

Systematische Untersuchungen der dynamischen Protonenpolarisation in organischen Kristallen mit eingebauten Radikalzentren*

K. GRUDE ** und W. MÜLLER-WARMUTH

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM, Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1532—1541 [1969]; eingegangen am 10. Juli 1969)

In order to produce high proton polarizations, several organic hydrocarbons have been doped with stable free radical molecules. Through the "solid state effect" a part of the electronic polarization in a magnetic field has been transferred to the protons of these materials. For this purpose, the "forbidden electronic transitions" of the combined electron-proton system have been saturated at about 37 GHz. The enhancement factor of the dynamic proton polarization was measured by pulsed NMR at 56 MHz. In phenanthrene with about 4 w.% bis-diphenyl-phenylallyl (BPA) a maximum polarization of 10.5% has been obtained at 1.5 °K and 13 200 gauss. This value may be increased by extending the temperature and magnetic field range. Systematic investigations in numerous organic systems have been carried out and have particularly yielded data on the frequency dependence and on the saturation behaviour of the enhancement curves. — Spin temperature theories of dynamic polarization have been considered to explain the results and to find possibilities for improving the polarization. In particular, the exchange interaction of the radicals and the distinction between relaxing and polarizing paramagnetic centres had to be taken into account.

Die Erzeugung hoher Absolutpolarisation ist insbesondere für Hoch- und Niederenergiestreuexperimente der modernen Kernphysik von Interesse. Da die statische Protonenpolarisation selbst bei einer Temperatur von 1 °K und einem Magnetfeld von 20 000 Gauß nur 0,2% beträgt, überträgt man mit Hilfe des sogen. „Festkörpereffekts“^{1, 2} eine unter gleichen Bedingungen viel höhere Elektronenspinpolarisation auf die Protonen. Zu diesem Zweck werden Systeme ausgewählt, die gleichzeitig Kern- und Elektronenspins enthalten, und man sättigt einen der in nullter Näherung verbotenen magnetischen Resonanztübergänge des gekoppelten Systems³. Höchste Polarisationen wurden auf diese Art an den Kristallwasserprotonen von Lanthan(-Neodym)-Magnesium-Doppelnitrat erreicht^{4, 5}.

Bei den Anwendungen stören in diesem Material die relativ vielen schweren Kerne neben wenigen Protonen. Man hat sich deshalb bemüht, Protonenpolarisation durch Festkörpereffekt in Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. BORGHINI und ABRAGAM demonstrierten diese Möglichkeit 1959 an Polystyren

mit eingebauten Radikalen⁶. Eigene Versuche zeigten 1963, daß sich beträchtliche Vergrößerungen der Protonenpolarisation in eingefrorenen organischen Lösungen freier Radikale erzielen lassen⁷. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene freie Radikale in eine Reihe von Kohlenwasserstoffen eingebaut und der Festkörpereffekt in einem Magnetfeld von 13 200 Gauß und bei Temperaturen bis zu 1,5 °K systematisch untersucht. Die Ergebnisse werden mit Hilfe modifizierter Spintemperaturkonzepte interpretiert, um zugleich nach Möglichkeiten zu suchen, noch höhere Vergrößerungsfaktoren der dynamischen Kernpolarisation zu erreichen.

1. Experimentelle Einzelheiten

Das Schema der experimentellen Anordnung zeigt Abb. 1. Die Probe befindet sich in einem zylindrischen H_{002} -Hohlraumresonator und dieser im Heliumbad eines Metallkryostaten. Die Resonatorabstimmung erfolgt von außerhalb des Kryostaten. Die hier bevorzugte seitliche Ankopplung des Resonators an den Mikrowellenhohlleiter bietet den Vorteil, daß die Proben von oben ein-

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. W. MÜLLER-WARMUTH, Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM, Casella Postale No. 1, I-21027 Ispra (Varese), Italien.

* Die vorliegende Arbeit enthält wesentliche Teile der Doktorarbeit von KLAUS GRUDE, Universität Mainz 1968.

** Jetzige Adresse: Siemens AG, Zentrallabor, München.

¹ A. ABRAGAM u. W. G. PROCTOR, C. R. Acad. Sci. Paris **246**, 2253 [1958].

² E. ERB, J. L. MOTCHANE u. J. UEBERSFELD, C. R. Acad. Sci. Paris **246**, 2121 und 3050 [1958].

³ Zusammenfassende Übersicht: A. ABRAGAM u. M. BORGHINI, Pogr. Low Temp. Phys. 1962, S. 384 ff.

⁴ T. J. SCHMUGGE u. C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. Letters **9**, 268 [1962].

⁵ M. BORGHINI, P. ROUBEAU u. C. RYTER, Helv. Phys. Acta **38**, 661 [1965].

1803 [1959].

⁶ M. BORGHINI u. A. ABRAGAM, C. R. Acad. Sci. Paris **248**,

⁷ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **18 a**, 1129 [1963].



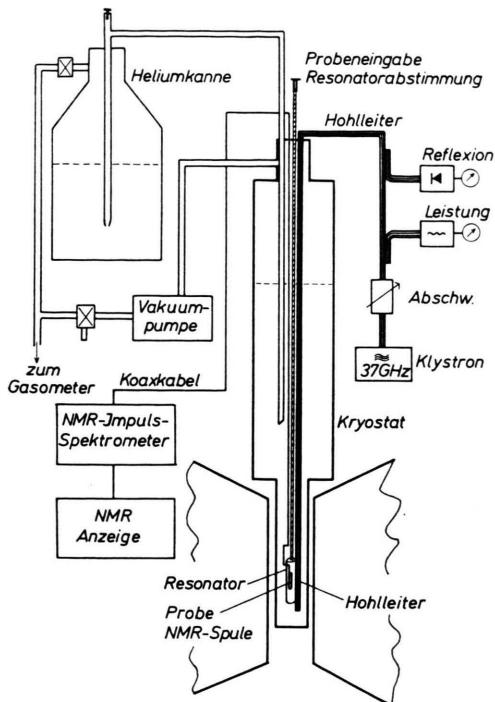


Abb. 1. Blockschema der experimentellen Anordnung.

geführt und auch während des Betriebes gewechselt werden können.

Zur Sättigung der Elektronenresonanz wird die Leistung eines 37 GHz-Klystrons direkt zum Resonator geführt. Dabei wird lediglich ein kleiner Anteil zur Leistungsmessung ausgekoppelt und zur Abstimmung des Resonators ein Teil der reflektierten Leistung gemessen. Ein besonderes Problem ist die Sättigung der „verbotenen Übergänge“. Während bei der Sättigung der normalen ESR-Linie nur Bruchteile der Mikrowellenleistung in den Resonatorwänden verbraucht werden und ein wesentlicher Teil durch die Zeeman-Übergänge vom Spinsystem absorbiert wird, ist es beim Festkörpereffekt gerade umgekehrt. Wenn bei kurzen Relaxationszeiten hohe Leistungen erforderlich werden, kann eine Aufheizung der Wände auftreten. Die Sättigungsleistung ist letztlich durch die Forderung begrenzt, die Proben temperatur konstant halten zu müssen. Als Klystron wurde hier ein bereits vorhandenes 15 Watt „Floating Drift Tube“-Klystron 8 FK 1 benutzt. Die volle Leistung wurde dabei natürlich nicht ausgenutzt.

Als Kernresonanzspektrometer zum Nachweis der Protonenmagnetisierung und ihrer Vergrößerung durch Festkörpereffekt wurde eine Impulsapparatur für 56 MHz eingesetzt. Man hat dadurch den Vorteil, keine Magnetfeldmodulation zu benötigen, und die Mikrowelle wird immer nur an einer festen Stelle der Elektronenresonanz eingestrahlt. Weiterhin können mit dem Impulsspektrometer die Relaxationszeiten der Protonen sofort gemessen werden. Die Impulsleistung beträgt etwa 1200 Watt; ein 90°-Impuls hat je nach Proben-

spule eine Länge von 1 bis 10 μ sec. Die Spule besteht aus vier länglichen Windungen, um eine zu starke Bedämpfung des Resonators zu vermeiden. Die Kondensatoren des Probenkreises sind unmittelbar an der Außenwand des Mikrowellenresonators angebracht. Die Zuleitung wird parallel zum Hohlrohr für die Mikrowelle geführt. Relativ niedrige Kreisgüten zwischen 25 und 30 erlauben eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von $\pm 0,5$ MHz ohne Neuabstimmung des Probenkreises.

Der Kryostat wurde eigens für die vorliegenden Experimente konstruiert und in der Formgebung der Magnetspaltbreite von 4 cm angepaßt. Es handelt sich um einen Badkryostaten aus Messing mit einem Fassungsvermögen von 1,5 l flüssigen Heliums. Temperaturen zwischen 4,2 °K und unter dem λ -Punkt konnten auch bei (nicht zu starker) Mikrowelleneinstrahlung über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden. Der Verbrauch an flüssigem Helium betrug etwa 35 cm^3/h . Er stieg bei einer Mikrowelleneinstrahlung von 200 mW auf das Doppelte. Zur Erzeugung von Proben temperaturen unter 4,2 °K diente eine Vakuumpumpe mit einer Pumpleistung von 60 m^3/h . Die Temperaturmessung erfolgte mit Kohlewiderständen und durch eine Druckmessung des Gases über dem flüssigen Helium.

Der Vergrößerungsfaktor der dynamischen Protonenpolarisation durch Festkörpereffekt wurde durch Vergleich der Amplituden des freien Induktionsabfalls nach einem 90°-Impuls bestimmt. Einmal wurde ohne Mikrowelleneinstrahlung gemessen, dann zur Untersuchung des Sättigungsverhaltens bei verschiedenen Mikrowellenleistungen. Die Frequenzabhängigkeit des Festkörpereffektes wurde durch Änderung des statischen Magnetfeldes um den Elektronenresonanzwert herum und durch Sättigungsmessungen bei verschiedenen Feldstärken bestimmt.

Der Einbau der freien Radikalmoleküle in die organischen Trägersubstanzen erfolgte durch Auflösen in den Flüssigkeiten bei entsprechend hohen Temperaturen und Abkühlung unter definierten Bedingungen. Die Proben wurden von Sauerstoff gereinigt und in Glaskrüppchen abgeschmolzen. Die Wahl der Materialien, der Radikalkonzentration und der Einfrierbedingungen war Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

2. Experimentelle Ergebnisse

Zunächst einmal wurde untersucht, inwieweit sich in den zur Diskussion stehenden Systemen überhaupt eine Protonenpolarisation erzeugen läßt und inwieweit diese von den vorgegebenen Bedingungen abhängt. An freien Radikalen wurden bei diesen Untersuchungen verwandt: Bis-diphenyl-p-chlorphenylallyl (Cl-BPA), Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH), Di-t-butylnitroxyl (DBN), Tri-t-butylphenoxy (TBP), Amino-di-t-butylphenoxy (ATBP) und Tetrachlorsemichinon (TCSC). Die höchsten

Vergrößerungsfaktoren wurden mit BPA und DPPH gefunden. In Tab. 1 sind einige Ergebnisse über die erreichten Maximalvergrößerungen P/P_0 zusammengestellt (P = Protonenpolarisation in Feldrichtung bei Mikrowelleneinstrahlung, P_0 = Boltzmann-Wert von P bei der entsprechenden Temperatur). Die weiteren Ergebnisse unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den für Tab. 1 ausgewählten. Mit den Radikalen DBN, TBP und ATBP ergaben sich durchweg, auch in anderen als den in Tab. 1 aufgeführten organischen Trägersubstanzen, geringere Vergrößerungen. Das Radikal TCSC ließ sich schwer bei den gewünschten Temperaturen stabilisieren.

Aus Tab. 1 ersieht man insbesondere die typischen Abhängigkeiten von der Konzentration und der Einfrierbedingung. Die angegebenen Werte für $(P/P_0)_{\max}$ bei $4,2^{\circ}\text{K}$ gelten für Mikrowellenleistungen von $300 - 500 \text{ mW}$, die bei den tieferen Temperaturen für $50 - 100 \text{ mW}$. Die Radikalkonzentrationen beziehen sich auf Gewichtsprozente. Die dritte Spalte von Tab. 1 gibt an, ob die Festkörperprobe durch langsames Abkühlen der Lösung an Luft, in Stickstoff- oder Heliumgas („langsam“) oder durch „Abschrecken“ („schnell“) erhalten wurde.

Die Frequenzabhängigkeit und das Sättigungsverhalten des Festkörpereffektes in einigen charakteristischen Systemen können an Hand der Abb. 2 bis

Probe	Radikal	Einfrieren	Temp. in $^{\circ}\text{K}$	$(P/P_0)_{\max}$
Benzol	2 % TBP	langsam	95	3
Toluol	1,6% BPA	langsam	4,2	10
	2,3% BPA	langsam	4,2	33
		schnell	4,2	28
	3 % BPA	langsam	4,2	48
Dipropyl- äther	1,3% DPPH	langsam	3,2	30
			2,5	56
			1,5	88
Tetrahydrofuran	1 % TBP	langsam	4,2	32
Diisopropyläther	3 % DPPH	langsam	98	4
			4,2	26
Naphthalin	2,2% DBN	langsam	107	7
Diphenyl	3,3% BPA	langsam	300	52
			4,2	46
	0,5% BPA	langsam	4,2	6
	2,5% BPA	langsam	4,2	60
o-Terphenyl Phenanthren		schnell	4,2	14
	5,6% BPA	langsam	4,2	80
	8 % BPA	langsam	300	68
			4,2	53
			1,5	62
	5,2% BPA	langsam	4,2	39
	3,5% BPA	langsam	4,2	60
			300	125
	4,6% BPA	langsam	4,2	104
			1,5	100
	10,7% BPA	langsam	4,2	55

Tab. 1. Maximal-Vergrößerungsfaktoren der dynamischen Protonenpolarisation durch Festkörpereffekt.

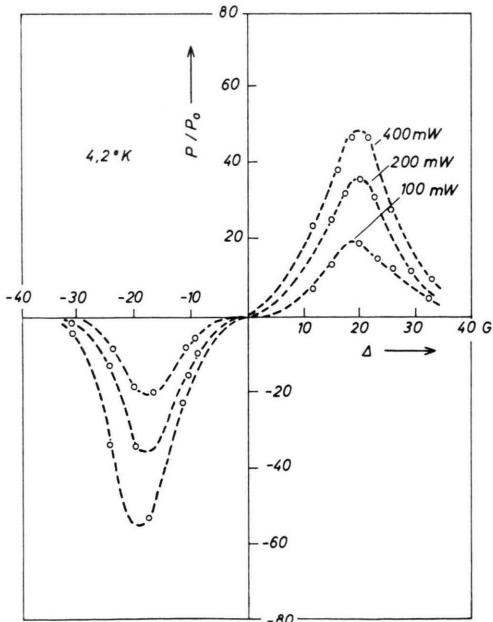
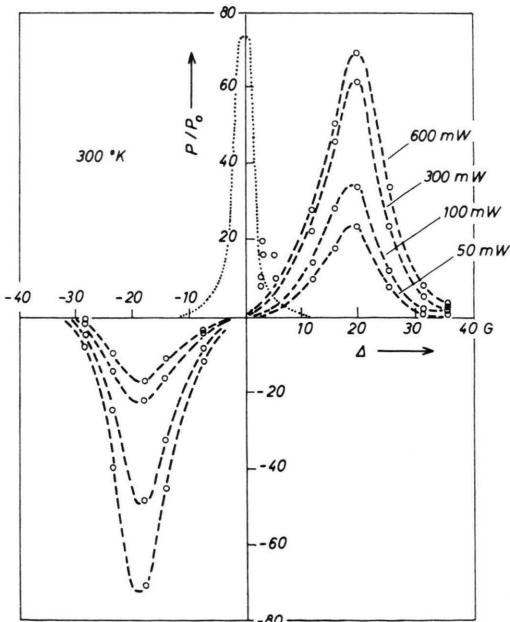


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit und Sättigungsverhalten des Festkörpereffektes für Diphenyl + 7% BPA, langsam an Luft kристallisiert. Magnetfeld: 13 200 Gauss, Protonenresonanz 56,2 MHz, Zentrum der Elektronenresonanz 37,0 GHz.

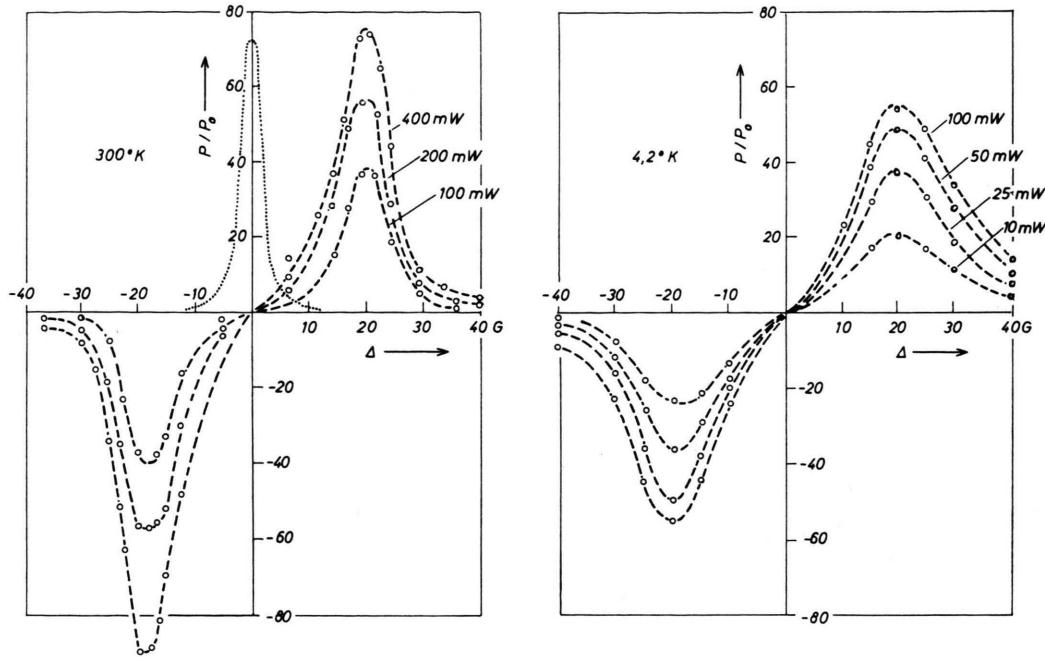


Abb. 3. Ergebnisse wie in Abb. 2 für Phenanthren + 10,7% BPA, langsam an Luft kristallisiert.

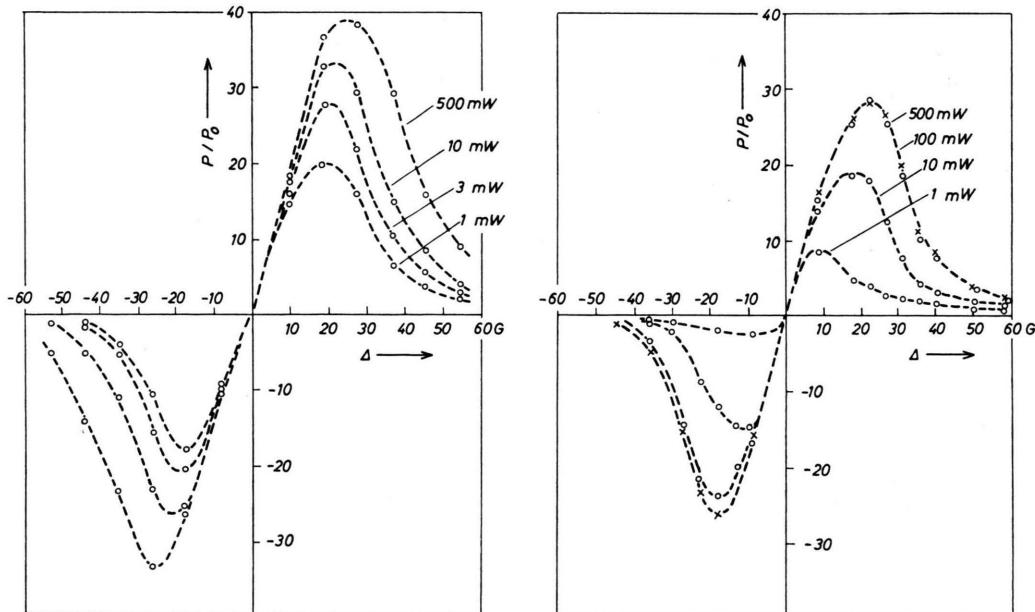


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit und Sättigungsverhalten des Festkörpereffektes für Toluol + 2,3% BPA bei 4,2 °K.
Links: langsam im Heliumgas eingefroren; rechts: schnell durch Abschrecken erstarrt.

Abb. 4 studiert werden. Abb. 2 und 3 zeigen die Vergrößerungskurven für Diphenyl und Phenanthren, jeweils bei 300 °K und 4,2 °K gemessen. Die Extrema dieser Kurven sind praktisch unabhängig

von der Sättigungsleistung und treten bei einer Verschiebung von etwa ±20 Gauß vom Zentrum der Elektronenresonanz auf. Die Breite der Kurven nimmt aber nach tiefen Temperaturen hin zu. Bei

„schnellem Einfrieren“ der Proben sind die Kurven noch breiter. Bei Zimmertemperatur wurde neben dem Festkörpereffekt eine dynamische Kernpolarisation durch Overhauser-Effekt beobachtet (punktierter Verlauf in Abb. 2 und 3), die bei Heliumtemperaturen fehlt. Die Breite der Overhauser-Vergrößerungskurve ist trotz Sättigung wesentlich geringer. Die Erklärung für das Auftreten eines Overhauser-Effektes ist ähnlich wie für unverdünnte kristalline Radikale⁸.

Ein etwas andersartiges Verhalten zeigt Toluol (Abb. 4). Beim gleichen Radikal und auch bei anderen Radikalen sind größere Feldverschiebungen erforderlich, um die Extremwerte der Vergrößerung zu erreichen. Während bei den Beispielen von Abb. 2 und 3 der Anstieg für verschiedene Sättigungsleistungen recht unterschiedlich war, findet man steilere Anstiege und ein flacheres Auslaufen.

Die ausgewählten Ergebnisse der Abb. 2 bis 4 und von Tab. 1 sind charakteristisch für alle im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen. Insbesondere zeigten sich keine drastischen Änderungen bei Variation der Absolutfrequenz und der Temperatur⁹.

Man sollte daher erwarten, bei noch höheren Magnetfeldstärken und tieferen Temperaturen Vergrößerungsfaktoren der gleichen Größenordnung und damit höhere Absolutpolarisation zu finden. Der höchste hier beobachtete Polarisationsgrad betrug 10,5% bei 1,5 °K und bei einem Vergrößerungsfaktor von etwa 100 (Phenanthren + 4,3% BPA). Wenn man die höhere Protonendichte in Phenanthren berücksichtigt, und die Möglichkeit, zu stärkeren Feldern und tieferen Temperaturen überzugehen, fällt ein Vergleich mit LMN (Lanthan-Magnesium-Nitrat, siehe Einführung) nicht allzu ungünstig aus.

Die Experimente haben gezeigt, daß sich in organischen Kristallen, die freie Radikale als paramagnetische Zentren enthalten, beträchtliche dynamische Polarisationen erzeugen lassen. Das steht in

Einklang mit früheren eigenen Untersuchungen^{7, 9} und solchen anderer Laboratorien^{10, 11}. Auch die beobachteten Maximalvergrößerungen sind vergleichbar. Um darüber hinaus den Mechanismus der dynamischen Polarisation in diesen Materialien aufzuklären, und um nach Möglichkeiten zu suchen, auch höhere Absolutpolarisation zu erzielen, soll in den folgenden Abschnitten der Versuch unternommen werden, die experimentellen Ergebnisse durch eine Modifizierung bekannter Spintemperaturmodelle des Festkörpereffektes³ zu interpretieren. Dabei benutzen wir aus Gründen der Reproduzierbarkeit Ergebnisse, die bei nicht zu tiefen Temperaturen erhalten wurden.

3. Theoretische Aspekte zum Festkörpereffekt in Kristallen mit eingebauten Radikalen

Die Existenz einer Gleichgewichtsverteilung der Spinzustände auch während des Sättigungsprozesses ist in Festkörpern nicht gewährleistet, weil die Phasen der Zustandsvektoren durch das Mikrowellenfeld mehr oder weniger stark korreliert werden. Zur Beschreibung der Spindynamik benutzt man daher das zuerst von REDFIELD postulierte Konzept einer Spintemperatur, die in einem Koordinatensystem existiert, das mit der Frequenz des eingestrahlten Feldes rotiert¹². Die Spintemperaturtheorie wurde von PROVOTOROV verallgemeinert¹³ und von SOLOMON¹⁴, BORGHINI^{3, 15}, KOZHUSHNER und PROVOTOROV¹⁶, BUISHVILI¹⁷ und anderen auf das Problem der dynamischen Kernpolarisation durch Festkörpereffekt angewandt.

Bei dieser Behandlung werden den einzelnen Anteilen des transformierten Hamilton-Operators – den Zeeman-Termen der Elektronen- und Kernspins und den Dipoloperatoren – verschiedene Spintemperaturen zugeordnet. Mit den Methoden der Quantenstatistik läßt sich aus dem Hamilton-Operator eine Differentialgleichung für die Dichtematrix des Gesamtspinsystems herleiten, in der diese Temperaturen

⁸ J. HAUPT u. J. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 158 [1966].

⁹ Untersuchungen von Dr. HAUPT, Ispra, an ähnlichen Systemen bei einer Elektronenresonanzfrequenz im 9 GHz-Band erbrachten, abgesehen von der entsprechenden Absolutverschiebung der Extrema, ähnliche Ergebnisse. Auffallend waren hierbei nur die geringeren Breiten der Vergrößerungskurven. — J. HAUPT, unveröffentlichte Arbeiten, Mainz und Ispra, 1965–1967.

¹⁰ R. J. WAGNER u. R. P. HADDOCK, Phys. Rev. Letters **16**, 1116 [1966].

¹¹ M. BORGHINI, S. MANGO, Ö. RUNOLFSSON u. J. VERMEULEN, Proc. Intern. Conf. on Polarized Targets, Saclay 1966.

¹² A. G. REDFIELD, Phys. Rev. **98**, 1787 [1955].

¹³ B. N. PROVOTOROV, Soviet Phys.-JETP **14**, 1126 [1962].

¹⁴ I. SOLOMON, Proc. XIth Colloque Ampère (Eindhoven 1962), North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, S. 25.

¹⁵ M. BORGHINI, Phys. Rev. Letters **16**, 318 [1966].

¹⁶ M. A. KOZHUSHNER u. B. N. PROVOTOROV, Soviet Phys.-Solid State **6**, 1152 [1964].

¹⁷ L. L. BUISHVILI, Soviet Phys.-JETP **22**, 1277 [1966].

aufreten. Die Zeitabhängigkeit der einzelnen Spintemperaturen ergibt sich dabei aus der Einwirkung des Mikrowellen-Sättigungsfeldes und den Änderungen, die durch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse eintreten. Aus der vollständigen Änderungsrate der inversen Spintemperaturen werden die stationären Lösungen abgeleitet. Insbesondere sieht man hieraus, daß der Betrag der Kernspintemperatur T_{ZI} bei Einstrahlung einer Mikrowellenfrequenz nahe $\omega = \omega_S \pm \omega_I$ stark abnimmt ($\omega_S = \gamma_S \cdot H$ Elektronenspinresonanzfrequenz, $\omega_I = \gamma_I \cdot H$ Kernspinresonanzfrequenz im gleichen Magnetfeld H , γ_S und γ_I sind die gyromagnetischen Verhältnisse von Elektronen und Kernen). Da das Kern-Zeeman-System von der Transformation in das rotierende Koordinatensystem nicht betroffen wird, sind die Kernspintemperaturen im Laborsystem und im rotierenden System gleich. Der Abnahme von T_{ZI} entspricht also eine dynamische Polarisation, und die Vergrößerung der Kernmagnetisierung ist direkt durch das Verhältnis von Gittertemperatur T_0 und Kernspintemperatur gegeben:

$$P/P_0 = T_0/T_{ZI}.$$

Für den Festkörpereffekt in Kristallen mit freien Radikalen wurde bisher nur der Einfluß der g -Fak-

tor-Anisotropie und der Hyperfeinstruktur diskutiert¹⁸. Die Elektronenspinresonanzspektren der hier untersuchten Materialien sind aber vor allem durch starke Austauschwechselwirkungen zwischen Elektronenpins verschiedener Radikalmoleküle bestimmt. Die relativ engen ESR-Linien und die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten der elektronischen Spin-Gitter-Relaxationszeiten¹⁹ weisen auf eine hohe Austauschfrequenz hin. Die Austauschenergie ist groß gegen die Dipolenergie. Berücksichtigt man den Austauschterm im Hamilton-Operator, so findet man bei einer analogen Rechnung wie sie PROVOTOROV¹³ für Dipolwechselwirkungen durchgeführt hat, eine ähnliche Differentialgleichung für die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix während der Mikrowelleneinstrahlung. Aus den durch Einstrahlung und Relaxation bedingten Änderungsraten der Spintemperaturen, die zu den Zeeman-Termen und zum Austauschterm des transformierten Hamilton-Operators gehören, erhält man schließlich wieder die stationären Lösungen. Es ergibt sich eine stationäre Kernspintemperatur, die von den Spintemperaturen des Elektronen-Zeeman-Systems und des Austauschsystems, und vom thermischen Kontakt zwischen den einzelnen Spinsystemen abhängt. Explizit folgt schließlich

$$\frac{P}{P_0} = \frac{(H_S/H_I) (W^- - W^+) T_{II}^S + [\Delta \cdot H_S/(H_L^A)^2] [T_{II}^S/T_{II}^A + (W^- + W^+) T_{II}^S] W_0 \cdot T_{IA}}{[1 + (W^- + W^+) T_{II}^S + T_{II}^S/T_{II}^A] [1 + ([\Delta^2/(H_L^A)^2] T_{IA} + T_{IS}) W_0]} \quad (1)$$

mit folgenden Notierungen:

$H_S = \omega_S/\gamma_S$	Elektronenresonanzwert des statischen Magnetfeldes,
$H_I = \omega_I/\gamma_S$	Magnetfeldabweichung für einen „verbotenen Übergang“,
$\Delta = H - H_S$	Magnetfeldverschiebung vom Elektronenresonanzwert;
$2 H_1$	Amplitude des Mikrowellenmagnetfeldes senkrecht zum statischen Feld;
$(H_L^A)^2 = \frac{\text{Spur}\{\mathcal{H}_A^2\}}{\gamma_S^2 \hbar^2 \text{Spur}\{S_z^2\}}$	„lokales Austauschfeld“ (\mathcal{H}_A Operator der Elektronen-Austausch-Wechselwirkung);

$$W_0 \equiv W_0(\Delta) = \frac{1}{2} \pi \gamma_S H_1^2 g_0(H - H_S)$$

Übergangswahrscheinlichkeit für induzierte Absorption bei der Elektronenresonanzfrequenz γH_S ;

$$W^\mp \equiv W^\mp(\Delta \mp H_I) = |4 q^2| \cdot \frac{1}{2} \pi \gamma_S H_1^2 g \pm (H - H_S \pm H_I)$$

Übergangswahrscheinlichkeit für die „verbotenen“ Übergänge bei den Frequenzen $\gamma_S(H_S - H_I)$ bzw. $\gamma_S(H_S + H_I)$;
 $g_0(H - H_S)$, $g_\pm(H - H_S \pm H_I)$ normierte Linienformfunktionen für die erlaubten und verbotenen Übergänge;

$q \ll 1$ „Mischungskoeffizient“ der durch Dipol-Dipolwechselwirkungen gekoppelten Zustände des Elektronen-Protonen-Systems im Magnetfeld.

Zur Erklärung der verschiedenen Relaxationszeiten wird auf den oberen Teil von Abb. 5 verwiesen. Die Kernspins sind durch die für den Festkörpereffekt verantwortlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an die Elektronenpins S gekoppelt (Relaxa-

¹⁸ M. BORGHINI, Phys. Rev. Letters **20**, 419 [1968].

¹⁹ R. BRÄNDLE, Doktorarbeit, Universität Mainz 1968, Veröffentlichung in Vorbereitung.

tionszeit T_{11}^S). Außerdem ist, ähnlich wie es BUISHVILI¹⁷ für das Elektronen-Dipolsystem annahm, ein möglicher direkter Kontakt zwischen Kernsystem und Austauschsystem berücksichtigt (T_{11}^A). T_{1S} entspricht der vollständigen Relaxation des Elektronen-Zeeman-Systems, die entweder direkt oder über das Austauschsystem erfolgt.

Das erste Glied von Gl. (1) beschreibt den normalen Festkörpereffekt, der eine Abkühlung der Kernspins bedingt, sofern durch Sättigung von einem der verbotenen Übergänge thermischer Kontakt zwischen I und S hergestellt werden kann. Das zweite Glied bedeutet eine Abkühlung der Elektronen durch Beteiligung der Austauschwechselwirkungen, die entweder direkt oder über die verbotenen Übergänge des Festkörpereffektes auf die Kernspins übertragen wird. Im vorliegenden Fall dürfte dieses zweite Glied wegen des engen Kontaktes zwischen Austauschsystem und Gitter (sehr kurze Relaxationszeit T_{1A}) und wegen der Größe von H_L^A sehr klein sein. Das heißt: Der Festkörpereffekt sollte in Systemen mit starker Austauschwechselwirkung allein davon abhängen, inwieweit die verbotenen Übergänge gesättigt werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die verbotenen Übergänge wesentlich breiter und daher schwerer zu sättigen sind als die erlaubten der Zentralresonanz²⁰. Wegen der Vertauschbarkeit des Austauschoperators mit der x -Komponente des Elektronenspinoperators liefert der Austausch keinen Beitrag zur Linienbreite der Zentralresonanz, sondern mittelt vielmehr noch die verschiedenen dipolaren Verbreiterungen aus. Für die Breite der verbotenen Übergänge hingegen sind auch Wechselwirkungen zwischen Kern- und Elektronenspins verantwortlich, die nicht mit dem Austauschoperator vertauschbar sind. Man erwartet eine Linienbreite in der Größenordnung der Austauschfrequenz.

4. Interpretation der experimentellen Ergebnisse

Impulsspektroskopische Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation an freien Radikalen¹⁹ haben gezeigt, daß in den magnetisch verdünnten Materialien der vorliegenden Arbeit T_{1S} nur wenig länger und die transversale Relaxationszeit T_{2S} nur wenig kürzer als in den reinen Radikalen ist. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten ist sehr

klein. In Übereinstimmung mit den engen Linienbreiten der Elektronenspin-Zentralresonanz (Größenordnung 1 Gauß) können diese Ergebnisse durch Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen mit einer Austauschfrequenz von der Größenordnung 10^{11} sec^{-1} erklärt werden. Die dipolaren Verbreiterungen der Zentrallinie sind praktisch vollständig ausgemittelt und die verbleibende Breite ist durch Kommutatoren bestimmt, die den Austauschoperator und nichtsäkulare Dipolterme enthalten. Die verbotenen Linien haben in diesem Fall eine Breite von der Größenordnung 10^4 Gauss!

Bei einer solchen Breite kann kein thermischer Kontakt zwischen Elektronen- und Protonenspins hergestellt werden. Es dürfte kein Festkörpereffekt, sondern (wegen der engen Zentralresonanz und des Austauschspektrums) nur ein Overhauser-Polarisationseffekt auftreten. Dieser letztere ist auch wirklich beobachtet worden (Abb. 2 und 3). Daß zusätzlich ein starker Festkörpereffekt erzeugt werden kann, weist auf das Vorhandensein von paramagnetischen Zentren hin, die nicht oder nur wenig am Austausch teilhaben. Diese polarisierenden Zentren tragen vergleichsweise wenig zur Zentralresonanz und zur Relaxation der Protonen bei und können überhaupt nur mittels der verbotenen Übergänge studiert werden.

Zur Modellbeschreibung der dynamischen Protonenpolarisation unterscheiden wir daher zwischen Elektronenspins S , die nur relaxieren, und solchen

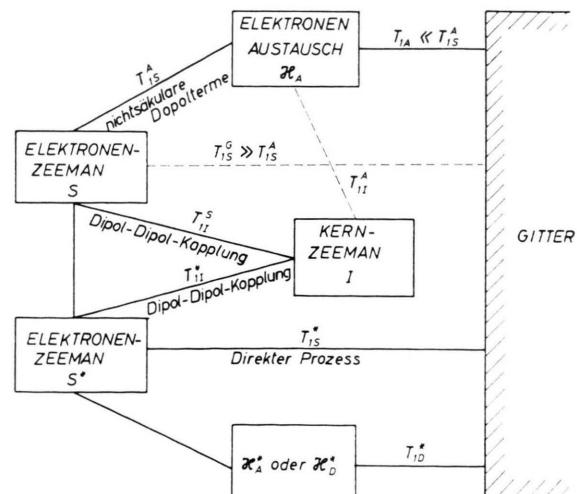


Abb. 5. Schematische Darstellung der Spinsysteme und der Relaxation.

²⁰ L. L. BUISHVILI u. L. B. VATOVA, Soviet Phys.-Solid State **8**, 2453 [1967].

²¹ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **22 a**, 643 [1967].

S^* , die polarisieren (Abb. 5). Beim Spinsystem S kann es sich um Bruchstücke von antiferromagnetischen Ketten von Radikalmolekülen handeln, die sich auch beim Einbau in die organische Matrix nicht gleichmäßig verteilt haben, und in denen sich daher die Elektronen schnell austauschen. Die S^* -Elektronen dürften dagegen zu isolierten Radikalmolekülen gehören, welche bei Anregung von einem der verbotenen Übergänge Protonen in ihrer Umge-

bung polarisieren. Die Relaxation der Protonen der organischen Matrix erfolgt durch Dipolkopplung an die Elektronen und Spindiffusion²¹.

Unter diesen Voraussetzungen, daß also die Elektronenspins S wegen ihrer extrem breiten „verbetenen Linien“ nur relaxieren, die Elektronen S^* aber relaxieren und polarisieren, erhält man mit einer aus der Literatur bekannten Argumentation³ an Stelle von Gl. (1)

$$\frac{P}{P_0} = \frac{(H_S/H_I)(W^- - W^+) T_{1I}^* + (H_S \cdot \Delta/H_L^{*2})(W^- + W^+) T_{1I}^* \cdot W_0 T_{1D}^*}{[1 + (W^- + W^+) T_{1I}^* + (T_{1I}^*/T_{1I}) (1 + W^- T_{1I}^* + W^+ T_{1I}^*)^{1-\mu}] [1 + ([\Delta^2/H_L^{*2}] T_{1D}^* + T_{1S}^*) W_0]} . \quad (2)$$

H_L^* ist jetzt das lokale Magnetfeld, welches der Zentralresonanz der S^* -Elektronen entspricht und durch restlichen Austausch oder Dipoleffekte bestimmt ist. T_{1D}^* ist die Gitter-Relaxationszeit des für H_L^* verantwortlichen Untersystems. Der im „Verlustfaktor“ auftretende Zahlenwert μ kann je nach den Einzelheiten des Spindiffusionsmechanismus 1, 1/2 oder 1/4 betragen. Ein in Gl. (1) berücksichtigter möglicher direkter Kontakt zwischen Kern-Zeeman-System und Elektronen-Austausch-System wurde in Gl. (2) fallengelassen, da sich keine experimentellen Hinweise dafür ergeben haben.

Wegen der früher nachgewiesenen Existenz einer Spindiffusion der Protonen²¹ wird mit den Symbolen unter Gl. (1) weiter

$$W^\mp(\Delta \mp H_I) \cdot T_{1I}^* = \frac{1}{2\pi} \gamma_S H_I^2 g_\mp(\Delta \mp H_I) \cdot T_{1S}^*$$

gesetzt, und für g_\mp in Anpassung an den tatsächlichen Kurvenverlauf eine Lorentz-Form gewählt,

$$g_\pm(\Delta \pm H_I) = \frac{1}{\pi \delta H} \frac{1}{1 + [(\Delta \pm H_I)/\delta H]^2} .$$

Bei der Wahl der weiteren Modellparameter ist eine gewisse Willkür nicht auszuschließen. Wir haben in Gl. (2) $H_L^* \approx 2\delta H$ und $2T_{1D}^* = T_{1S}^*$ gesetzt und angenommen, daß für das S^* -System die Breiten für die Zentrallinie und die verbotenen Übergänge gleich sind. Im Verlustfaktor gilt als Folge der Spindiffusion $T_{1I}^*/T_{1I} = N/N^*(T_{1S}^*/T_{1S})^\mu$ mit den Elektronenspinkonzentrationen N und N^* . Mit diesem Modell und den Parametern von Tab. 2 lassen sich die experimentellen Ergebnisse recht gut an die theoretischen Verläufe nach Gl. (2) anpassen. Beispiele zeigen die Abb. 6 und 7.

Trotz des relativ komplizierten physikalischen Systems gibt das in diesem Abschnitt entwickelte (naturgemäß vereinfachende) Modell die Größe der

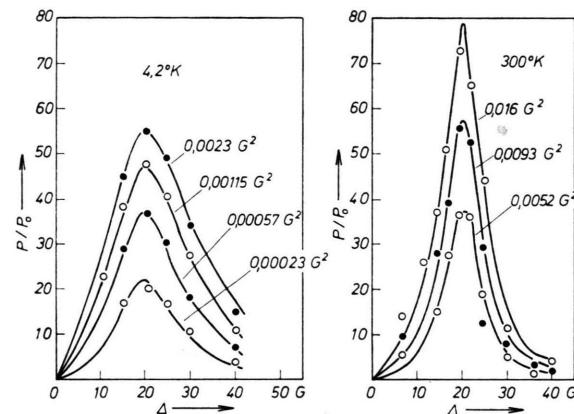


Abb. 6. Meßpunkte und theoretischer Kurvenverlauf nach Gl. (2) für Phenanthren + 10,7% BPA bei zwei verschiedenen Temperaturen.

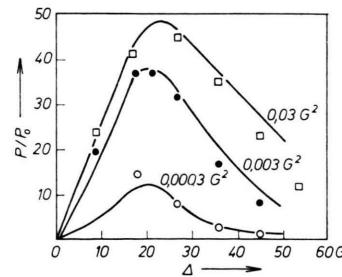


Abb. 7. Meßpunkte und theoretischer Kurvenverlauf nach Gl. (2) für Toluol + 3% BPA bei 4,2 °K.

Absolutpolarisation, das Sättigungsverhalten und die Δ -Abhängigkeit richtig wieder. Alle diese Parameter reagieren außerordentlich empfindlich auf Feinheiten des Modells. Im Verlauf dieser Arbeit wurden eine ganze Reihe weiterer theoretischer Ansätze geprüft, von denen keiner mit allen experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen war. Die Zahlenwerte von Tab. 2, die sich aus der An-

Probe	δH [Gauß]	T_{1S}^* [sec]	T_{1I}^*/T_{1I}	μ
Phenanthren/10,7% BPA 300°K	4	$2,8 \cdot 10^{-5}$	3,4	1/4
Phenanthren/10,7% BPA 4,2°K	7	$2 \cdot 10^{-3}$	10	1/4
Diphenyl/7% BPA 4,2°K	7	$6 \cdot 10^{-4}$	7	1/4
Toluol/3% BPA 4,2°K	10	$1 \cdot 10^{-3}$	10	1/4

Tab. 2. Modellparameter, die sich aus der Anpassung der Meßwerte an Gl. (2) ergeben.

passung von Gl. (2) an die Meßpunkte ergeben haben, sind nicht unvernünftig. $\mu = 1/4$ bedeutet diffusionsbegrenzte Protonenspinrelaxation wie sie tatsächlich in vergleichbaren Materialien beobachtet wurde²¹. $1/T_{1S}^*$ ergibt sich proportional zur absoluten Temperatur. Die Relativwerte der Mikrowellenleistungen verhalten sich wie die der Quadrate der Sättigungsfeldstärken.

Die Breite δH der Polarisationskurven hängt vom Radikal, von der organischen Matrix, der Einbauart der Radikale, aber auch von der Temperatur und der Absolutfrequenz ab. Ein gewisser inhomogener Anteil, der allerdings klein gegen H_I ist, wurde in der Diskussion nicht berücksichtigt. Die Abhängigkeit von der Absolutfrequenz weist auf den Einfluß der *g*-Faktor-Anisotropie hin, der auch an anderer Stelle wiederholt diskutiert wurde^{11, 18}. Insbesondere wegen der breiteren Linien tragen im Beispiel von Abb. 7 die Elektronen-Spin-Spin-Effekte [zweites Glied von Gl. (2)], die die Kernspins über den thermischen Kontakt zwischen den Zeeman-Systemen abkühlen, stärker zur dynamischen Polarisation bei als im Beispiel von Abb. 6.

Die Temperaturabhängigkeit der Vergrößerungsfaktoren ist nach Gl. (2) in Übereinstimmung mit den Untersuchungen nur schwach. Bei hohen Temperaturen fällt das zweite Glied wegen der quadratischen Abhängigkeit von T_{1S}^* weniger ins Gewicht. Zwischen Zimmertemperatur und Heliumtemperatur nimmt P/P_0 wegen des wachsenden Verlustfaktors T_{1I}^*/T_{1I} etwas ab. Bei ganz tiefen Temperaturen steigt die Vergrößerung vielfach aber wieder an, weil dann auch $1/T_{1S}^*$, das in weiten Bereichen temperaturunabhängig ist, etwas abnimmt.

5. Schlußfolgerungen

Die Verwendung von freien Radikalmolekülen als paramagnetische Zentren in organischen Kristallen zur Erzeugung von dynamischer Kernpolarisation

stößt insofern auf gewisse Schwierigkeiten, als es nur schwer möglich ist, die Radikale gleichmäßig im Molekülgitter zu verteilen. Starke Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronenspins von einem Teil der eingebauten Radikale wirken als eine Art Kurzschluß für die Erzeugung von Festkörperpolarisation. Die Sättigung der „verbotenen Übergänge“ der polarisierenden Zentren führt daher zu kleineren Vergrößerungsfaktoren als man zunächst theoretisch erwartet. Die Analyse der experimentellen Ergebnisse zeigt darüber hinaus, daß sowohl der eigentliche Festkörpereffekt als auch die Abkühlung der Elektronenwechselwirkungsenergie zur dynamischen Polarisation beitragen. Der erste Anteil ist aber, insbesondere bei nicht zu großen Sättigungsleistungen, ausschlaggebend. Das hier benutzte Modell zur Erklärung der Festkörperpolarisation gibt alle experimentellen Ergebnisse recht befriedigend wieder und steht in Übereinstimmung mit Messungen der Elektronenspinrelaxationszeiten¹⁹ und der Kernrelaxation und Spindiffusion²¹.

Für Anwendungen in der Kernphysik wird der erreichte Vergrößerungsfaktor vielfach ausreichen, zumal er bei noch tieferen Temperaturen und stärkeren Magnetfeldern vergleichbare Größe haben dürfte.

Ein Versuch, durch Abschrecken von Lösungen gleichmäßige Elektronenspinverteilungen im Festkörper und damit eine Verringerung der Austauschkräfte zu erzielen, führte nicht zum Ziel. In glasartigen Systemen wurden sogar noch kleinere Vergrößerungsfaktoren beobachtet. Das könnte damit zusammenhängen, daß die Relaxationszeit T_{1S} kürzer ist und in Gläsern auch schon in Abwesenheit paramagnetischer Zentren stärkere Kernrelaxation beobachtet wird.

Um stärkere dynamische Polarisation zu erzeugen, wird vorgeschlagen, entweder Radikale zu verwenden, die sich mit ihrer Kristallstruktur in den Gitterbau der Trägersubstanz einfügen, oder Lösungen einzufrieren, in denen chemische Bindungskräfte zwischen Lösungsmittel- und Radikalmolekül wirksam sind. Man könnte vielleicht NO-Radikale in Lösungsmitteln mit OH-Gruppen verwenden, in denen durch Untersuchungen der dynamischen Polarisation Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der freien Elektronenspins nachgewiesen worden sind²². In die gleiche Richtung weisen bisher nicht interpr-

²² W. MÜLLER-WARMUTH u. EROL ÖZTEKIN, Mol. Phys. 17, 105 [1969].

tierte Experimente von BORGHINI und Mitarb.^{11, 23}, die in eingefrorenen Lösungen von Porphyrexid in Alkoholen unter Beimischung von wenig Wasser besonders starke Protonenpolarisation fanden.

²³ S. MANGO, Ö. RUNOLFSSON u. M. BORGHINI, Nucl. Instrum. & Methods, im Druck.

Einer von uns (K. G.) dankt der Europäischen Gemeinschaft für ein zweijähriges Euratom-Stipendium und dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz für die Möglichkeit, die Arbeit zu Ende führen zu können. Herrn Dr. J. HAUPT danken wir für interessante Diskussionsbeiträge.

Cosmic Ray Interactions in Paraffin and Lead

J. P. MUNDRA, D. P. BHATTACHARYYA, and P. K. SENCHAUDHURY

Department of Physics, Presidency College, Calcutta

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1541—1543 [1969]; received 21 September 1968)

Nuclear interactions of cosmic rays under paraffin and lead have been studied by means of a counter controlled multiplate cloud chamber. The lead plates inside the chamber served as producer and analyser. A search has been made for the possible transition effect of nuclear interaction in lighter elements using charged components for triggering and to compare it with a previously observed apparent transition effect in graphite for neutron shower using coincidence of neutron counters. The results show a continuous increase of nuclear interaction with increasing thickness of paraffin absorber up to 30.4 g cm^{-2} . A similar rise is also observed under 11.3 g cm^{-2} of Pb.

The nuclear interaction of high energy cosmic ray particles with condensed material has been a subject of study by many workers using different experimental techniques. Some experiments on this line involve direct measurement of moderate energy nucleons released in nuclear disintegrations. In one¹ of such previous investigations^{2–8}, the simultaneous production of at least two neutrons by nuclear interaction of cosmic ray particles in a producer layer of 2 cm thick lead, was measured under various thickness of graphite and lead as moderator. The detection was done by two layers of B^{10} enriched BF_3 neutron counters in coincidence. A continuous increase of coincidence rate under lead upto 25 cm (282 g cm^{-2}) was observed (integral effect). If one subtracts, however, the coincidence rate due to the nuclear interactions in the moderator layer, it turns out that the one related only to the interactions in the lower-most producer layer decreases monotonously (differential effect). But graphite showed an apparent strong transition effect with a maximum at about only 11 cm (19 g cm^{-2}). By filtering the

nuclear-active components of cosmic radiation with solid absorbers, similar transition effects were observed by many earlier workers using emulsion techniques. The transition effect in graphite in the experiment referred to¹ was attributed to reflection of neutrons (albedo effect) in graphite. When the experimental results were corrected for the reflection effect, the frequency of nuclear interactions showed also a monotonous decrease with increasing thickness of graphite absorber. But there were some uncertainty in calculating the reflection factor indirectly from the experimentally observed data on neutrons from Ra-Be source. The energy spectra of neutrons produced by cosmic rays are certainly not the same as that of Ra-Be neutrons. Also there may be additional complications in applying correction for the simultaneous detection of two neutrons. As charged particles are produced along with neutrons in the product of nuclear interactions, it is expected that similar results are also likely to be observed detecting charged components of nuclear interactions. The present investigation has been done to verify

Reprint requests to Prof. Dr. P. K. SEN CHAUDHURY, Department of Physics, Presidency College, Calcutta 12, India.

¹ P. K. SENCHAUDHURY and G. PFOTZER, Z. Naturforsch. **14 a**, 10 [1959].

² G. COCCONI, V. TONGIORGI, and M. WIDGOFF, Phys. Rev. **79**, 768 [1950].

³ K. W. GEIGER, Can. J. Phys. **34**, 288 [1956].

⁴ J. A. SIMPSON and R. B. URETZ, Phys. Rev. **90**, 44 [1953].

⁵ S. B. TREIMAN and W. FONGER, Phys. Rev. **85**, 364 [1952].

⁶ J. N. LORD and M. SCHEIN, Phys. Rev. **75**, 1956 [1949].

⁷ E. SCHOPPER, K. H. HÖCKER, and E. RÖSSELE, Z. Naturforsch. **6 a**, 603 [1951].

⁸ G. BERNARDINI, G. CORTINI, and A. MANFREDINI, Nuovo Cimento **5**, 5 [1948]; Phys. Rev. **74**, 845 [1948].