intensität. Bei manchen Orientierungen kann man beim intensiveren Dublett gerade noch eine Aufspaltung in 2 weitere Dubletts erkennen (Abb. 5).

5. Winkelabhängigkeit: Bei der Rotation des Kristalls wurde der Winkel in Schritten von 1 bis 5 Grad variiert. Das Signal-Rausch-Verhältnis der ENDOR-Linien nahm außerhalb der Feinstrukturhauptachsenrichtungen stark ab, so daß die gesamte Winkelabhängigkeit über 90° nur bei den besten Proben aufgenommen werden konnte. In den folgenden Abbildungen ist als Ordinate stets die Abweichung $\Delta\nu_E$ der ENDOR-Frequenz ν_E von der freien Kernfrequenz

quenz ν_K aufgetragen. In den Abb. 5 und 6 ist die Winkelabhängigkeit für Monodeuteronaphthalin dargestellt. Bei B_0 parallel y' überlappen sich die ESR-Linien der beiden Moleküle der Einheitszelle (A- und B-Moleküle) ¹.

Beide ESR-Linien werden dann für ENDOR aktiviert, und man beobachtet im Überlappungsbereich der ESR die Winkelabhängigkeit der β -Protonen der A-Moleküle bei Rotation in der $y'z'$ -Ebene und der β -Protonen der A-Moleküle bei Rotation in der $x'y'$ -Ebene (Abb. 5) bzw. der A-Moleküle bei Rotation von B_0 in der $x'y'$ -Ebene und der B-Moleküle in der $y'z'$ -Ebene (Abb. 6). Die Abb. 6 und 7 sind bei B_0 parallel y' im ESR-Überlappungsbereich bezüglich der β -Linien komplementär.

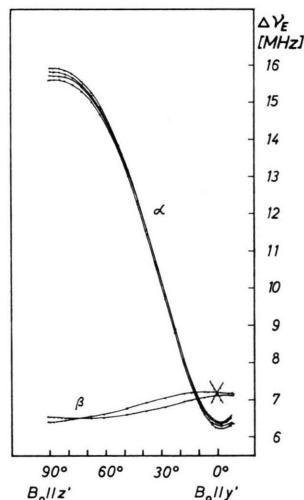


Abb. 6. Winkelabhängigkeit der α - und β -Linien im ENDOR-Spektrum von $N-d_1$ bei Rotation um die z' -Achse. $\Delta\nu_E$ ist der Abstand der freien Kernfrequenz ν_K (Erläuterungen in Abschn. II/4, 5).

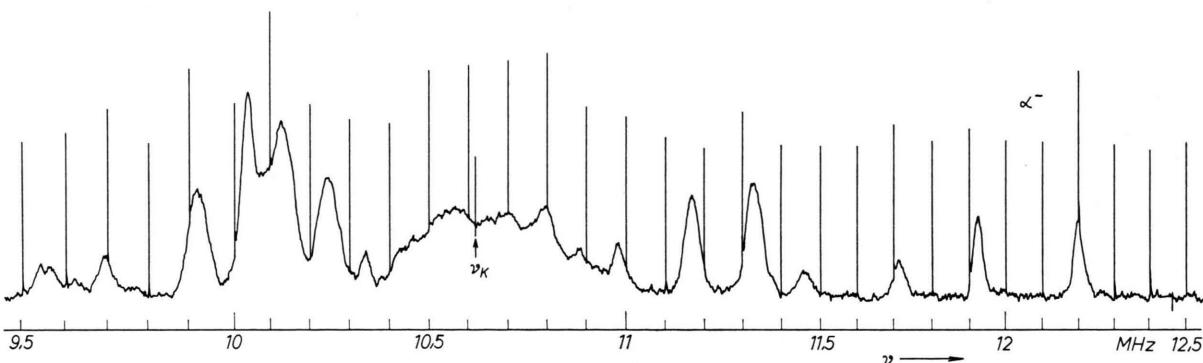


Abb. 5. Ausschnitt aus dem ENDOR-Spektrum von $N-d_2$ in Durol, B_0 parallel x' . Bereich um die freie Protonenfrequenz ν_K bei Sättigung des Übergangs $| -1 \rangle \longleftrightarrow | 0 \rangle$. Bei 12 MHz ist das Differenzfrequenz-Dublett der α -Protonen zu erkennen.

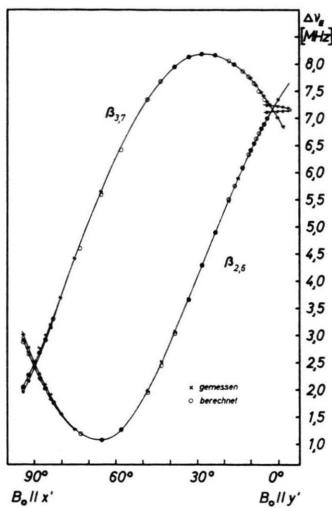


Abb. 7. Winkelabhängigkeit der β -Linien im ENDOR-Spektrum von N-d₁ bei Rotation um die z'-Achse. Die angegebenen Hfs-Konstanten wurden durch Anpassung der berechneten [Gl. (5)] an die gemessene Kurve erhalten.

III. Auswertung

1. Zur Theorie der Hyperfeinstruktur: Die magnetischen Wechselwirkungen des Triplett-Zustandes werden durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = g \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S} + D S_{z'}^2 + E (S_{x'}^2 - S_{y'}^2) + \sum_i \mathbf{S} \tilde{\mathbf{A}}_i \mathbf{I}_i - \mu_K g_I \mathbf{B}_0 \sum_i \mathbf{I}_i \quad (1)$$

beschrieben. Aus früheren Messungen² sind der g -Faktor und die Feinstrukturkonstanten D und E bekannt: $g = 2,0030$, $D = 0,1012 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0,0141 \text{ cm}^{-1}$. $\tilde{\mathbf{A}}$ ist der Tensor der Hfs.

Bei der störungstheoretischen Behandlung des Problems $\mathcal{H} \sigma = W \sigma$ (σ =Spinfunktion, W =Energie-eigenwert) teilt man den Hamilton-Operator in zwei Teile. Das Feinstrukturproblem

$$\mathcal{H}_0 = g \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S} + D S_{z'}^2 + E (S_{x'}^2 - S_{y'}^2) \quad (2)$$

enthält nur Elektronenspinoperatoren. Dieses Feinstrukturproblem muß wegen der relativen Größe von D zur Elektron-Zeeman-Energie geschlossen behandelt werden. Die Lösung dieses Eigenwertproblems liefert die Feldabhängigkeit der ESR-Übergänge als Funktion des Winkels bei konstanter Mikrowellenfrequenz und damit die Winkelabhängigkeit der freien Kernfrequenz ($\nu_K = |\frac{1}{\hbar} g_I \mu_K B_0|$) so-

wie die Kippung der Quantisierungsrichtung des Elektronenspins gegen die Feldrichtung auf Grund der Feinstrukturwechselwirkung.

Den Störoperator

$$\mathcal{H}_S = \mathbf{S} \sum_i \tilde{\mathbf{A}}_i \mathbf{I}_i - g_I \mu_K \mathbf{B}_0 \sum_i \mathbf{I}_i \quad (3)$$

kann man als Wechselwirkung des Kernspins mit einem „effektiven Feld“ verstehen, welches sich vektoriell aus der Richtung von \mathbf{B}_0 , aus der Quantisierungsrichtung von \mathbf{S} und einem Anteil zusammensetzt, der die Elektron-Kern-Wechselwirkung ausdrückt.

$$\mathcal{H}_S = -g_I \mu_K \mathbf{B}_{\text{eff}} \mathbf{I}, \quad \mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_e(\mathbf{S}) + \mathbf{B}_0(\mathbf{z}) = \mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{c} \quad (4)$$

mit

$\mathbf{B}_e(\mathbf{S})$ = Feldanteil am Kernort durch das Elektron,
 \mathbf{z} = Einheitsvektor in Richtung des äußeren Feldes,
 \mathbf{c} = Einheitsvektor in Richtung der Kernspinquantisierungsrichtung;

$$\mathbf{B}_e(\mathbf{S}) = -\frac{1}{g_I \mu_K} \langle S \rangle (a + \tilde{B}) \mathbf{e} = B_e(\mathbf{S}) \cdot \zeta$$

mit

\mathbf{e} = Einheitsvektor in Quantisierungsrichtung von S ; diese ist um den Winkel ε gegen die Feldrichtung gedreht
 $\tan \varepsilon = \langle S \rangle_x / \langle S \rangle_z$,

$\langle S \rangle$ = Erwartungswert des Elektronenspins,
 a = isotrope Hfs-Konstante (Fermi-Kontakt-Term),
 B = Tensor der anisotropen Hfs; fällt mit \mathbf{e} nur dann zusammen, wenn \tilde{B} keine Nichtdiagonalelemente hat, also in den Hfs-Hauptachsenrichtungen,
 $\tilde{A} = a + \tilde{B}$.

Beide Anteile in (4) geben ein effektives Feld in \mathbf{c} -Richtung. Nach der Transformation des Tensors \tilde{B} , der im Hfs-Hauptachsensystem x'', y'', z'' die Form

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} -b-b' & 0 & 0 \\ 0 & -b+b' & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix}$$

hat, ins System x, y, z von B_0 ergeben sich die ENDOR-Übergänge nach $\nu_E = \frac{1}{\hbar} g_I \mu_K |B_{\text{eff}}|$ zu

$$\nu_E = \frac{1}{\hbar} V [\langle S \rangle_z (a + b(3 \cos^2 \gamma - 1) + b' \sin^2 \gamma) - \nu_K]^2 + [\langle S \rangle_z \cdot \frac{1}{2} (-3b + b') \sin 2\gamma]^2 \quad (5)$$

mit

$$\nu_K = \frac{1}{\hbar} g_I \mu_K B_0 \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{1}{\hbar} (z, z'').$$

2. α -Protonen: Aus den Dublett-Schwerpunkten erhält man nach Auswertung der Winkelabhängigkeit mit der Bezeichnung der Hfs-Hauptachsen nach Abb. 1 die Hauptachsenwerte des Tensors \tilde{A} :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\hbar} A_{z'' z''}^x &= -6,40 \text{ MHz}, \\ \frac{1}{\hbar} A_{y'' y''}^x &= -22,80 \text{ MHz}, \\ \frac{1}{\hbar} A_{x'' x''}^x &= -15,86 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

Die Hfs-Konstanten a_a , b_a , b'_a nach (6) ergeben sich aus den Beziehungen

$$\tilde{A} = a + \tilde{B}, \quad \text{Sp } \tilde{B} = 0, \quad a = \frac{1}{3} \sum_k A_{kk}.$$

Die Konstanten a_a , b_a , b'_a sind in Tab. 1 angegeben.

3. β -Protonen: Die Hfs-Hauptachsen fallen hier nicht mit den Feinstrukturhauptachsen zusammen, was aus der Lage der Extremwerte in Abb. 6 zu erkennen ist. Der obere Zweig gehört zu den β -Protonen an den Positionen 3 und 7 (Abb. 1), der untere zu den β -Protonen 2 und 6. Zur Berechnung der Konstanten a_β , b_β , b'_β wurde die Winkelabhängigkeit beider Zweige des ENDOR-Spektrums nach (6) auf einer elektronischen Rechenanlage (Telefunken TR 4) berechnet und dabei die Hfs-Konstanten so angepaßt, bis sich Übereinstimmung der berechneten mit der gemessenen Kurve ergab. Das Ergebnis der Rechnung enthält Tab. 1.

	α	β
a	-15,02	-5,35
b	+ 4,31	+ 2,15
b'	- 3,47	- 0,84

Tab. 1. Hfs-Konstanten der α - und β -Protonen in MHz.

4. Spindichten: Mit dem Verhältnis der isotropen Hfs-Konstanten der α - und β -Protonen ist wegen der Relation zwischen isotroper Hfs-Konstante und Spindichte ($a = \varrho \cdot Q$)⁹ nun auch das Verhältnis der Spindichten bekannt:

$$\frac{\varrho_\alpha}{\varrho_\beta} = \frac{a_\alpha}{a_\beta} = \frac{15,02}{5,35} = 2,81.$$

⁹ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956].

¹⁰ N. M. ATHERTON u. S. I. WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1330 [1961].

Mit dem aus anderen Arbeiten^{2, 10} bekannten Wert für die Spindichte $\varrho_\alpha = 0,219$ und der Normierungsbedingung $4 \varrho_\alpha + 4 \varrho_\beta + 2 \varrho_\gamma = 1$ erhält man die übrigen Spindichten

$$\varrho_\beta = 0,078, \quad \varrho_\gamma = -0,094.$$

Bei unseren ersten ENDOR-Untersuchungen konnten wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses die ENDOR-Linien nur in der Nähe der Feinstrukturhauptachsen untersucht werden. Die Lage der Hfs-Hauptachse z'' der β -Protonen konnte aus diesem Grund bei den früher mitgeteilten Ergebnissen⁵ noch nicht angegeben werden. Irrtümlicherweise wurde den β -Protonen eine breite Linie ($\Delta\nu = 4,1$ MHz, Tab. 1 in⁵) zugeordnet, die keine ENDOR-Linie war. Die daraus abgeleiteten Werte für Q_β und die Spindichten weichen deshalb um ca. 10% von den korrekten Werten ab.

IV. Diskussion

1. Spindichten: In Tab. 2 sind die in dieser Arbeit ermittelten Spindichten den aus anderen Arbeiten bekannten gegenübergestellt. Mit Hilfe der

diese Arbeit	HIROTA, HUTCHISON, PALMER ²	ATHERTON, WEISSMAN ¹⁰
Methode:	ENDOR am Triplett	ESR am Triplett
		ESR am neg. Ion
ϱ_α	0,219	0,219
ϱ_β	0,078	0,062
ϱ_γ	-0,094	-0,063
$\varrho_\alpha/\varrho_\beta$	2,81	3,53
		2,65

Tab. 2. Spindichten.

ENDOR-Methode können die isotropen Hfs-Konstanten sehr genau gemessen werden. Die daraus ableitbaren Werte für die relativen Spindichten stimmen recht gut mit den für das negative Ion¹⁰ gemessenen Größen überein. Dieser Vergleich bestätigt eine frühere Rechnung¹¹, wonach sich die Spindichten von Triplett und Ion nur wenig voneinander unterscheiden.

2. Lage der Hfs-Hauptachsen: β -Protonen: Bei der Auswertung der Winkelabhängigkeit der β -Protonen fällt der kleine Winkel von $25 \pm 1^\circ$ zwis-

¹¹ A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **5**, 51 [1962].

schen der Hfs-Hauptachse z'' und der x' -Achse auf. Die C – H-Bindung liegt dagegen nach den Arbeiten von ROBERTSON⁶ in Richtung der Winkelhalbierenden der beiden benachbarten C – C-Bindungen. Aus den Längen der C – C-Bindungen¹²

$$\begin{aligned} C_1C_2 &= 1,365 \text{ \AA}, & C_1C_9 &= 1,425 \text{ \AA}, \\ C_2C_3 &= 1,404 \text{ \AA}, & C_9C_{10} &= 1,393 \text{ \AA} \end{aligned}$$

ergibt sich für den Winkel zwischen der C – H-Bindung und der x' -Achse $31,5^\circ$. Dieser große Unterschied zur Richtung der Hfs-Hauptachse ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die *Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Protons mit den π -Elektronen der übernächsten C-Atome* nicht vernachlässigt werden darf. Dies gilt besonders für die β -Protonen, die eine α -Position mit ihrer großen Spindichte zum übernächsten Nachbarn haben.

α -Protonen: Auf Grund der relativen Größe der Spindichten an den β - und γ -Positionen und ihres annähernd gleichen Betrages ist der Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit übernächsten Nachbarn im Hinblick auf eine Kippung der Hfs-Hauptachse gegen die C – H-Richtung wesentlich geringer. Das wird durch die Messung bestätigt: Die z'' -Achse fällt innerhalb der Meßgenauigkeit in die C – H-Richtung. Dagegen haben die entgegengesetzten Vorzeichen der β - und γ -Spindichte einen starken Einfluß auf die Konstanten der anisotropen Wechselwirkung.

Die anschauliche Bedeutung von b' ist das Maß der Abweichung des Hfs-Tensors von einer axialen Symmetrie. Für $b' \neq 0$ sind alle drei Hauptachsen-Elemente des Tensors B voneinander verschieden. Für den beträchtlichen Unterschied des Wertes b/b' für α - und β -Protonen sind die unterschiedlichen lokalen Felder auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit übernächsten Nachbarn unter Berücksichtigung der jeweiligen Spindichteverteilung verantwortlich.

3. Dublett-Aufspaltung der ENDOR-Linien: In Abschnitt II, 3 wurde berichtet, daß in N-h₈ und N-d₂ alle ENDOR-Linien eine Dublett-Aufspaltung zeigen. Diese Dublett-Aufspaltung kann wegen ihrer

Größe nicht mit direkter Kern-Kern-Dipol-Wechselwirkung erklärt werden. Auch die Kopplung mehrerer äquivalenter Kerne über den Elektronenspin (Hyperfeinstruktur zweiter Ordnung) führt zu wesentlich kleineren Energieverschiebungen und scheitert als Erklärungs-Möglichkeit für die Dublett-Aufspaltung aus. Wir vermuten, daß die Dublett-Aufspaltung auf die Deformation der Durol-Matrix durch die Naphthalin-Moleküle zurückzuführen ist. Wenn man annimmt, daß es nicht zwei mögliche Einbaulagen A und B des Naphthalin-Moleküls im Durol-Gitter gibt, sondern vier, von denen jeweils zwei bei gleichem Einbauwinkel eine etwas unterschiedliche Störung durch die Durol-Matrix erfahren, lassen sich alle experimentellen Daten erklären. Über ähnliche Beobachtungen in einer p-Terphenyl-Matrix haben kürzlich GERKIN und WINER¹³ berichtet. Weitere Untersuchungen zu dieser Frage sind in Vorbereitung.

4. Multiplett-Struktur von ENDOR-Linien bei N-d₁: In einfach deuteriertem Naphthalin N-d₁ wird das ENDOR-Spektrum noch linienreicher. Wie man bereits aus den hochaufgelösten ESR-Messungen von LAWLER et al.¹⁴ weiß, wird die Äquivalenz der α -Protonen 5 und 8 mit 4 aufgehoben, wenn das Proton 1 durch ein Deuteron ersetzt ist. In N-d₁ beobachtet man dementsprechend ein ENDOR-Dublett für die α -Protonen in Stellung 4 und ein dagegen um ca. 100 kHz verschobenes Dublett für die α -Protonen in Stellung 5 und 8. Die Größe dieser Verschiebung stimmt mit den von LAWLER et al.¹⁴ am negativen Naphthalin-Ion gemessenen Werten gut überein. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie die Dublett-Aufspaltung. – Eine Änderung der Spindichten der β -Protonen bei α -Deuterierung konnte nicht beobachtet werden.

Für viele wertvolle Hilfen beim Entstehen dieser Arbeit sind wir Herrn Dr. G. JESSE sehr dankbar. Die Untersuchungen wurden durch die Stiftung Volkswagenwerk und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für die Herstellung der verwendeten Kristalle sind wir dem Kristall-Laboratorium unseres Institutes sehr dankbar.

¹² J. M. ROBERTSON, *Organic Crystals and Molecules*, New York 1953.

¹³ R. E. GERKIN u. A. M. WINER, *J. Chem. Phys.* **47**, 2504 [1967].

¹⁴ R. G. LAWLER, J. R. BOLTON, M. KARPLUS u. G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.* **47**, 2149 [1967].