

Indirekte Bestimmung kurzer Relaxationszeiten von paramagnetischen Ionen in wäßriger Lösung

K. GLEMSER, U. HAEBERLEN und R. HAUSSER

I. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 424—427 [1969]; eingegangen am 16. November 1968)

The width of the first Hfs-line of the Mn^{++} EPR-spectrum in aqueous solutions with added diamagnetic and paramagnetic iron group or rare earth ions was measured at 3 cm wavelength and at 300 °K. The difference ΔH_D in linewidth of Mn^{++} in the paramagnetic and diamagnetic salt solutions is ascribed to dipolar interaction between Mn^{++} and the other paramagnetic ions e. g. Co^{++} , Ni^{++} and Ce^{3+} . The relaxation times τ_s of these ions are too short for the EPR-spectrum to be detected in liquids. From the excess linewidth ΔH_D relaxation times τ_s for Co^{++} , Ni^{++} and Ce^{3+} are estimated which agree well with τ_s results from proton relaxation measurements in paramagnetic salt solutions.

Die Relaxationszeiten τ_s der Elektronenspins vieler paramagnetischer Ionen sind in wäßrigen Lösungen so kurz, daß kein EPR-Spektrum nachgewiesen werden kann¹. Eine direkte Messung von τ_s ist daher nicht möglich. Einige Abschätzungen solch kurzer Relaxationszeiten sind aus Untersuchungen der paramagnetischen Resonanz und Relaxation von Protonen in Lösungen der Ionen der Eisengruppe und der Gruppe der seltenen Erden bekannt²⁻⁷. Um über τ_s einiger solcher Systeme — Co^{++} , Ni^{++} und Ce^{3+} — weitere Informationen zu erhalten, wird in dieser Arbeit deren Wechselwirkung mit einem zweiten Elektronenspinsystem, dessen EPR-Spektrum in flüssigen Lösungen beobachtet werden kann, untersucht. Für dieses zweite Spinsystem wurde eine wäßrige $MnSO_4$ -Lösung gewählt. Mn^{++} besitzt in verdünnten Lösungen ein leicht nachweisbares, voll aufgelöstes Hyperfeinstruktur-(Hfs) Spektrum.

Zur indirekten Bestimmung der Relaxationszeiten von Co^{++} , Ni^{++} und Ce^{3+} wurde die Breite ΔH der ersten Hfs-Linie des Mn^{++} -EPR-Spektrums in Abhängigkeit von der Konzentration der Salze $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $Ce(NO_3)_3$ gemessen. Um die Wechselwirkung zwischen Mn^{++} und Co^{++} , Ni^{++} bzw. Ce^{3+} (Spin-Spin-Wechselwirkung) von der Wechselwirkung der Mn^{++} -Ionen mit den fluktuierenden elektrischen und magnetischen Feldern der Anionen und H_2O -Dipole der Solvathülle (Spin-Gitter-Wechsel-

wirkung) zu separieren, wurde außerdem die Breite ΔH_G der Hfs-Linie in Abhängigkeit von der Konzentration der diamagnetischen Salze $ZnSO_4$ und $La(NO_3)_3$ gemessen. Unter der Annahme, daß die Spin-Gitter-Relaxation der Mn^{++} -Ionen bei konstanter Temperatur nur von Konzentration und Art der Anionen der gelösten Salze und von der Ionenstärke der Lösung abhängt, kann die Differenz $\Delta H_D \equiv \Delta H - \Delta H_G$ auf die Wechselwirkung zwischen Mn^{++} und Co^{++} , Ni^{++} bzw. Ce^{3+} zurückgeführt werden. Die Ionen der dia- und paramagnetischen Salze, die miteinander verglichen werden, sind jeweils von derselben Gruppe der Übergangselemente, sie haben die gleiche Wertigkeit und sind mit derselben Anionenart verbunden.

1. Durchführung der Experimente und Meßergebnisse

Die Mn^{++} -Spektren wurden mit einem X-Band EPR-Spektrometer mit 470 Hz Magnetfeldmodulation aufgenommen. Um den Effekt der Überlagerung der 6 Hfs-Linien des Mn^{++} -Spektrums bei zunehmender Linienverbreiterung möglichst klein zu halten, wurde die Breite der ersten Hfs-Linie auf der Seite kleiner Magnetfeldstärke ($m_K = +5/2$) gemessen. Als Linienbreite ΔH wird der volle Abstand der Extrema der differenzierten Absorptions-

¹ S. A. ALTSCHULER u. B. M. KOSYREW, Paramagnetische Elektronenresonanz, Harri Deutsch Verlag, Zürich und Frankfurt/M. 1964.

² L. O. MORGAN u. A. W. NOLLE, J. Chem. Phys. **31**, 365 [1959].

³ N. BLOEMBERGEN u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **34**, 842 [1961].

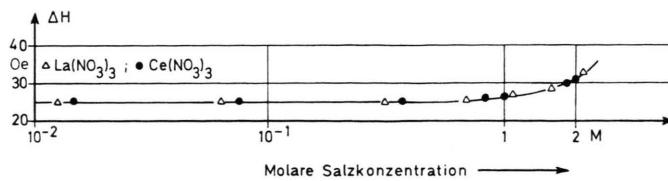
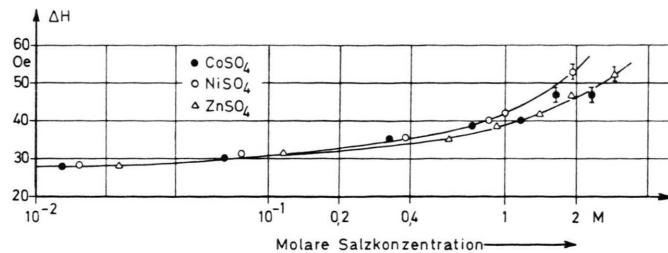
⁴ Z. LUZ u. S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **40**, 1058, 1066 [1964].

⁵ U. LINDNER, Ann. Physik, Leipzig **16**, 319 [1965].

⁶ G. HELD, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1966.

⁷ F. NOACK, Dissertation, Universität Stuttgart 1967.





linie definiert. Die Magnetfeldstärke wurde mit einer Hall-Sonde gemessen, diese war mittels Protonenresonanz geeicht. Die Konzentration der Mn^{++} -Ionen wurde konstant gehalten und zu $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter gewählt. Die Untersuchungen erfolgten bei $(27 \pm 1)^\circ C$.

Abb. 1 zeigt für je eine Meßreihe die Abhängigkeit der Breite der ersten Mn^{++} -Hfs-Linie von der Konzentration der Salze $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $ZnSO_4$, Abb. 2 entsprechend die Abhängigkeit von der $Ce(NO_3)_3$ - und $La(NO_3)_3$ -Konzentration. Die Linienbreite ist in den $Ce(NO_3)_3$ - und $La(NO_3)_3$ -Lösungen gleich, d. h. die Wechselwirkung zwischen Mn^{++} und Ce^{3+} hat keinen meßbaren Einfluß auf die Manganlinie. Die Zunahme der Linienbreite mit wachsender NO_3 -Konzentration (Abb. 2) kann mit dem Eindringen der Anionen in den Mn^{++} -Hydratkomplex erklärt werden^{8,9}. Die elektrischen Felder in der Umgebung der Mn^{++} -Ionen ändern sich dabei stark und führen über die Spin-Bahn- und Spin-Spin-Kopplung der 3d-Elektronen zu verstärkter Spin-Gitter-Relaxation.

Analog kann die Hauptzunahme der Linienbreite in Abb. 1 mit der Wechselwirkung zwischen Mn^{++} - und SO_4^{2-} -Ionen erklärt werden⁸; die Meßpunkte der $NiSO_4$ -Lösungen liegen jedoch über denen von $CoSO_4$ und $ZnSO_4$. In Abb. 3 a-c ist für alle Meßreihen in doppelt logarithmischem Maßstab die Än-

Abb. 1. Breite ΔH der ersten Hfs-Linie ($m = +5/2$) des Mn^{++} -EPR-Spektrums in einer $3 \cdot 10^{-3}$ mol. $MnSO_4$ -Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Salze $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $ZnSO_4$.

Abb. 2. Breite ΔH der ersten Hfs-Linie des Mn^{++} -EPR-Spektrums in einer $3 \cdot 10^{-3}$ mol. $MnSO_4$ -Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Salze $La(NO_3)_3$ und $Ce(NO_3)_3$.

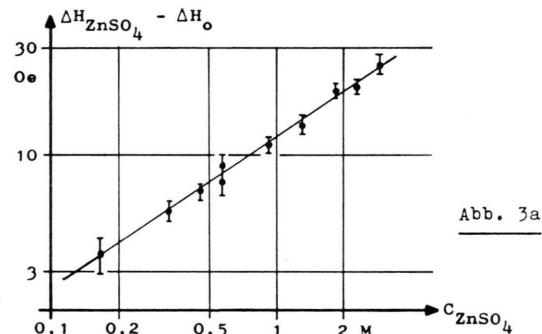


Abb. 3a

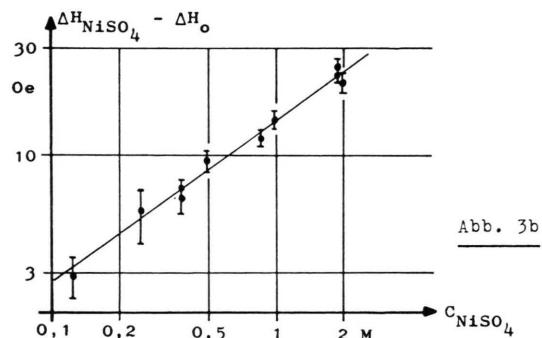


Abb. 3b

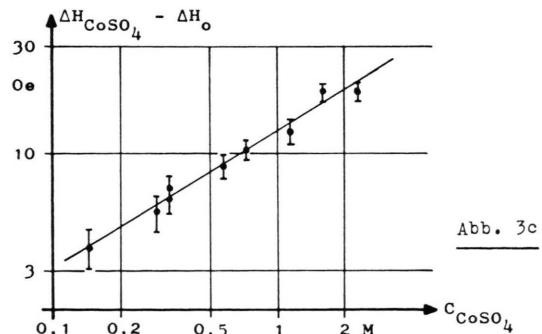


Abb. 3c

⁸ R. G. HAYES u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **40**, 377 [1964].
⁹ P. G. TISCHKOV u. G. P. WISCHNEWSKAYA, Soviet Phys.-JETP **11**, 243 [1960].

Abb. 3 a-c. Änderung $\Delta H - \Delta H_0$ ($\Delta H_0 = 28$ Oe) der Breite der ersten Hfs-Linie von Mn^{++} in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der Salze $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $ZnSO_4$.

derung $\Delta H - \Delta H_0$ gegen die Konzentration der Salze ZnSO_4 , NiSO_4 und CoSO_4 aufgetragen. Die Meßpunkte können jeweils durch eine Gerade verbunden werden; für die weitere Auswertung werden diese Geraden benutzt.

Die Geraden von NiSO_4 (Abb. 3 b) und ZnSO_4 (Abb. 3 a) haben verschiedene Steigung. Der Unterschied

$$\Delta H_D \equiv (\Delta H_{\text{NiSO}_4} - \Delta H_0) - (\Delta H_{\text{ZnSO}_4} - \Delta H_0)$$

ist im Rahmen der Meßgenauigkeit der Konzentration C_s der gelösten Salze proportional:

$$\Delta H_D = B \cdot C_s, \quad \text{wobei } B = 3,7 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Oe}}{\text{Ionen/cm}^3} \text{ ist.}$$

Den Beitrag ΔH_D zur Breite der Mn^{++} -Hfs-Linie schreiben wir der Wechselwirkung zwischen Mn^{++} und Ni^{++} zu. Mit dem Ergebnis des nächsten Abschnitts kann aus ΔH_D eine mittlere Elektronenspinrelaxationszeit τ_s der Ni^{++} -Ionen berechnet werden.

Der Unterschied zwischen den Geraden von CoSO_4 (Abb. 3 c) und ZnSO_4 (Abb. 3 a) zeigt keinen konzentrationsabhängigen Verlauf, die Differenzen streuen im Bereich des Meßfehlers von ca. 1 Oe. Eine Wechselwirkung zwischen Mn^{++} und Co^{++} kann daher auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden.

2. Theorie

Die Rechnung, welche den Zusammenhang zwischen ΔH_D und τ_s herstellt, kann in Analogie zur Berechnung der Relaxationszeiten von Protonen in Lösungen paramagnetischer Ionen durchgeführt werden. Die Brownsche Bewegung der Ionen wird dabei durch eine isotrope statistische Translation beschrieben^{10, 11}.

$$\frac{1}{T_2^{(D)}} = \frac{\beta^4}{\hbar^2} g_I^2 g_s^2 S(S+1) [\frac{1}{6} J_0(\tau_1; 0) + \frac{1}{24} J_0(\tau_2; \omega_I - \omega_s)$$

Der Hamilton-Operator des untersuchten Mn^{++} -Spinsystems ist

$$\mathfrak{H}(t) = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_1(t)$$

mit dem zeitunabhängigen Teil

$$\mathfrak{H}_0 = g_I \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + A \mathbf{K} \cdot \mathbf{I}$$

($g_I = g$ -Faktor, $I = \text{Elektronenspin}$, $K = \text{Kernspin}$ von Mn^{++} , $\mathbf{H} = \text{magnetische Feldstärke}$, $A = \text{Konstante der Hyperfeinwechselwirkung}$, $\beta = \text{Bohrsches Magneton}$) und dem zeitabhängigen Teil

$$\mathfrak{H}_1(t) = \mathfrak{H}_G(t) + \mathfrak{H}_D(t).$$

Der Anteil $\mathfrak{H}_G(t)$ charakterisiert die Spin-Gitter-Wechselwirkung der Mn^{++} -Ionen; sein Einfluß auf die Mn^{++} -Linienbreite kann nicht explizit berechnet werden, er wird über die diamagnetischen Salzlösungen dem Experiment entnommen.

$\mathfrak{H}_D(t)$ beschreibt die magnetische Dipolwechselwirkung¹⁰ zwischen Mn^{++} und Co^{++} , Ni^{++} bzw. Ce^{3+} . Eine zusätzliche Austauschwechselwirkung zwischen den Ionen kann vernachlässigt werden, da keine Abnahme der Aufspaltung der Hyperfeinstruktur¹² des Mn^{++} -Spektrums beobachtet wurde.

Unter der Annahme, daß die Elektronenspinrelaxation exponentiell verläuft, kann die transversale Relaxationszeit T_2 nach REDFIELD¹³ berechnet werden.

Sofern zwischen Spin-Gitter- und Spin-Spin-Wechselwirkung keine Korrelation besteht, tragen $\mathfrak{H}_G(t)$ und $\mathfrak{H}_D(t)$ additiv zu $1/T_2$ bei:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{(G)}} + \frac{1}{T_2^{(D)}}. \quad (1)$$

Für den Beitrag der magnetischen Dipolwechselwirkung zu $1/T_2$ errechnet man:

$$\frac{1}{T_2^{(D)}} = \frac{\beta^4}{\hbar^2} g_I^2 g_s^2 S(S+1) [\frac{1}{6} J_0(\tau_1; 0) + \frac{1}{24} J_0(\tau_2; \omega_I - \omega_s) + \frac{3}{4} J_1(\tau_1; \omega_I) + \frac{3}{2} J_1(\tau_2; \omega_s) + \frac{3}{8} J_2(\tau_2; \omega_I + \omega_s)]. \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_2^{(D)}} = \frac{\beta^4}{\hbar^2} g_I^2 g_s^2 S(S+1) [\frac{1}{6} J_0(\tau_1; 0) + \frac{1}{24} J_0(\tau_2; \omega_I - \omega_s) + \frac{3}{4} J_1(\tau_1; \omega_I) + \frac{3}{2} J_1(\tau_2; \omega_s) + \frac{3}{8} J_2(\tau_2; \omega_I + \omega_s)]. \quad (2)$$

Aus dem Pfeiferschen Ausdruck für J_1 erhält man mit den Vereinfachungen $\omega \tau_s \ll 1$ und $\tau_s/\tau_d \ll 1$ (Definition von τ_d in Ref. ¹¹) :

$$J_1(\tau_s; \omega) = \frac{16 \pi C_s \tau_s}{45 a^3} \quad (3)$$

($a = \text{minimal möglicher Abstand eines Ionenpaares } I-S$). Mit J_1 und den Beziehungen¹¹ $J_2 = 4 J_1$ bzw.

¹⁰ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961.
¹¹ H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961].
¹² D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **27**, 1087 [1957].

¹³ A. G. REDFIELD, IBM J. Res. Develop. **1**, 19 [1957]. — A. G. REDFIELD, in Advances in Magnetic Resonance, Vol. **1**, Pergamon Press, New York 1964, p. 1.

$J_0 = 6 J_1$ wird

$$\frac{1}{T_2^{(D)}} = \frac{16 \pi}{9} \frac{g_I^2 g_s^2 \beta^4 C_s S(S+1)}{\hbar^2 a^3} \tau_s. \quad (4)$$

Im Falle $\tau_1 \neq \tau_2$ ist τ_s der Mittelwert

$$\tau_s \equiv \frac{1}{20} (7 \tau_1 + 13 \tau_2).$$

Da nach obiger Annahme das Spinsystem exponentiell relaxieren soll, zeigt die Hfs-Linie Lorentz-Form – was mit der experimentell beobachteten Linie in guter Näherung übereinstimmt – und zwischen Linienbreite ΔH und Relaxationszeit T_2 besteht der Zusammenhang

$$\Delta H = \frac{2 \hbar}{\sqrt{3} g_I \beta T_2}.$$

Der Beitrag ΔH_D der Dipolwechselwirkung zur Gesamtspektrenbreite ΔH ist daher

$$\begin{aligned} \Delta H_D &= \frac{2 \hbar}{\sqrt{3} g_I \beta T_2^{(D)}} \\ &= \frac{32 \pi}{9 \sqrt{3}} \frac{g_I g_s^2 \beta^3 C_s S(S+1)}{\hbar a^3} \tau_s. \end{aligned} \quad (5)$$

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Meßergebnis $\Delta H_D = B \cdot C_s$ für Ni^{++} kann über die errechnete Beziehung (5) zwischen ΔH_D und τ_s eine mittlere Relaxationszeit τ_s für das Ni^{++} -Spinsystem bestimmt werden:

$$\tau_s = \frac{9 \sqrt{3}}{32 \pi} \frac{\hbar B a^3}{g_I g_s^2 \beta^3 S(S+1)} \quad (6)$$

$a = 5,2 \text{ \AA}$ Für den kleinsten Abstand a der Spins I und S wird der doppelte Komplexionsradius bekannter paramagnetischer Ionen¹⁴ angenommen.

$g_I = 2$ g -Faktor von Mn^{++} .
 $g_s = 2,25$ g -Faktor kristalliner hydratisierter Ni -Salze¹.
 $S = 1$ Elektronenspin von Ni^{++} .

Diese Daten ergeben für Ni^{++} : $\tau_s = 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ (27°C). Wegen der Unsicherheit von B und a kann τ_s um 30 bis 50% von diesem Wert abweichen.

Für die anderen Ionen kann im Rahmen der Meß-

genauigkeit $B' < B/4$ angenommen und damit eine obere Grenze für τ_s abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \tau_s &< 2 \cdot 10^{-12} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Ce}^{3+}, \\ \tau_s &< 3 \cdot 10^{-13} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Co}^{++}. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen gut mit den Daten überein, die aus Untersuchungen der Resonanz und Relaxation von Protonen in Lösungen paramagnetischer Ionen bekannt sind:

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten entnehmen MORGAN und NOLLE²

$$\tau_s = 3 \cdot 10^{-12} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Ni}^{++}.$$

Aus der Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten erhält NOACK⁷ bei 25°C :

$$\tau_s < 2 \cdot 10^{-12} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Co}^{++} \text{ und } \text{Ni}^{++}.$$

LUZ und MEIBOOM⁴ entnehmen der Protonenresonanz in Methanol-Wasser-Mischungen bei -60°C die Werte

$$\begin{aligned} \tau &\approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Ni}^{++} \\ \text{und} \quad \tau_s &\approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ sec} \quad \text{für } \text{Co}^{++}. \end{aligned}$$

Nach HELD⁶ folgt aus der Frequenzunabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten für Ce^{3+} die Abschätzung: $\tau_s < 8 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$.

Schlußbemerkung

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung kurzer Relaxationszeiten paramagnetischer Ionen – einschließlich der hier angewandten – unterscheiden sich nicht wesentlich: Annahmen über ein Bewegungsmodell müssen gemacht und unbekannte atomistische Daten – wie z. B. der Komplexionsradius – müssen geschätzt werden. Exakte Werte sind offenbar erst dann zu erwarten, wenn es gelingt, Relaxationszeiten in der Größenordnung von 10^{-12} sec direkt zu messen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER, der diese Arbeit ermöglicht und unterstützt hat. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft maßgeblich gefördert.

¹⁴ R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].