

Impulsspektroskopische Untersuchungen der Elektronenspinrelaxation in freien Radikalen *

R. BRÄNDLE **, G. J. KRÜGER und W. MÜLLER-WARMUTH

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM, Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. 25 a, 1—11 [1970]; eingegangen am 16. Oktober 1969)

Direct measurements of the electronic relaxation times T_1 and T_2 have been carried out in crystalline free radicals, in radicals diluted in solids, and in liquid solutions of free radicals. For this purpose, a pulse spectrometer operating at 9.3 GHz has been constructed, which is able to deliver 90° pulses of 20 ns duration, and to determine relaxation times of $3 \cdot 10^{-8}$ s and longer. T_1 - and T_2 -measurements on DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) and BPA (Bis-diphenylnaphenylallyl) have shown that the relaxation is governed by interactions between the Zeeman system and the exchange system of the electron spins down to the lowest temperature at which the ESR lines exist. The data are interpreted in terms of a simple model which takes into account exchange interaction between nearest neighbours of a linear chain of molecules. Furthermore, the electronic relaxation of organic crystals doped with free radicals has been investigated. — Finally, the relaxation of several free radicals has been studied in solutions of various organic liquids and of ammonia. From the temperature and concentration dependence it has been concluded that T_1 can be explained by dipolar interactions between the electrons the time dependence of which is due to translational motion of the molecules. In contrast to nuclear relaxation data in liquids, the electronic T_1 provides information for large $\omega \tau$ -values, thus making possible a complete test of the theory of translational diffusion in liquids.

Während impulsspektroskopische Kernrelaxationsuntersuchungen heute zu den Routinemethoden der magnetischen Resonanz gehören — beispielsweise beim Studium von Bewegungsvorgängen in Flüssigkeiten und Festkörpern —, hat man von Anwendungen der Elektronenspinrelaxation bisher wenig Gebrauch gemacht. Der Grund dürfte hauptsächlich darin liegen, daß die elektronischen Relaxationszeiten im allgemeinen sehr kurz und daher einer direkten Messung nur schwer zugänglich sind. Indirekt wurden Elektronenspinrelaxationszeiten aus Sättigungsmessungen¹ und aus Kern-Elektronen-Doppelresonanzuntersuchungen² bestimmt. Das erste Impulsspektrometer mit einer zeitlichen Auflösung unter einer Mikrosekunde wurde 1961 von KAPLAN angegeben³. Ein Reihe weiterer in der Literatur veröffentlichter Spektrometer⁴⁻⁶ erreichen dieses Auflösungsvermögen nicht.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte ESR-Impulsspektrometer ist in vieler Hinsicht dem von KAPLAN beschriebenen ähnlich^{***}; es erlaubt die direkte Messung von T_1 und T_2 . Das Spektrometer eignet sich insbesondere zur Bestimmung von Relaxationszeiten freier Radikale, die selten kürzer als 10^{-7} – 10^{-8} Sekunden sind. Die hier untersuchten kristallinen Radikale sind wegen ihres linearen Antiferromagnetismus⁷ von besonderem Interesse. In organische Festkörper eingebaute Radikalmoleküle dienen zur Erzeugung von Protonenspinpolarisation⁸, und ihr Relaxationsverhalten ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung. In Flüssigkeiten liefern Relaxationsmessungen Aussagen über die statistischen Diffusionsbewegungen der Moleküle. Indem man freie Radikale löst und ihre Relaxationszeiten mißt, erhält man Informationen über die Molekülbewegungen, welche die bisher mit ande-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. MÜLLER-WARMUTH, Laboratorium Magnetische Resonanz, Gemeinsames Forschungszentrum EURATOM, I-21027 Ispra, Italien.

* Auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freudenstadt 1968 (Phys. Verh. 1968, S. 256).

** Die vorliegende Arbeit enthält Teile der Doktorarbeit von R. BRÄNDLE, Universität Mainz 1968/69.

¹ Übersicht: CH. P. POOLE JR., Electron Spin Resonance, Interscience Publishers, New York 1967, Chapt. 18.

² J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. 17 a, 1011 [1962].

³ D. E. KAPLAN, M. E. BROWNE u. J. A. COWEN, Rev. Sci. Instr. 32, 1182 [1961] und persönliche Mitteilungen.

⁴ L. G. ROWAN, E. L. HAHN u. W. B. MIMS, Phys. Rev. 137, A 61 [1965].

⁵ W. B. MIMS, Rev. Sci. Instr. 36, 1472 [1965].

⁶ D. A. BOZANIC, K. C. KRİKORIAN, D. MERGERIAN u. R. W. MINARIK, J. Chem. Phys. 50, 3606 [1969].

*** Herrn Dr. D. KAPLAN, Palo Alto (Kalifornien), sind wir für detaillierte Angaben und Ratschläge zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

⁷ A. S. EDELSTEIN, J. Chem. Phys. 40, 488 [1964].

⁸ K. GRUDE u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. 24 a, 1532 [1969].

U 711/1933



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.

ren Methoden gefundenen Ergebnisse sinnvoll ergänzen.

1. Aufbau des Impulsspektrometers und experimentelle Einzelheiten

Wir beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung der wichtigsten Teile des Spektrometers und auf die Angabe von Beispielen zur Messung der elektronischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 . Die experimentelle Methode gleicht im Prinzip der impulsspektroskopischen Bestimmung von Kernrelaxationszeiten. Nur ergeben sich aus der Mikrowellenresonanzfrequenz von 9,3 GHz und den kurzen Impuls- und Meßzeiten besondere Probleme.

Das Blockschaltbild des Impulsspektrometers zeigt Abb. 1. Die Programmwiederholungsfrequenz wird durch den Impulsgenerator I erzeugt (HP 212 A). Dieser triggert einerseits den Hauptoszillographen (Tektronix 585 mit Einschub 82); andererseits gibt er einen Impuls an den Impulsverteiler. Der Impulsgenerator II wird durch den verzögerten Triggerimpuls des Oszillographen angestoßen. Er gibt seinen Impuls ebenfalls an den Impulsverteiler. Der Abstand beider Impulse wird durch die Verzögerung am Oszillographen eingestellt, die Längen wie üblich an den Impulsgeneratoren. Der Impulsverteiler gibt je einen Impuls an die Magnetronmodulatoren. Parallel zu diesen Ausgängen können die Impulse für den „Samplingoszillographen“ (Tektronix 564 mit Einschüben 3S76 und 3T77) abgenommen werden. Der letztere läßt sich damit wahlweise mit dem ersten oder zweiten Impuls synchronisieren. Zusätzlich sind noch differenzierte Ausgänge für beide Impulse vorhanden, über die der Hauptoszillograph synchronisiert werden kann. Schließlich existiert noch ein gemischter Ausgang, auf den beide Impulse mit 10 V Amplitude an den 1. ZF-Verstärker zur Austastung gegeben werden.

Die Anordnung des Mikrowellenteils wurde im wesentlichen von KAPLAN übernommen³. Die Magnetronmodulatoren wurden neu konstruiert, um Impulse variabler Länge zu erhalten. Als Impulsspannungsquelle dient der Impuls des HP-Generators (ca. 50 V und 50 Ω). Dieser wird über einen Kathodenverstärker und ein 50 Ω -Kabel einer am Ende kurzgeschlossenen variablen Verzögerungsleitung (Ad-Yu, 5545) zugeführt. Der positive Ausgangsimpuls der Leitung wird anschließend auf 800 V und 0,5 A verstärkt und zum Betrieb des Magnetrons verwendet.

Die Mikrowellenimpulse laufen über je einen Einwegleiter und einen Abschwächer in ein magisches T, wo sie gemischt werden und dann zusammen über einen Zirkulator in den Meßresonator. Seine Güte beträgt nur etwa 200, um die Zeitkonstante der Apparatur klein zu halten. Zur Erzielung genügend starker H_1 -Felder für kurze Mikrowellenimpulse wurden die Volumina der H_{101} -Resonatoren auf etwa 0,7 cm³ verkleinert. Die dadurch bedingte Resonanzverschiebung wurde durch Einlöten von Messingstempeln am Ort des größten elektrischen Feldes kompensiert. Abstimmung und Anpassung können kontinuierlich verändert werden. Für die Festkörperuntersuchungen wurde ein Resonator konstruiert, der von außerhalb des Kryostaten bedient werden kann. Um eine geichbleibende Güte sicherzustellen, wurden die Kontaktflächen vergoldet. Die Flüssigkeitsproben wurden in Glasröhrchen von 3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Festkörperprobenvolumina betragen etwa 1 mm³.

Das reflektierte Signal läuft über einen Wellenmesser und einen Abschwächer in den 1. Mischer, wo mit der Frequenz des 1. ZF-Oszillators (Varian BLK 001) gemischt und die erste Zwischenfrequenz von 400 MHz erzeugt wird. Der 1. ZF-Verstärker wurde ebenfalls von Kaplan übernommen. Die Länge der Austastimpulse wird an den Impulsgeneratoren so eingestellt, daß die Störung durch die Mikrowellenimpulse im Empfänger verschwindet. Dazu sind Impulse von ca. 200 ns Länge

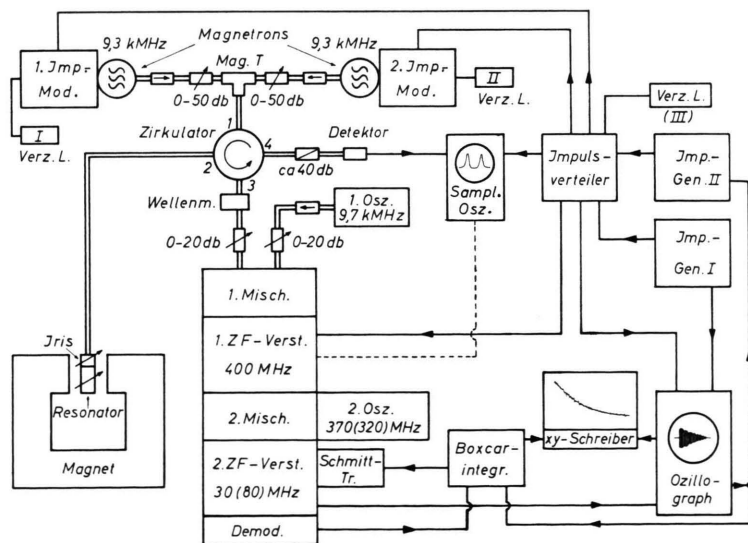


Abb. 1. Blockschaltbild des ESR-Impulsspektrometers.

notwendig. Da die Impulslänge der HP-Impulsgeneratoren nicht sehr stabil ist, kann die Länge des zweiten Austastimpulses wahlweise durch die variable Verzögerungsleitung III eingestellt werden. Wegen der Laufzeit in den Kabeln und Schaltelementen kommen die Mikrowellenimpulse mit 100 ns Verzögerung am Empfänger an, so daß die Totzeit der Apparatur gemessen vom Mikrowellenimpuls bis zum Signal 100 ns beträgt. Abb. 2 zeigt ein Signal zusammen mit dem Impuls am Ende des 1. ZF-Verstärkers auf dem Samplingoszillographen. Zur Aufnahme des Impulses wurde der Austastimpuls abgeschaltet und die Amplitude reduziert.

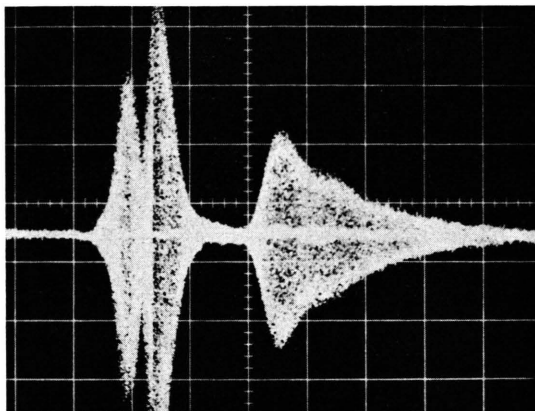


Abb. 2. 90° -Impuls und freies Elektronenpräzessionssignal am Ausgang des 400 MHz-Verstärkers. Zeitablenkung 50 ns/cm. Im Impuls erkennt man die Absorption des Resonators.

Normalerweise wird das Ausgangssignal im 2. Mischer (HP 10 514 A) mit der zweiten Oszillatorfrequenz gemischt und im 2. ZF-Verstärker weiterverstärkt. Die zweite Zwischenfrequenz beträgt entweder 80 MHz mit 50 MHz Bandbreite, falls kurze Spin-Spin-Relaxationszeiten gemessen werden müssen; oder 30 MHz mit 2 MHz Bandbreite zur Messung langer ($> 1 \mu\text{s}$) Spingitter-Relaxationszeiten. Der demodulierte Ausgang wird im ersten Fall nur auf den Hauptoszillographen, im zweiten parallel auf Oszillographen und Boxcarintegrator (Princeton Applied Research Corporation, CW-1) gegeben. Letzterer wird ebenfalls durch den verzögerten Triggerimpuls des Oszillographen gesteuert. Zur Vermeidung von Störungen durch den ersten Impuls wird der zweite ZF-Verstärker bei schwachen Signalen nur während des Torimpulses des Boxcarintegrators über einen Schmitt-Trigger geöffnet. Der Ausgang des Boxcarintegrators wird auf einen xy-Schreiber (Moseley FLM 2D-4M) gegeben. Zur X-Ablenkung wird dem Oszillographen die zeitproportionale Spannung am Verzögerungshelipot entnommen. Am letzten Arm des Zirkulators befindet sich ein Detektor (über einen Abschwächer). Hier kann auf dem Samplingoszillographen laufend der Abstimmzustand des Resonators beobachtet werden.

Die Messung von T_1 erfolgt mit einer $180^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge. Durch Variation des Impulsabstandes wird so eine Erholungskurve der Magnetisierung erhalten,

deren Zeitkonstante T_1 ist. Abbildung 3 zeigt ein Meßbeispiel auf dem Oszillographen. T_1 beträgt $1,8 \cdot 10^{-7}$ s. Längere T_1 werden über den Boxcarintegrator mit dem xy-Schreiber gemessen. Ein Beispiel für $T_1 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ s zeigt Abb. 4 ($5 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung eines freien Radikals).

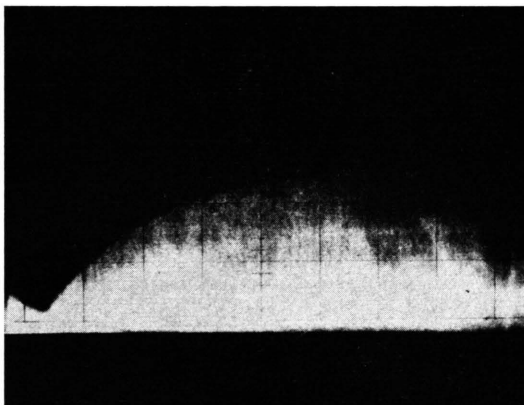


Abb. 3. Beispiel einer T_1 -Messung auf dem Oszillographen. Zeitablenkung $0,1 \mu\text{s}/\text{cm}$.

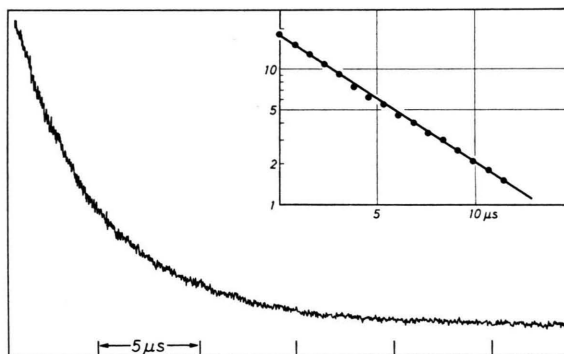


Abb. 4. Beispiel einer T_1 -Messung mit Boxcarintegrator; Original-Schreiberkurve und halblogarithmische Darstellung.

T_2 wird entweder (für kurze T_2) direkt aus dem Abfall der freien Präzession nach einem 90° -Impuls bestimmt (Abb. 5, $T_2 = 10^{-7}$ s) oder mittels Elektronenspin echo mit einer $90^\circ - 180^\circ$ -Impulsfolge (Abb. 6, $T_2 = 2,8 \cdot 10^{-7}$ s).

Die Temperatureinstellung der Flüssigkeitsproben erfolgte in üblicher Weise mit einem temperierten Luftstrom unter Benutzung eines geeigneten Meß- und Regelsystems. Für die Festkörperuntersuchungen bei Temperaturen zwischen 300 und $4,2^\circ\text{K}$ wurde ein Verdampferkryostat benutzt, der ähnlich aufgebaut ist, wie der von HAUPT beschriebene⁹. Für tiefste Temperaturen fand ein Badkryostat konventioneller Bauart Verwendung. Durch Abpumpen mit einer Saugleistung von $60 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde eine tiefste Temperatur von $1,5^\circ\text{K}$ erreicht und über längere Zeit konstant gehalten.

⁹ J. HAUPT, Z. Angew. Phys. **33**, 377 [1967].

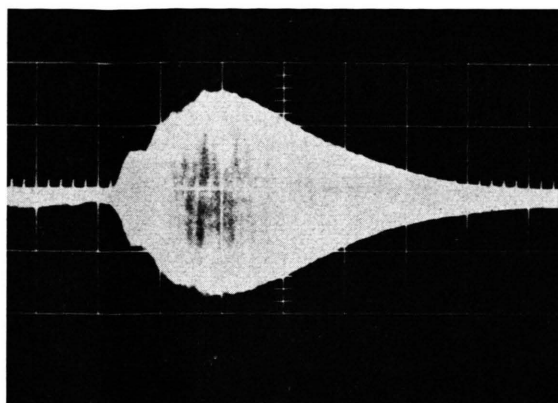


Abb. 5. Beispiel einer T_2 -Messung aus dem freien Präzessionssignal. Zeitablenkung 50 ns/cm.

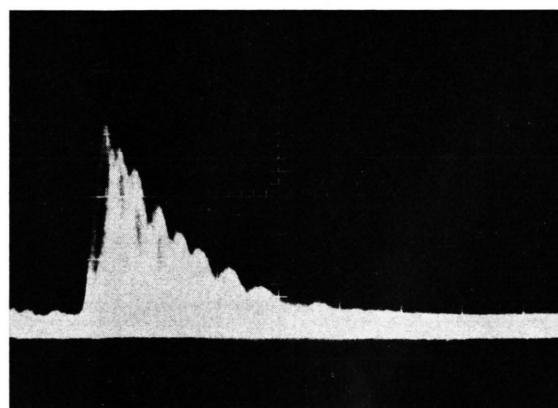


Abb. 6. Beispiel einer T_2 -Messung mit Elektronenspinechos. Zeitablenkung 0,2 μ s/cm.

2. Kristalline organische Radikale

Die kristallinen freien Radikale Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) und Bisdiphenylphenylallyl (BPA) haben wegen ihrer großen chemischen Stabilität und ihrer magnetischen Eigenschaften immer wieder großes Interesse gefunden. Messungen der statischen Suszeptibilität^{7, 10–12}, der spezifischen Wärme^{13, 14}, der Elektronenspinresonanz^{14–16}, der

Knight-Verschiebung^{14, 17} und des Overhauser-Effektes¹⁸ zeigten, daß zwischen den Elektronenspins starke Austauschkopplung besteht. Die plattenförmigen Radikalmoleküle – so nimmt man heute allgemein an⁷ – liegen flach aufeinander und bilden lineare Ketten. Die Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Spins sind offensichtlich innerhalb der gleichen Kette wesentlich stärker als zwischen verschiedenen Ketten. Weitere Aufschlüsse liefern Daten über die Elektronenspinrelaxation.

Die ersten Messungen der elektronischen Relaxationszeit von DPPH stammen aus dem Jahre 1953¹⁹. Weitere Sättigungsmessungen wurden an DPPH und BPA durchgeführt und bestätigten die Temperaturunabhängigkeit von T_1 und T_2 ²⁰. In einer neueren Arbeit wurde bei vier verschiedenen Temperaturen die Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen Relaxation von DPPH in Polystyrol bestimmt²¹. Alle diese Ergebnisse wurden durch Sättigungsmethoden erhalten, und es war wünschenswert, direkte Bestimmungen von T_1 und T_2 über einen großen Temperaturbereich und Vergleich mit anderen Daten über die magnetischen Eigenschaften der Radikale durchzuführen.

Meßergebnisse

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse der impulspektroskopischen Messungen. Die Relaxationsraten $1/T_1$

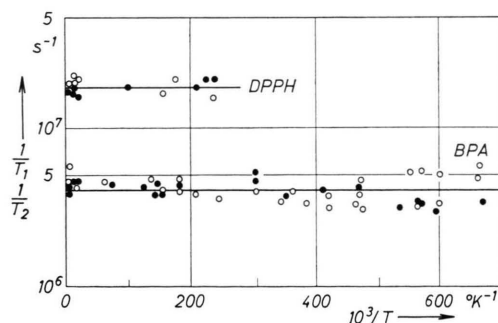


Abb. 7. Ergebnisse der impulspektrometrischen Messungen der Relaxationszeiten T_1 (●) und T_2 (○) von DPPH und BPA.

¹⁰ W. DUFFY JR., J. Chem. Phys. **36**, 490 [1962].

¹¹ A. VAN ITTERBEEK u. M. LABRO, Physica **30**, 157 [1964].

¹² W. DUFFY JR., u. D. L. STRANDBURG, J. Chem. Phys. **46**, 456 [1967].

¹³ J. P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL u. G. E. PAKE, Proc. 7th Intern. Conf. Low Temperature Physics, Toronto 1960, S. 702.

¹⁴ W. O. HAMILTON u. G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **39**, 2694 [1963].

¹⁵ L. S. SINGER u. E. G. SPENZER, J. Chem. Phys. **21**, 939 [1953].

¹⁶ J. H. BURGESS, R. S. RHODES, M. MANDEL u. A. S. EDELSTEIN, J. Appl. Phys. **33**, 1352 [1962].

¹⁷ M. E. ANDERSON, R. S. RHODES u. G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **35**, 1527 [1961].

¹⁸ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 158 [1966].

¹⁹ J. P. LLOYD u. G. E. PAKE, Phys. Rev. **92**, 1576 [1953].

²⁰ J. P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL u. G. E. PAKE, Phys. Rev. Letters **4**, 13 [1960].

²¹ G. HÖCHERL u. H. C. WOLF, Z. Phys. **183**, 341 [1965].

und $1/T_2$ sind gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, und zwar für DPPH für Temperaturen zwischen 300°K und $4,5^\circ\text{K}$, für BPA zwischen 300°K und $1,5^\circ\text{K}$. Bei dem DPPH-Präparat handelt es sich um das lösungsmittelfreie Produkt der Firma Eastman-Kodak mit dem Mol.-Gew. 394,32. Die unerwartete große Streuung der Meßpunkte erklärt sich aus der Verwendung verschiedener Proben und aus Messungen an verschiedenen Tagen. Es besteht der Verdacht, daß trotz Pulverisierung des polykristallinen Materials Orientierungseffekte nicht auszuschließen sind. Bei beiden Radikalen ergibt sich $T_1 = T_2$ und keine Temperaturabhängigkeit. Dabei wurde T_1 aus $180^\circ - 90^\circ$ -Folgen und T_2 aus Spin-Echo-Messungen erhalten.

Bei tiefen Temperaturen nimmt in beiden Fällen die Signalintensität mit der Temperatur ab. Bei DPPH ist das Elektronenspinresonanzsignal der Linie, die von Zimmertemperatur abkühlend gemessen wurde, bei $4,2^\circ\text{K}$ schon so gut wie verschwunden. Dafür läßt sich bei tiefen Temperaturen eine zweite, viel breitere Linie mit einem anderen g -Faktor beobachten, die mit abnehmender Temperatur langsam anwächst. Aus diesem Grunde wurde auf die Wiedergabe von Tiefsttemperaturergebnissen verzichtet, weil diese leicht zu Fehlinterpretationen führen können. Ganz ähnlich verhält sich BPA. Hier läßt sich das ESR-Signal bis etwa 2°K gut verfolgen und nimmt dann in seiner Intensität stark ab. Auch in diesem Fall findet man zusätzlich eine breite Linie mit anderen Eigenschaften, die mit abnehmender Temperatur wächst.

In weiteren Experimenten wurden die Radikale zur magnetischen Verdünnung in organische diamagnetische Kristalle eingebaut. Dazu wurden die Radikale bei hohen Temperaturen in den organischen Substanzen gelöst und die Kristalle durch Ab-

kühlung unter kontrollierten Bedingungen erhalten. Beispiele von impulsspektroskopischen Messungen an solchen Systemen, die sich zur Erzeugung von dynamischer Kernpolarisation eignen⁸, zeigen die Abb. 8 und 9. Mit zunehmender Verdünnung wird

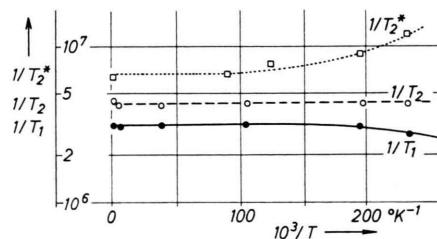


Abb. 9. Relaxationsraten von 5 Gew.-Proz. BPA verdünnt in Phenanthren.

T_2 kürzer und T_1 länger als im unverdünnten Zustand. In Abb. 9 sind zusätzlich die aus den freien Präzessionsabfällen erhaltenen T_2^* -Werte eingetragen. T_2^* ist ein Maß für die inhomogene Verbreiterung der ESR-Linien und ist hier etwa um einen Faktor 2 kürzer als die mit Elektronenspin-Echo gemessenen Werte der transversalen Relaxationszeit. Die schwache Abhängigkeit von der Verdünnung und von der Temperatur überrascht zunächst.

Berechnung von T_1

Die beobachtete Temperaturunabhängigkeit der Relaxationsraten von Abb. 7 läßt sich in Übereinstimmung mit anderen Autoren²⁰ durch die starken Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronenspins erklären. Da die Austauschfrequenz viel höher als die Beobachtungsfrequenz liegt, ist das Zeeman-System der Elektronenspins im Magnetfeld viel schwächer an die Phononen des Kristallgitters gekoppelt als das Austauschsystem. Die Kopplung zwischen Zeeman- und Austauschsystem, d. h. die Modulation der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch schnellen Elektronenaustausch bestimmt dann die meßbare Relaxation.

Explizite Beziehungen zur Berechnung von T_1 gibt MOROCHA an²². Da diese Arbeit jedoch Fehler enthält und unvollständig ist, soll an dieser Stelle der zweite Teil der Rechnung wiederholt werden, um dann unter bestimmten Modellannahmen den Zusammenhang zwischen Austauschintegral bzw. Curie-Temperatur herleiten zu können. Wir beginnen dazu

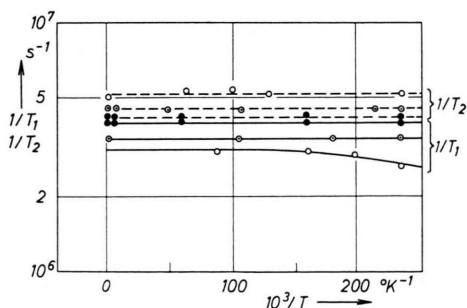


Abb. 8. Relaxationsraten von BPA verdünnt in Diphenyl:
 ● 10 Gew.-Proz., ○ 5 Gew.-Proz., ○ 2 Gew.-Proz.

²² A. K. MOROCHA, Soviet Phys.-Solid State 4, 1683 [1963].

mit der Beziehung²²

$$\frac{1}{T_1} = - \frac{1}{\hbar^2 \text{Spur}\{\mathcal{H}_z^2\}} \cdot \text{Spur} \int_0^\infty [\mathcal{H}'(0), \mathcal{H}_z] [\mathcal{H}'(\tau), \mathcal{H}_z] d\tau, \quad (1)$$

die man unter den üblichen Annahmen mit der Dichtematrixmethode erhält, und die auch für analoge Relaxationsprobleme gilt²³. Insbesondere hat man im vorliegenden Fall genügend hohe Temperaturen vorauszusetzen, damit noch nicht infolge Austauschkopplung bereichsweise Ordnungszustände bestehen. Es bedeuten in Gl. (1) :

$$\mathcal{H}_z = g \mu_B H_0 \sum_m S_z^m$$

Zeeman-Hamilton-Operator in der üblichen Notierung,

$$\mathcal{H}'(t) = \sum_{-2}^2 \mathcal{H}_j = \sum_j \sum_{m>n} F_{mn}^j \mathbf{A}_{mn}^j, \quad (j \neq 0)$$

nichtsäkulärer Teiloperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins, der durch den Austausch statistisch zeitabhängig wird, und

$$\tilde{\mathcal{H}}'(t) = \exp\left\{\frac{it}{\hbar} \mathcal{H}_0\right\} \mathcal{H}'(t) \exp\left\{-\frac{it}{\hbar} \mathcal{H}_0\right\}$$

Dipoloperator \mathcal{H}' in der Wechselwirkungsdarstellung.

$[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ ist der Kommutator von \mathbf{A} und \mathbf{B} . Es ist $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_A$, wobei der Austauschoperator

$$\mathcal{H}_A = -2J \sum_{m>n} \mathbf{S}_m \mathbf{S}_n \quad (2)$$

mit dem Zeeman-Operator vertauschbar ist. J ist das Austauschintegral.

Durch Zerlegung von \mathcal{H}' in Spinoperator- und Ortskoordinatenanteile (r, ϑ, φ)

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{mn}^{\pm 1} &= S_z^m S_\pm^n + S_\pm^m S_z^n; \\ F_{mn}^{\pm 1} &= -\frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 \frac{\sin \vartheta_{mn} \cos \vartheta_{mn}}{r_{mn}^3} e^{\pm i\varphi_{mn}}; \\ \mathbf{A}_{mn}^{\pm 2} &= S_\pm^m S_\pm^n; \\ F_{mn}^{\pm 2} &= -\frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \frac{\sin^2 \vartheta_{mn}}{r_{mn}^3} e^{\pm 2i\varphi_{mn}} \end{aligned} \quad (3)$$

läßt sich Gl. (1) derart auswerten, daß unter dem Integral und der Spur im wesentlichen nur noch Ausdrücke der Form

$$\mathcal{H}_{-j}(0) \exp\left\{\frac{i\tau}{\hbar} \mathcal{H}_A\right\} \mathcal{H}_j(\tau) \exp\left\{-\frac{i\tau}{\hbar} \mathcal{H}_A\right\}$$

übrig bleiben. Die Integration und der Übergang zur Spektralfunktion geschieht unter der üblichen Annahme einer Gaußschen Korrelationsfunktion^{22, 24} mit der „Austauschfrequenz“

$$\omega_{Aj} = \frac{\text{Spur}\{[\mathcal{H}_A, \mathcal{H}_j(0)]^2\}}{\hbar^2 \text{Spur}\{|\mathcal{H}_j(0)|^2\}}. \quad (4)$$

Man erhält dann schließlich

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2}\pi}{\hbar^2} \left(\frac{\sigma_1^2}{\omega_{A1}} \exp\left\{-\omega_0^2/2 \omega_{A1}^2\right\} + \frac{4\sigma_2^2}{\omega_{A2}} \exp\left\{-2\omega_0^2/\omega_{A2}^2\right\} \right), \quad (5)$$

mit der Abkürzung

$$\sigma_j^2 = \frac{\sum_{m>n} |F_{mn}^j|^2 \text{Spur} |\mathbf{A}_{mn}^j|^2}{\text{Spur}\{\sum_m S_{zm}^2\}}. \quad (6)$$

Gleichung (5) besitzt formale Ähnlichkeit mit der analogen Beziehung für Flüssigkeiten, bei denen die Modulation der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch die statistischen Molekülbewegungen erfolgt. Die Rolle der Korrelationsfrequenz übernimmt hier die Austauschfrequenz, die wesentlich größer als die Arbeitsfrequenz ω_0 ist.

Als einfachstes Modell für die Austauschkopplung in den freien Radikalen gehen wir von der eingangs erwähnten Anordnung der Moleküle in linearen Ketten aus. Für lineare Ketten von je drei Spins im Abstand b lassen sich die Summen und Spuren der Gln. (4) und (6) verhältnismäßig leicht ausrechnen. Weiter kann man zeigen, daß lineare Anordnungen mit mehr als drei Spins das Ergebnis kaum verändern. Zur Berechnung der Spuren wurden für die Spinoperatoren die entsprechenden Matrizen auf der Basis einer Drei-Spin-Darstellung benutzt. Es ergibt sich dann schließlich unter Verwendung der Gln. (2) und (3) und Beachtung eines linearen Summationsschemas, sowie nach Mittelung über alle Orientierungen (ϑ, φ) der Ketten

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \frac{1}{5} \frac{g^4 \mu_B^4}{b^6} \quad \text{und} \quad \omega_{A1}^2 = \omega_{A2}^2 = 2J^2/\hbar^2. \\ = \omega_A$$

Damit liefert Gl. (5)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{\pi}}{5} \frac{g^4 \mu_B^4}{\hbar^2} \frac{1}{b^6} \frac{1}{|J/\hbar|} \cdot \left(\exp\left\{-\omega_0^2/2 \omega_A^2\right\} + 4 \exp\left\{-2\omega_0^2/\omega_A^2\right\} \right). \quad (5a)$$

²³ J. JEENER, *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 3, Academic Press, New York 1968.

²⁴ R. KUBO u. K. TOMITA, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 888 [1954].

Diskussion der Ergebnisse

In Ermangelung einer genaueren Kenntnis der Struktur sollte man für den mittleren Spinabstand b am ehesten den aus Flüssigkeitsmessungen (vgl. Abschn. 3) gefundenen Minimalabstand d der Moleküle bei der translatorischen Diffusion einsetzen. Mit einem mittleren Wert von $b = 5,4 \text{ \AA}$ für beide Radikale führt Gl. (5) mit den Meßwerten von $1/T_1 = 1,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (DPPH) bzw. $0,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (BPA) zu $J/k = 3,3^\circ$ bzw. $15,5^\circ$ ($J/\hbar = 1,31 \cdot 10^{11} \text{ J/k}$). Dabei spielt wegen $\omega_0^2 \ll \omega_A^2$ die spektrale Abhängigkeit praktisch keine Rolle. Mit anderen Methoden gefundene Vergleichsdaten für die Curie-Weiß-Temperatur Θ bzw. für das Austauschintegral J sind in Tab. 1 zusammengestellt.

	Methode	\ominus	J/k	Ref.
	Spezifische Wärme		— 0,5 bis — 0,8	13
	Elektronenresonanz	— 15 u. — 0,4		16
DPPH	Suszeptibilität 77—293°K	— 22		10
	Suszeptibilität 1,2—294°K	— 23 bis — 26		11
	Suszeptibilität 0,4—1°K	— 0,95		7
	Suszeptibilität 1,4—300°K	— 26 bis — 36		12
	Spezifische Wärme		— 2,1	13
	Elektronenresonanz	— 2,2		16
BPA	Suszeptibilität 77—293°K	— 6		10
	Spezifische Wärme		— 3	14
	Knight-Verschiebung		— 4,7	14
	Suszeptibilität 0,4—1°K	— 10	— 5,2	7

Tab. 1. Vergleichswerte für Θ und J/k in Grad Kelvin.

Ein Vergleich der hier ermittelten J/k -Werte mit Tab. 1 zeigt einmal, daß die Relation zwischen DPPH und BPA nur stimmt, wenn für DPPH die „Tiefemperatur-Curie-Punkte“ benutzt werden. Als zweites erscheinen unsere Werte um etwa einen Faktor 3 bis 4 zu hoch, auch wenn man die Unsicherheit in der Beziehung zwischen Θ und J/k und die hohe Fehlergrenze der mit verschiedenen Methoden gefundenen Daten berücksichtigt. Zum ersten Punkt ist auf das komplizierte Verhalten der Suszeptibilität von DPPH hinzuweisen. Um eine Anpassung an das

Curie-Weißsche Gesetz zu erreichen, hat man einfach die Meßkurven in verschiedene Zweige zerlegt und auf diese Weise „Hochtemperatur-“ und „Tiefemperatur-Curie-Punkte“ angegeben. Hinzu kommt die starke Abhängigkeit der Werte von der Probenherstellung. Eindeutige Verhältnisse und Vergleichsmöglichkeiten bestehen nur, wenn man — wie hier — das lösungsmittelfreie Präparat verwendet.

Die aus Relaxationszeitmessungen abgeleiteten Absolutwerte von J/k hänge natürlich in erster Linie vom Spinabstand b und von der Wahl des zu Gl. (5) führenden Modells ab. Mit $b = 6,7 \text{ \AA}$ ergibt Gl. (5) $J/k = 0,87^\circ$ und $3,9^\circ$, was etwa den bekannten Vergleichsdaten entspricht. Andererseits würde eine regelmäßige (nicht kettenförmige) Verteilung der Radikalmoleküle im Gitter mit Austauschkopplungen nach allen Seiten zu noch höheren theoretischen Relaxationsraten führen. Im letzten Fall benötigt man — ein einfach-kubisches Gitter vorausgesetzt — eine Gitterkonstante von mehr als 8 \AA , um vergleichbare J -Werte zu erhalten.

Bei einer Verdünnung der Radikale mit diamagnetischem Material sollte die Austauschwechselwirkung schwächer werden. Man erwartet ein Anwachsen von $1/T_2$ durch die magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die durch Austausch dann nicht mehr vollständig ausgemittelt sind. Noch stärker sollte $1/T_2^*$ anwachsen, die aus dem freien Präzessionsabfall bestimmte Linienbreite, da auch die Hyperfeinstruktur der ESR-Linie des Radikals nicht mehr vollständig ausgemittelt wird. Dieses Verhalten wird auch qualitativ beobachtet (Abb. 8 und 9), allerdings sind die Änderungen selbst bei starker Verdünnung noch relativ klein. Während aber $1/T_2$ erwartungsgemäß temperaturunabhängig bleibt, findet man (Abb. 9) ein Anwachsen von $1/T_2^*$ bei tiefen Temperaturen. Dies dürfte mit den unter den Meßergebnissen erwähnten Änderungen des ESR-Spektrums zusammenhängen.

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ sinkt mit der Verdünnung (Abb. 8), aber wiederum wesentlich weniger, als man bei einem gleichmäßigen Anwachsen der mittleren Spinabstände erwartet. Die bei tiefer Temperatur auftretende Temperaturabhängigkeit dürfte damit zusammenhängen, daß die Kopplung des Austauschsystems an das Phononenspektrum des Gitters temperaturabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxation gilt nur, solange die Austausch-Gitter-Relaxationszeit wesentlich kürzer als die Zeeman-Austausch-Relaxationszeit, und

die letztere wieder viel kürzer als die Zeeman-Gitter-Relaxationszeit durch direkte Kopplung ist. Die Austausch-Gitter-Relaxationsrate (Modulation der Austauschwechselwirkungen durch Phononen) ist temperaturproportional und wird mit schwächerem Austausch kleiner.

Die überraschend kleinen Änderungen der Relaxationsraten bei Verdünnung können offenbar nur so verstanden werden, daß in der diamagnetischen Matrix neben einzelnen Radikalmolekülen Bruchstücke von Ketten mit fast unverändertem Spinabstand und Austausch erhalten bleiben. Diese letzteren bestimmen dann das Relaxationsverhalten, während die Einzelzentren nur mit Hilfe des Festkörpereffektes studiert werden können⁸.

3. Lösungen freier Radikale

Auf die Bedeutung von Messungen der Elektronenspinrelaxationszeiten für das Studium molekularer Bewegungen in Flüssigkeiten wurde bereits in einer vorhergehenden Arbeit hingewiesen²⁵. Man erhält wichtige zusätzliche Informationen, wenn man in der betreffenden Flüssigkeit freie Radikale löst und deren Relaxationsverhalten untersucht. Darüber hinaus ist die Kenntnis elektronischer Relaxationszeiten für eine Reihe weiterer Anwendungen von Interesse.

Meßergebnisse

Für die Messungen wurden relativ hohe Spin-konzentrationen gewählt, um einmal möglichst gute Empfindlichkeit und zweitens bezüglich der Relaxationsmechanismen eindeutige Verhältnisse sicherzustellen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit hatte die Größenordnung 1 bis 10 μs , während T_2 0,5 μs und kleiner war. Die Streuung der Meßwerte von T_1 und T_2 nimmt wegen der Abnahme der Signalamplitude bei kleinen T_2 -Werten zu. Bei tiefen Temperaturen wurde dadurch vielfach die Empfindlichkeitsgrenze des Spektrometers erreicht. Die Genauigkeit von impulsspektroskopischen Messungen der kurzen Elektronenrelaxationszeiten ist ganz allgemein kleiner als bei Kernrelaxationszeiten. Die T_1 -Messungen haben einen mittleren Fehler von ca. $\pm 10\%$, die T_2 -Messungen einen von 20%.

Zur Kontrolle der Radikalkonzentration wurde gleichzeitig die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Lö-

sungsmittelprotonen gemessen. Diese wird durch Dipolwechselwirkungen mit den Elektronenspins und translatorische Diffusionsbewegungen der Moleküle bestimmt^{25, 26} und ist daher – wenn man den Beitrag der Eigenrelaxation des Lösungsmittels abzieht – der Elektronenspinkonzentration proportional. Auf diese Weise läßt sich auch überprüfen, ob bei tiefen Temperaturen Radikale ausfallen. Die Bestimmung der Absolutkonzentration erweist sich immer wieder als problematisch. Hier wurde sie aus Protonenrelaxationsmessungen durch Vergleich mit Eichlösungen ermittelt. Dabei wurden die geringen Unterschiede der Protonenrelaxationszeiten bei verschiedenen Radikalen im gleichen Lösungsmittel vernachlässigt.

Einzelergebnisse zeigen die Abb. 10 bis 14. Es sind jeweils die ESR-Relaxationsraten der freien Radikale gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. In Abb. 10 sieht man die T_1 - und T_2 -Konzentrationsabhängigkeit von Lösungen der freien Radikalmoleküle Bisdiphenylphenylallyl (BPA) und Tri-*t*-butylphenoxy (TBP) in Toluol. Weitere in der Abbil-

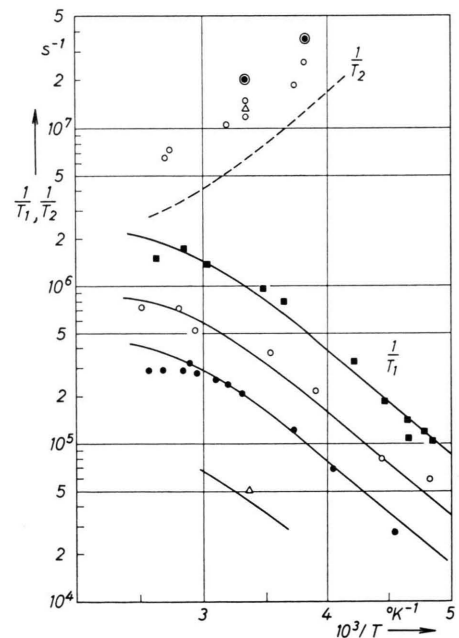


Abb. 10. Relaxationsraten $1/T_1$, $1/T_2$ und $1/T_2^*$ von freien Radikallösungen in Toluol als Funktion der reziproken Temperatur: \blacksquare $1,5 \cdot 10^{-1}$ -m. TBP; \circ $7,5 \cdot 10^{-2}$ -m. BPA; \bullet $3,8 \cdot 10^{-2}$ -m. BPA; \triangle $8,3 \cdot 10^{-3}$ -m. BPA; \odot $1/T_2^*$ -Werte der $3,8 \cdot 10^{-2}$ -m. Lösung.

²⁵ G. J. KRÜGER, Z. Naturforsch. **24 a**, 560 [1969].

²⁶ J. HAUPT, K. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Proc. XIth Coll. Ampère (Eindhoven 1962), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, S. 709.

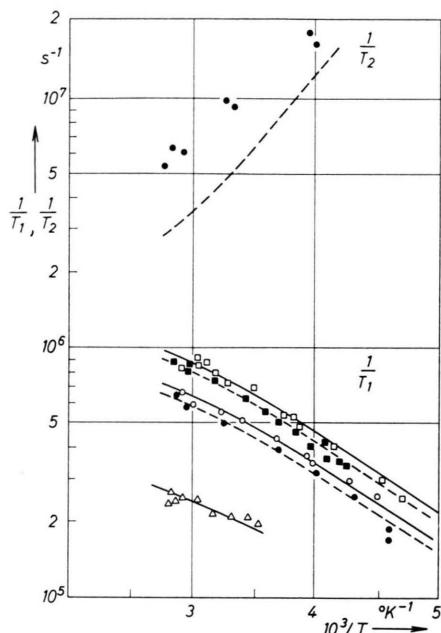


Abb. 11. Relaxationsraten von Lösungen verschiedener freier Radikale und Radikationen in Dimethoxyäthan: \triangle $2,9 \cdot 10^{-2}$ -m. (Chrysen) $^-$; \bullet $7 \cdot 10^{-2}$ -m. BPA; \circ $8 \cdot 10^{-2}$ -m. GV; \blacksquare $1,1 \cdot 10^{-1}$ -m. TBP; \square $1,2 \cdot 10^{-1}$ -m. (Diphenyl) $^-$.

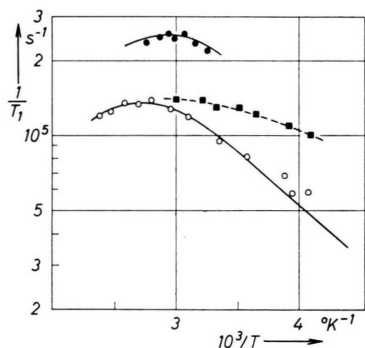


Abb. 12. Spin-Gitter-Relaxationsraten von BPA in Diäthyläther (\blacksquare), Benzol (\bullet) und Diglykoldimethyläther (\circ).

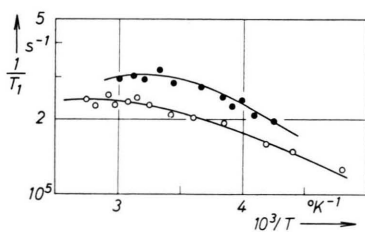


Abb. 13. Spin-Gitter-Relaxationsraten von (Tetracyanoäthyl) $^-$ -Radikationen in Tetrahydrofuran (\circ) und von GV in Diäthoxyäthan (\bullet).

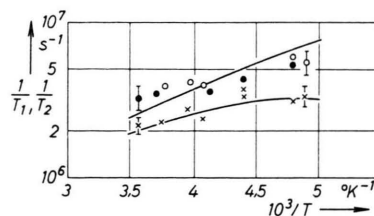


Abb. 14. Relaxationsraten $1/T_1$ (\times), $1/T_2$ (\bullet) und $1/T_2^*$ (\circ) einer etwa $2 \cdot 10^{-1}$ -m. Lösung von BPA in Ammoniak.

ding nicht enthaltene Messungen haben ergeben, daß T_2 konzentrationsunabhängig ist. Die aus dem freien Präzessionsabfall gewonnenen Zeitkonstanten T_2^* sind in jedem Fall kürzer als die mit Spin-Echo gemessenen T_2 -Werte. Dem Absolutwert von T_2^* sollte man keine besondere Bedeutung beimessen, zumal neben der durch Austausch nur unvollständig ausgemittelten Hyperfeinstruktur auch noch Magnetfeldinhomogenitäten zur inhomogenen Linienbreite beitragen können.

Abbildung 11 gibt das gleiche Verhalten für Lösungen von BPA, TBP, Galvinoxyl (GV) und den Ionenradikalen (Diphenyl) $^-$ und (Chrysen) $^-$ in Dimethoxyäthan wieder. Die Relaxation von BPA in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Abb. 12. Weiter wurden GV in Diäthoxyäthan und (Tetracyanoäthyl) $^-$ = (TCNE) $^-$ in Tetrahydrofuran (Abb. 13) sowie BPA in Ammoniak untersucht (Abb. 14). Die in den Abbildungen durch die Meßpunkte gelegten Kurvenzüge sind das Ergebnis der Interpretation des nächsten Abschnittes.

Interpretation

Nach den Meßpunkten der Abb. 10 und 11 haben sich elektronische Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_1$ ergeben, die der Radikalkonzentration proportional sind, und die fast überhaupt nicht vom betreffenden Radikalmolekül oder -ion abhängen. Das gleiche gilt für die Temperaturabhängigkeit. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren indirekten Messungen im schwachen Magnetfeld². Bei den hier untersuchten Radikalkonzentrationen über etwa 10^{-2} -molar sind die zwischenmolekularen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins bestimmender Relaxationsmechanismus. Diese Wechselwirkungen werden durch die statistischen Diffusionsbewegungen der Radikalmoleküle in der Lösung zeitabhängig und relaxationswirksam.

Kaum konzentrationsabhängig und wesentlich kürzer als T_1 sind dagegen die transversalen Re-

laxationszeiten T_2 der in Toluol (Abb. 10) und Dimethoxyäthan (Abb. 11) gelösten Radikale. Während man sich bei der Diskussion der Elektronenspinkonzentration in der Literatur bisher durchweg auf Linienbreitenmessungen stützte, konnten jetzt neben den Zeitkonstanten T_2^* der freien Präzessionsabfälle mit Elektronenspinechos die wirklichen T_2 -Werte bestimmt werden. T_2 ist etwas länger als T_2^* , aber kürzer, als man zu erwarten hätte, wenn der für T_1 wirksame Mechanismus auch die transversale Relaxation bestimmte (gestrichelte Linien für $7,5 \cdot 10^{-2}$ -m. bzw. $7 \cdot 10^{-2}$ -m. in Abb. 10 und 11). Aus der geringen Konzentrationsabhängigkeit sollte man am ehesten auf einen innermolekularen Relaxationsmechanismus schließen. Jedoch liefern die Modulation der innermolekularen Elektronen-Protonen und der Spin-Rotations-Wechselwirkungen zu geringe Beträge, und vor allem sollte hier bei den in Frage kommenden Korrelationszeiten der Bewegung T_1 etwa gleich T_2 sein. Als Alternative kommt eine Verbreiterung der Spinpaketbreite durch Austauschwechselwirkungen in Betracht. Das Problem der Austauscheffekte in Flüssigkeiten ist relativ kompliziert, da diese nicht nur von der Hyperfeinstrukturwechselwirkung im Radikal und vom Wert des Austauschintegrals beim Zusammentreffen zweier Radikalmoleküle abhängen, sondern zudem von den Parametern der Molekülbewegung²⁷.

Die genauere Auswertung der T_1 -Ergebnisse liefert in Ergänzung zu Untersuchungen der Kernspinrelaxation und des Overhauser-Effektes in denselben Systemen Aufschlüsse über die molekularen Bewegungen. Theoretisch lassen sich alle drei Fälle als „Zwei-Spin-Systeme“ behandeln, wobei hier beide Wechselwirkungspartner Elektronenspins sind. Die statistische Modulation der magnetischen Dipolwechselwirkungen erfolgt durch „Translationsdiffusion“; d. h. sowohl die Abstände der Wechselwirkungspartner als auch die Winkelkoordinaten einer Verbindungslinie in bezug auf die äußere Magnetfeldrichtung schwanken statistisch. Während aber die durch einen solchen Mechanismus bestimmten Kernrelaxationsraten mit fallender Temperatur noch ansteigen oder gerade ein Maximum erreichen, sinken die elektronischen $1/T_1$ -Werte der Abb. 10 bis 13. Lediglich in Abb. 14 steigt $1/T_1$ noch an, was durch die besonders kurze Bewegungs-Korrelationszeit τ_c von

Ammoniak erklärt werden kann. Bei der Kernrelaxation tritt das Maximum in der Gegend von $\omega_I \tau_c \approx 1$ auf, und im Flüssigkeitsbereich ist im allgemeinen $\omega_I \tau_c < 1$. Das Maximum der Elektronenspinrelaxationsrate erwartet man bei $\omega_S \tau_c \approx 1$, wobei die ESR-Frequenz ω_S viel höher als die NMR-Frequenz ω_I ist. Hier ergibt sich daher im Bereich der flüssigen Phase bei gleichem τ_c : $\omega_S \tau_c > 1$. Durch gleichzeitige Anwendung aller dieser Methoden erhält man also ein Höchstmaß an Information über einen relativ weiten Spektralbereich²⁸.

In der vorhergehenden Arbeit²⁵ wurden im einzelnen die Relaxationsraten unter Verwendung der von TORREY angegebenen Intensitätsfunktionen²⁹ für isotrope Translationsdiffusion berechnet. Für den hier interessierenden Fall gleicher Partner ergibt sich

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{2\pi}{5} \frac{g^4 \mu_B^4 N}{\hbar^2 d^3 \omega_S} g_{1,2}(\alpha, \omega_S \tau_c), \quad (7)$$

mit einer translatorischen Korrelationszeit

$$\tau_c = \left(\frac{1}{3} d^2 + \frac{1}{12} \langle r^2 \rangle \right) / D. \quad (8)$$

In den Gln. (7) und (8) bedeuten außer den bereits benutzten Symbolen: N Elektronenspinkonzentration, d kleinstmöglicher Abstand zweier Spins bei der Diffusion, D Diffusionskonstante der Radikalmoleküle in der Lösung und $\langle r^2 \rangle$ mittleres Verschiebungsquadrat bei einem Diffusionssprung. Die Funktionen g_1 und g_2 enthalten die spektrale Abhängigkeit und wurden in²⁵ angegeben.

Die in den Abb. 10 und 14 eingetragenen Kurvenzüge sind das Ergebnis einer Interpretation mit Hilfe von Gl. (7) und (8). Da es vernünftig erscheint, für die Diffusion von Lösungsmittel- und Radikalmolekülen die gleiche Aktivierungsenergie E_A anzunehmen (bei den wenigen gelösten Teilchen ist der Diffusionsprozeß letztlich allein durch die Molekülbewegungen im Lösungsmittel bestimmt), wurde für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit ein einfaches Aktivierungsgesetz

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/RT) \quad (9)$$

angesetzt. Dabei darf sich der Absolutwert von τ_c wegen der verschiedenen Molekülgrößen von dem der Kernrelaxation unterscheiden. Weiter ist zu beachten, daß Gl. (9) nur für nicht zu große Temperaturbereiche, wie sie in dieser Arbeit verwandt wur-

²⁷ D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

²⁸ G. J. KRÜGER u. W. MÜLLER-WARMUTH, XVth Coll. Ampère, Grenoble 1968.

²⁹ H. C. TORREY, Phys. Rev. **92**, 962 [1953].

den, richtig ist. Im allgemeinen gilt nämlich für die Selbstdiffusionskonstante D_I dieser Lösungsmittel kein Arrhenius-Ansatz³⁰. Auf die Bedeutung des Verhältnisses

$$\alpha = \langle r^2 \rangle / (12 d^2)$$

für die Interpretation solcher Daten wurde bereits ausführlich hingewiesen²⁵.

Die wichtigsten Parameter dieser Beschreibung sind in Tab. 2 zusammengestellt worden. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit wurde bei der Anpassung der theoretischen Verläufe an die Meßpunkte jeweils nur zwischen $\alpha = 0$ (Grenzfall sehr kurzer Diffusionsschritte) und $\alpha = 1/12$ (Diffusionsschritte vergleichbarer Länge mit Moleküldimension) unterschieden. Die zum Vergleich angeführten Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion beziehen sich nur auf den Temperaturbereich, in dem auch die ESR-Meßpunkte liegen. Die in Tab. 2 nicht angeführten Längensparameter d wurden nur für die Ra-

dikallösungen in Toluol und Dimethoxyäthan genauer bestimmt. Sie liegen zwischen 5,2 und 5,5 Å, und die Werte hängen nach Gl. (7) vom Fehler der Konzentrationsmessung ab.

Im einzelnen sind die Angaben für Toluol und Dimethoxyäthan besonders genau, da hier zugleich umfangreiche Kernrelaxationsmessungen vorliegen^{25, 33}. Die Ergebnisse an Lösungen in Diäthyläther und Benzol konnten mit Daten verglichen werden, die aus der Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxation abgeleitet wurden³⁴. Für Diglykoldimethyläther und Tetrahydrofuran ergaben sich Anhaltspunkte aus älteren Messungen der dynamischen Protonenpolarisation durch Overhauser-Effekt³⁵.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Ergebnisse von Messungen der elektronischen Spin-Gitter-Relaxation in konzentrierten Lösungen von freien Radikalen durch zwischenmolekulare Dipolwechselwirkungen und Translationsdiffusion der Moleküle mit Hilfe der allgemeinen Theorie von Torrey gut interpretieren lassen. Man erhält im einzelnen Aufschlüsse über die Parameter der Molekülbewegungen, die über die bisher aus Kernrelaxationsdaten abgeleiteten Informationen hinausgehen. Die gegenüber dem Lösungsmittel durchweg um einen Faktor 1,5 bis 3 längeren Korrelationszeiten für die Diffusion der Radikalmoleküle erscheinen bei einem Größenvergleich der Moleküle verständlich. Die Aktivierungsenergien sind immer etwas größer als die der Selbstdiffusion im Lösungsmittel. Das steht in Einklang mit früheren Erfahrungswerten²⁸. Um auch den für T_2 verantwortlichen Mechanismus vollständig zu erklären, sind dagegen weitere Untersuchungen erforderlich.

Einer von uns (R.B.) dankt der Kommission der Europäischen Gemeinschaften für ein zweijähriges Euratom-Stipendium und dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz für die Möglichkeit, die Arbeit zu Ende führen zu können.

System	$\tau_c \left(\frac{10^3}{T} = 3,4 \right)$ in 10^{-11} sec	E_A kcal/Mol	α	$E_A(D)$ in kcal/Mol
BPA- und TBP in Toluol	10	3,1	1/12	2,6 ³⁰
5 verschiedene Radikale in Dimethoxyäthan	9	3,0	0	2,5 ³⁰
BPA in Diäthyläther	3,6	2,2	0	2,1 ³⁰
GV in Diäthoxymethan	3,0	2,9	0	2,4 ³⁰
BPA in Diglykol- dimethyläther	8,7	≈ 4,3	0	≈ 3,4 ³⁰ *
(TCNE)- in Tetrahydrofuran	4,3	2,1	0	1,8 ³⁰
BPA in Benzol	3,6	3,2	1/12	2,9 ³¹
BPA in Ammoniak	0,38	2,1	1/12	2,06 ³² 1,87 ³²

Tab. 2. Korrelationszeiten, Aktivierungsenergien und α -Werte. Vergleichswerte $E_A(D)$ nach den Referenzen³⁰⁻³².

³⁰ G. J. KRÜGER, unveröffentlicht.

³¹ R. HAUSSER, G. MAIER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **21 a**, 1410 [1966].

³² R. HAUL u. TH. DORFMÜLLER, Z. Naturforsch. **19 a**, 100 [1964]. — D. W. MCCALL, D. C. DOUGLAS u. E. W. ANDERSON, Phys. Fluids **4**, 1317 [1961].

* Keine exponentielle Abhängigkeit.

³³ G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1224 [1966].

³⁴ W. MÜLLER-WARMUTH u. V. PRINTZ, Z. Naturforsch. **21 a**, 1849 [1966].

³⁵ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **19 a**, 375 [1964].