

umn of Table 4) by assuming the HH-ortho correction to be  $-3.9$ . With this adaptation the experimental vibrational corrections for the different couplings are in good agreement with the calculated ones. It may be seen, therefore, that the simple model used can satisfactorily explain changes of the direct couplings due to intramolecular vibrations. Our results for benzene-1- $^{13}\text{C}$  are in qualitative agreement with values recently obtained for this compound containing carbon-13 in natural abundance<sup>5</sup>.

## 5. Conclusions

Summarizing the discussion of the various possible explanations for the observed discrepancies between NMR- and Raman data, we come to the conclusion that at least for the direct coupling  $^{13}\text{C}-\text{H}$ , solvent effects as well as the anisotropy of the indirect coupling are entirely out of question. The calculation of the influence of vibrational motions based on a simple model, however, satisfactorily explains the deviation observed between the two methods.

# Paramagnetische Strahlungsdefekte in Fluoren- und Carbazolkristallen\*

E. KOTSCH

I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1836—1846 [1971]; eingegangen am 12. August 1971)

*Paramagnetic Radiation Defects in Fluorene and Carbazole Single Crystals*

Two complementary radicals in fluorene and carbazole single crystals, irradiated by UV-,  $\gamma$ - or X-rays, have been identified by investigation of the hyperfine structure of ESR-spectra. Species I is formed by dissociation of a hydrogen atom from position 9, whereas species II results from addition of a hydrogen atom to one of the benzene rings. In carbazole there is evidence of a third radical. The annealing kinetics of all these radicals have been proved to be of second order, requiring activation energies between 1 and 2.1 eV.

## 1. Einleitung

In vielen organischen Einkristallen können durch Bestrahlung orientierte Radikale erzeugt werden<sup>1</sup>. Die ESR-Spektren solcher Radikale lassen sich in guter Näherung durch einen Spin-Hamilton-Operator der Form<sup>2,3</sup>

$$H = g \mu_B H_0 S + \sum_i S T_i I_i$$

beschreiben. Der erste Term gibt die Zeeman-Energie des ungepaarten Elektrons an, der zweite beschreibt seine Hyperfeinwechselwirkung mit den paramagnetischen Kernen, die sich aus der anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $S T' I$  und der isotropen Fermi-Kontaktwechselwirkung  $a_s I$  zusammensetzt.

Einkristalle von Fluoren und Carbazol verfärbten sich unter der Einwirkung von UV-,  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlen: Fluoren gelbbraun, Carbazol grün. In bei-

den Kristallsystemen wurden neben den optischen Absorptionszentren durch ESR-Messungen auch jeweils zwei verschiedene paramagnetische Defekte gefunden, die als komplementäre Radikale interpretiert wurden<sup>4</sup>. Je eines dieser Radikale entsteht durch Dissoziation eines H-Atoms, das andere durch Anlagerung eines H-Atoms. Diese Interpretation soll hier näher erläutert werden an Hand einer Analyse der Hyperfeinstruktur (HFS), insbesondere ihres anisotropen Anteils. In weiteren ESR-Messungen wird der Einfluß von verschiedenartigen Bestrahlungen, die Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis sowie die thermische Stabilität der Radikale untersucht.

## 2. Experimentelles

Einkristalle von Fluoren und Carbazol wurden nach dem Bridgeman-Stockbarger-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Die Ausgangssubstanzen, die in technisch rei-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. SCHMILLEN, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104—108.

\* Auszug aus D 26.

<sup>1</sup> J. UEBERSFELD u. E. ERB, C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 478 [1956].

<sup>2</sup> A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harperco Row, New York 1967.

<sup>3</sup> K. SCHEFFLER u. H. B. STEGMANN, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin 1970.

<sup>4</sup> E. KOTSCH, Z. Naturforsch. **25 a**, 1982 [1970].



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 digitized 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.

ner Form im Handel erhältlich sind, wurden hierfür sorgfältig nachgereinigt, wobei für jede Substanz eine geeignete Kombination von Reinigungsverfahren ausgesucht wurde<sup>5</sup>.

Zur Bestrahlung der Kristalle wurden  $\gamma$ -Strahlen, Röntgen-Strahlen und UV-Licht gewählt. Die  $\gamma$ -Strahlen wurden am Gießener Elektronenlinearbeschleuniger durch Abbremsen von 45 MeV-Elektronen in einem 8 mm dicken Wolframtarget erzeugt. Für Röntgen-Bestrahlungen wurde eine Röntgenröhre der Firma C. H. F. Müller, Typ FA 100/25, verwendet. Die Dosisleistung am Bestrahlungsort betrug dabei  $5,1 \cdot 10^5$  rad/min. Zur UV-Bestrahlung wurde das ungefilterte UV-Licht einer Quecksilberhochstdrucklampe (HBO 200 W/2) mit einem Hohlspiegel und einer Quarzlinse auf die Kristalle fokussiert. Die Kristalle befanden sich hierbei unter Schutzgasatmosphäre in einem speziellen Quarzwarer, das eine gleichzeitige Kühlung der Proben gestattet.

Die ESR-Spektren wurden mit einem AEG-Spektrometer, Typ 20 X, aufgenommen, dessen Mikrowellen Teil als „Bucking-Brücke“ aufgebaut ist. Die Mikrowellenleistung wurde bei allen Messungen auf  $10 \mu\text{W}$  abgeschwächt, um Sättigungsverbreiterungen der Spektren zu vermeiden.

### 3. Molekül- und Kristallstruktur

Die Moleküle Fluoren und Carbazol (Abb. 1 a) unterscheiden sich nur durch die  $\text{CH}_2$ - bzw. NH-Gruppe in der Neunerstellung. Carbazol besitzt jedoch zwei  $\pi$ -Elektronen mehr als Fluoren, weil das trigonal gebundene Stickstoffatom ein einsames Elek-

tronenpaar im  $2p_z$ -Orbital zum  $\pi$ -Elektronensystem beiträgt.

Die Kristallstruktur ist für beide Verbindungen gleich: orthorhombisch mit der Raumgruppe  $P_{\text{nam}}$  ( $= D_{2h}^{16}$ ) und vier Molekülen in der Einheitszelle<sup>6,7</sup>. Die Raumgruppe  $P_{\text{nam}}$  gibt an, daß der Kristall eine Spiegelebene, zwei Gleitspiegelebenen und ein Inversionszentrum besitzt. Abbildung 1 b<sup>7</sup> zeigt die Projektion eines Kristallausschnitts von Carbazol auf die (001)-Fläche. Dünn gezeichnete Moleküle liegen gegenüber den anderen um  $\pm c/2$  in [001]-Richtung versetzt, während der schraffierte Kreis das Stickstoffatom kennzeichnet. Die  $y$ -Achsen aller Moleküle sind parallel zur [001]-Achse gerichtet, so daß in Abb. 1 b die  $x$ -Achsen zu sehen sind. Die Moleküle bilden Winkel von  $+28^\circ$  oder  $-28^\circ$  mit der (100)-Ebene. Da jeweils zwei Moleküle durch das Inversionszentrum korreliert sind, lassen sich bei ESR-Messungen nur zwei Orientierungen unterscheiden. In der (010)- und der (100)-Ebene sollte aus Symmetriegründen kein „site splitting“ der ESR-Spektren auftreten.

In Tab. 1 sind die Parameter der Einheitszelle, der Winkel  $|\Phi|$  zwischen Molekülebene und (100)-Fläche sowie die Dichte  $\varrho$  und der Schmelzpunkt  $F$  für die beiden Verbindungen zusammengestellt. Die Kristalle besitzen als äußeres Orientierungsmerkmal Spaltflächen parallel zur (001)-Ebene. Die [100]- und die [010]-Achsen wurden röntgenographisch nach einem Drehkristallverfahren bestimmt.

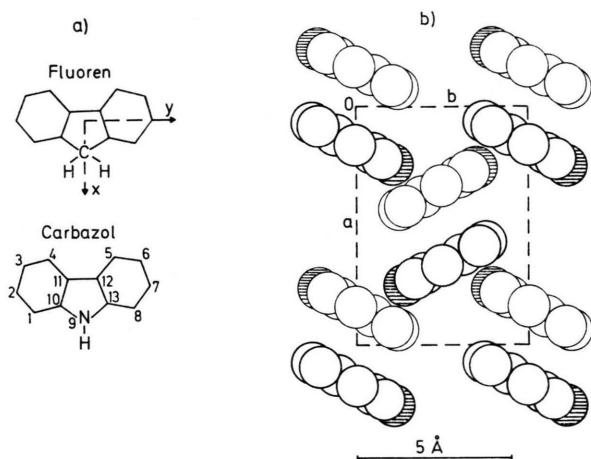


Abb. 1. a) Molekülstruktur von Fluoren und Carbazol;  
b) Projektion eines Kristallausschnitts auf (001).

Tab. 1.

	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$b$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	$ \Phi $	$\varrho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$F$ [ $^\circ\text{C}$ ]
Fluoren	8,49	5,721	18,97	$34^\circ 50'$	1,206	115
Carbazol	7,779	5,722	19,15	$28^\circ$	1,308	245

### 4. Meßergebnisse

#### a) Fluoren

In Abb. 2 – 4 sind ESR-Spektren von  $\gamma$ -bestrahlten Fluorenkristallen für Magnetfeldorientierungen parallel zu den Kristallachsen zusammengestellt.

Die ESR-Spektren lassen sich in innere Liniengruppen mit ausgeprägter HFS und äußere Liniengruppen mit relativ breiten Linien gliedern. Beide Gruppen unterscheiden sich außerdem im Anisotro-

<sup>5</sup> F. BELITZ, Diplomarbeit, Gießen 1964.

<sup>6</sup> D. M. BURNS u. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. London A 227, 204 [1955].

<sup>7</sup> P. M. ROBINSON u. H. G. SCOTT, Mol. Cryst. 5, 405 [1968].

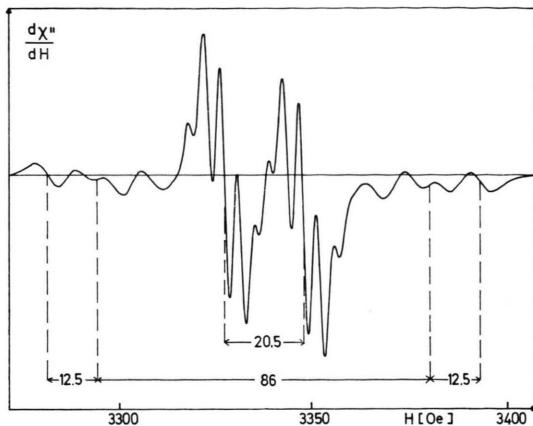


Abb. 2. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Fluorenkristalls  
 $H_0 \parallel [001]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

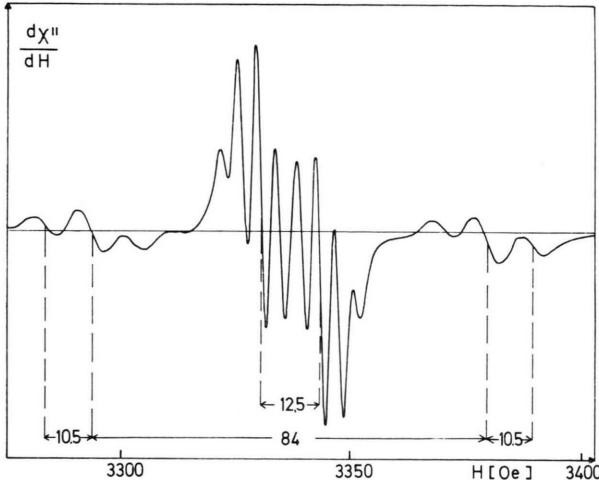


Abb. 3. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Fluorenkristalls  
 $H_0 \parallel [100]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

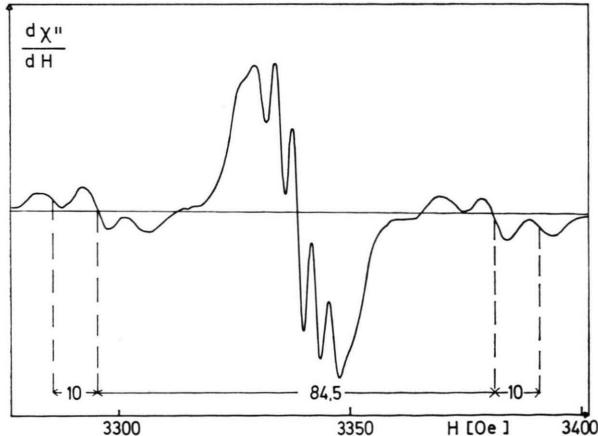


Abb. 4. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Fluorenkristalls  
 $H_0 \parallel [010]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

pieverhalten, in der Abhängigkeit von Bestrahlungsart und -dosis sowie im Sättigungsverhalten, so daß sie mit Sicherheit von zwei verschiedenen paramagnetischen Defekten herrühren. Der innere Teil der Spektren wird daher einem Radikal I (R I), der äußere Teil einem Radikal II (R II) zugeordnet.

In Abb. 2 ( $H_0 \parallel [001]$ ) besteht das Spektrum von R I aus einem Dublett (Aufspaltung  $\Delta H = 20,5$  Oe), das eine weitere Hyperfeinstruktur von fünf Linien mit den Intensitätsverhältnissen 1:4:6:4:1 besitzt, wie ein Vergleich mit berechneten Spektren zeigt. Diese Doubletaufspaltung beträgt in Abb. 3 ( $H_0 \parallel [100]$ ) nur noch 12,5 Oe, so daß die beiden innersten HFS-Linien überdeckt werden. Für  $H_0 \parallel [010]$  (Abb. 4) ist die Doubletaufspaltung so klein geworden ( $\Delta H = 7,5$  Oe), daß sie als solche kaum noch zu erkennen ist.

Die äußeren Liniengruppen (R II) bestehen für Magnetfeldorientierungen parallel zur (001)-Ebene aus einem Triplet mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:1, das senkrecht dazu in der [001]-Richtung (Abb. 2) in vier Linien aufspaltet. Die Aufspaltung zwischen den beiden Liniengruppen von R II ist ungewöhnlich groß ( $\Delta H = 84$  bis 86 Oe) und im Gegensatz zu der von R I im wesentlichen isotrop.

Zur Aufstellung des HFS-Tensors von R I wurde die Abhängigkeit der HFS-Aufspaltungen von der Magnetfeldorientierung in drei zueinander senkrecht stehenden Kristallebenen gemessen. Hierzu wurden UV-bestrahlte Kristalle benutzt, weil in ihnen nur R I nachgewiesen werden konnte (s. Abschn. 6). In Abb. 5 ist die gemessene Winkelabhängigkeit der

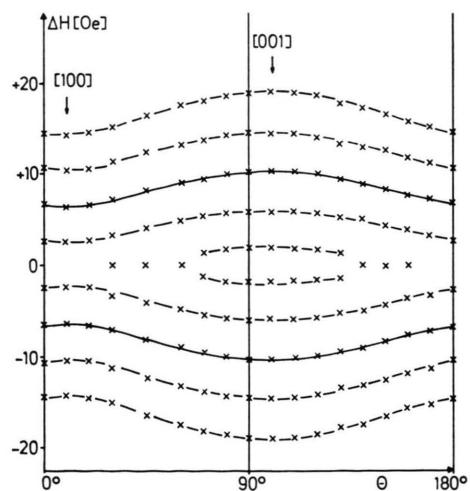


Abb. 5. Winkelabhängigkeit der HFS-Aufspaltung von RI in Fluoren,  $H_0 \parallel (010)$ .

HFS-Aufspaltung für Magnetfeldrichtungen parallel zur (010)-Ebene dargestellt. Die durchgezogenen Kurven geben die berechnete Dublettaufspaltung wieder, während die gestrichelten Kurven Meßpunkte verbinden und erkennen lassen, daß die einzelnen HFS-Linien auf annähernd parallelen Kurven zur Dublettaufspaltung liegen. Für den Tensor  $T$ , der die Dublettaufspaltung beschreibt, wurden die Beträge der Hauptwerte ermittelt. Sie sind zusammen mit den Richtungskosinus der Hauptachsen im Kristallachsensystem in Tab. 2 angegeben. Hierbei werden die beiden nichtäquivalenten Orientierungen der Radikale durch die Vorzeichen der Richtungskosinus berücksichtigt.

Tab. 2.

$T_i$ [Oe]	Richtungskosinus		
$14.25 \pm 0.2$	$0.873 \pm 0.487$	0	
$3.9 \pm 1$	$\mp 0.487$	$0.873$	0
$20.5 \pm 0.2$	0	0	1

Die beiden Hauptachsensysteme gehen nach Tab. 2 durch eine Drehung um die [001]-Achse mit einem Winkel von  $\pm (29^\circ 10' \pm 1^\circ)$  aus dem Kristallachsensystem hervor. Dieser Winkel stimmt fast mit dem von  $34^\circ 50'$  überein, den die Molekülebenen mit der (100)-Ebene bilden. Daher lassen sich die Hauptwerte  $T_i$  ungefähr den Molekülachsen zuordnen. Unter der Annahme, daß hier eine Wechselwirkung eines ungepaarten  $\pi$ -Elektrons mit einem Proton in der Knotenebene vorliegt, lassen sich auch die Vorzeichen der Hauptwerte  $T_i$  bestimmen und die Hauptwerte  $T'_i$  der anisotropen Wechselwirkung vom isotropen Term trennen<sup>2,3</sup>.

Es folgt:

$$\begin{aligned} a &= -(12.9 \pm 0.5) \text{ Oe}, \\ T'_1 &= -1.35 \text{ Oe} \longleftrightarrow z\text{-Achse}, \\ T'_2 &= 9 \text{ Oe} \longleftrightarrow x\text{-Achse}, \\ T'_3 &= -7.6 \text{ Oe} \longleftrightarrow y\text{-Achse}. \end{aligned}$$

Auch die Quintettaufspaltung zeigt eine gewisse Anisotropie, die jedoch wegen der geringen Auflösung in der (100)-Ebene nicht explizit bestimmt werden konnte. Der isotrope Anteil wurde abgeschätzt zu  $a_H = (3.8 \pm 0.3) \text{ Oe}$ .

### b) Carbazol

In Abb. 6 – 8 sind ESR-Spektren von  $\gamma$ -bestrahlten Carbazolkristallen in der gleichen Anordnung wie die Fluoreszenzspektren zusammengestellt. Sie las-

sen sich wieder in innere und äußere Liniengruppen einteilen, die sich hier noch zusätzlich in ihrer thermischen Stabilität unterscheiden. Der innere Teil soll daher wieder einem Radikal I (R I), der äußere einem Radikal II (R II) zugeschrieben werden.

Das Spektrum von R I besteht für  $H_0 \parallel [100]$  (Abb. 7) aus drei Liniengruppen etwa gleicher Intensität mit einer Aufspaltung von 18,75 Oe. Für  $H_0 \parallel [001]$  verschwindet diese Tripletaufspaltung vollständig, ist also sehr anisotrop. Jede Liniengruppe besitzt wieder eine Quintettaufspaltung mit den Intensitätsverhältnissen 1:4:6:4:1. Diese ist

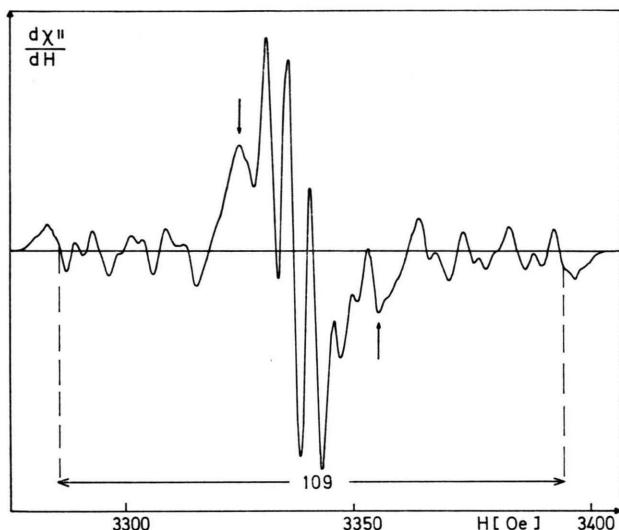


Abb. 6. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Carbazolkristalls  
 $H_0 \parallel [001]$ ,  $\nu = 9,35 \text{ GHz}$ .

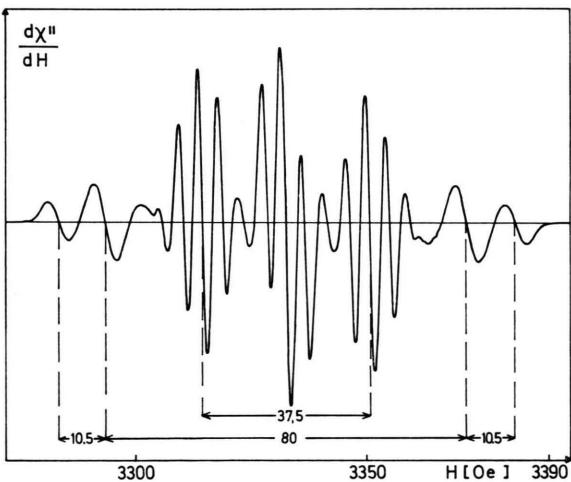


Abb. 7. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Carbazolkristalls  
 $H_0 \parallel [100]$ ,  $\nu = 9,35 \text{ GHz}$ .

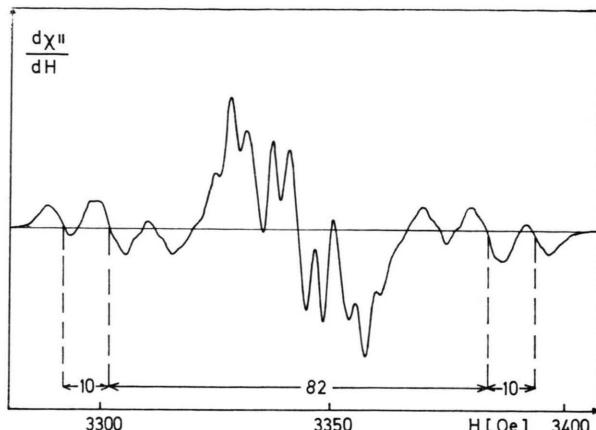


Abb. 8. ESR-Spektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten Carbazolkristalls  $H_0 \parallel [010]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

wie in Fluoren am besten aufgelöst für  $H_0 \parallel [100]$  und am schlechtesten für  $H_0 \parallel [010]$ .

Die beiden äußeren Liniengruppen (R II) zeigen in Abb. 7 ( $H_0 \parallel [100]$ ) die gleiche Triplettaufspaltung mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:1 wie diejenigen von R II in Fluoren. Diese Triplettaufspaltung bleibt für alle Magnetfeldrichtungen parallel zur (001)-Ebene erhalten; jedoch erscheinen in der [010]-Richtung noch Schultern in den einzelnen Linien, die auf eine weitere nicht aufgelöste HFS schließen lassen. In der [001]-Richtung dagegen erhält man eine komplizierte HFS mit vielen nicht vollständig aufgelösten Linien, die sich kaum noch mit der in Fluoren beobachteten HFS vergleichen läßt. Die Aufspaltung zwischen den beiden äußeren Liniengruppen von 80 bis 84 Oe ist jedoch von gleicher Größenordnung. Weitere Linien von R II werden möglicherweise von R I verdeckt.

Zur Messung der Anisotropie der R I-Spektren wurden röntgenbestrahlte Kristalle (Dosis  $5 \cdot 10^8$  rad) gewählt, da nach Abschn. 7 bei hohen Bestrahlungsdosen das Konzentrationsverhältnis R I/R II zu Gunsten von R I verschoben ist. In Abb. 9 sind die Aufspaltungen der HFS-Linien für Magnetfeldrichtungen parallel zur (001)-Ebene eingezeichnet. Die ausgezogenen Kurven geben die mit dem ermittelten HFS-Tensor berechneten Triplettaufspaltungen wieder; sie fallen zusammen mit den mittleren Quintettlinien. Alle anderen HFS-Linien liegen auf den gestrichelten Kurven, die jedoch nur soweit eingezeichnet sind, wie sie sich experimentell bestimmen lassen. In Abb. 9 ist ferner das „site splitting“ von den beiden nicht äquivalenten Radikalen in der Einheitszelle zu erkennen, das aus Symmetriegründen in den

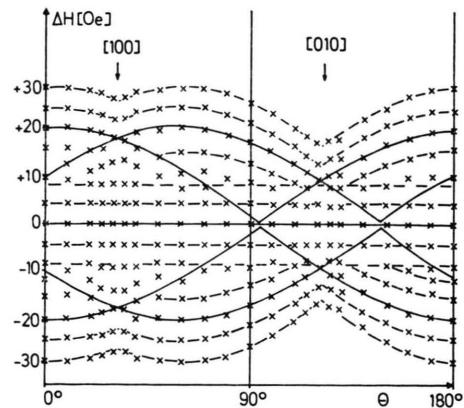


Abb. 9. Winkelabhängigkeit der HFS-Aufspaltung von RI in Carbazol,  $H_0 \parallel (001)$ .

Kristallachsenrichtungen verschwindet. Die Beträge der Hauptwerte  $T_i$  des Tensors  $T$  für die Triplettaufspaltung und die zugehörigen Hauptachsenrichtungen im Kristallachsensystem sind in Tab. 3 angegeben. Auch hier gehen die beiden Hauptachsenysteme durch Drehungen um die [001]-Achse mit den Winkeln  $\pm (27^\circ 40' \pm 1^\circ)$  aus dem Kristallachsensystem hervor, so daß sich die Hauptwerte wieder den Molekülachsen zuordnen lassen.

Tab. 3.

$T_i$ [Oe]	Richtungskosinus		
$21,25 \pm 0,2$	$0,885 \pm 0,465$	$0$	
$0,46 \pm 0,46$	$\mp 0,465$	$0,885$	$0$
$0 \pm 0,2$	$0$	$0$	$1$

Die gefundene Triplettaufspaltung kann auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffisotop N<sup>14</sup> (Kernspin 1) zurückgeführt werden. Diese HFS ist innerhalb der Fehlergrenzen axialsymmetrisch bezüglich der z-Achse der Moleküle, wie man es von einem 2p<sub>z</sub>-Orbital erwartet. Unter der Annahme  $T_1 = T_2 = 0$  ergeben sich daher die folgenden Werte<sup>2, 3</sup>:

$$\begin{aligned} a_N &= (7,1 \pm 0,5) \text{ Oe}, \\ T_1' &= 14,15 \text{ Oe} \longleftrightarrow z\text{-Achse}, \\ T_2' &= -7,1 \text{ Oe} \longleftrightarrow x\text{-Achse}, \\ T_3' &= -7,1 \text{ Oe} \longleftrightarrow y\text{-Achse}. \end{aligned}$$

## 5. Diskussion zu Radikal I

### a) Fluoren

Radikal I in Fluoren wurde als  $\pi$ -Radikal interpretiert, das durch Dissoziation eines H-Atoms von

der Methylengruppe in der Neunerstellung entsteht und dort eine Spindichte von etwa 0,5 besitzt<sup>4</sup>.

Vergleicht man die ermittelten Hauptwerte  $T_i'$  mit den Hauptwerten, die McCONNELL<sup>8</sup> für ein ungepaartes Elektron in einem  $2p_z$ -Kohlenstoff-Orbital berechnete, das mit einem H-Atom in der Knotenebene wechselwirkt, so folgt, daß die C—H-Bindungsachse hierbei annähernd parallel zur  $x$ -Achse der Moleküle gerichtet ist. Dem entspricht ein Übergang von tetragonaler zu trigonaler Bindung. Die zusätzliche Quintettaufspaltung wird durch eine Wechselwirkung mit vier äquivalenten Ringprotonen hervorgerufen. In der Literatur sind nun zwei ESR-Arbeiten über gelöste Fluorenyl-Radikale angeführt, die nach Angabe der Autoren mit dem hier beschriebenen Radikal I identisch sind<sup>9, 10</sup>. DALTON und LIEBMAN<sup>9</sup> erhielten ein Fluorenyl-Radikal durch thermische Zerstörung von in Dekalin gelöstem Diazofluoren, während LEWIS und SINGER<sup>10</sup> auf gleiche Weise ein Fluorenyl-Radikal aus 9,9'-Bifluoren, gelöst in m-Quinquephenyl, herstellten. Die Spindichten, die Dalton und Liebman nach einer HMO-SCF-Methode berechneten, wichen jedoch stark von ihren experimentellen Werten ab. Sie deuteten dies durch eine Deformation der Molekülebene und durch Annahme verschiedener  $Q$ -Werte für die C-Atome in den Benzolringen ( $Q = 27$  Oe) und dem C-Atom in der Neunerstellung ( $Q = 11$  Oe).

In Tab. 4 sind die Spindichten zusammengestellt, wobei für alle C-Atome ein  $Q$ -Wert von 27 Oe angenommen wurde. Das erscheint gerechtfertigt, weil damit sowohl aus dem isotropen als auch aus dem anisotropen Anteil der HFS eine Spindichte von ungefähr 0,5 in der Neunerstellung folgt.

Tab. 4.

Stellung	9	1, 8	3, 6	2, 7	4, 5
$Q_{\text{theor}}^9$	0,492	0,111	0,119	-0,019	0,003
$Q_{\text{exp}}^9$	0,259	0,139	0,070	-0,018	-0,018
$Q_{\text{exp}}^{10}$	0,129	0,142	0,142	0,031	0,031
$Q_{\text{exp}}$	0,478	0,140	0,140	nicht aufgelöst	

Die hier gefundenen Werte stimmen bis auf Abweichungen in der Größenordnung derjenigen von HMO-Berechnungen mit den theoretischen Spindichten überein. Dagegen unterscheiden sich die in<sup>9</sup>

und in<sup>10</sup> ermittelten Spindichten sowohl untereinander als auch von den theoretischen Werten so sehr, daß die Interpretation mindestens in einem Fall, wahrscheinlich aber in beiden Fällen falsch sein dürfte.

Ein weiterer Punkt, der noch interpretiert werden soll, ist die Abweichung der Hauptachsenrichtungen zu  $T_1$  und  $T_2$  um  $-6^\circ$  von der  $z$ - bzw.  $x$ -Achse der Moleküle, was wesentlich über dem Bestimmungsfehler von  $\pm 1^\circ$  liegt. Dafür gibt es im Prinzip zwei Erklärungen:

1. Die Bindungsrichtung des an der Neunerstellung verbleibenden Protons bildet unter dem Einfluß des Kristallfeldes einen Winkel von ungefähr  $6^\circ$  mit der Radikalebene.
2. Das Radikal ist etwas anders orientiert als das Fluorenmolekül.

Da RI die gleiche geometrische Form wie das Carbazolmolekül besitzt und das Hauptachsensystem im Carbazolkristal fast genau mit den Moleküllachsen übereinstimmen würde, scheint die zweite Erklärung plausibler zu sein.

### b) Carbazol

RI in Carbazol wurde als Radikal interpretiert, das durch Dissoziation des H-Atoms von der NH-Gruppe entsteht, da keine Dublettaufspaltung von diesem H-Atom gefunden wurde<sup>4</sup>. Aus der Anisotropie der Triplet-HFS folgt, daß dabei ein  $\pi$ -Elektron in das freigewordene  $sp^2$ -Bindungssoralital übergeht und ein  $\pi$ -Radikal mit großer Spindichte in der Neunerstellung entsteht. Die Quintett-HFS wird wieder durch eine Wechselwirkung mit vier Ringprotonen hervorgerufen, die in Analogie zu RI in Fluoren an den Stellungen 1, 3, 6 und 8 gebunden sein sollten. Der isotrope Kopplungsparameter wurde abgeschätzt zu  $a_H = (4,3 \pm 0,2)$  Oe und ist damit geringsfügig größer als der in Fluoren.

Aus den Molekülen Fluoren und Carbazol mit verschiedener  $\pi$ -Elektronenzahl sind also durch die Bestrahlung zwei analoge Radikale mit gleicher  $\pi$ -Elektronenkonfiguration entstanden. Die Ähnlichkeit ihrer Wellenfunktionen erkennt man besonders an der Quintettaufspaltung, deren Auflösung in den einzelnen Kristallebenen sich vollkommen analog verhält. Aus einem Vergleich der Kopplungskonstan-

<sup>8</sup> H. M. McCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 130 [1959].

<sup>9</sup> D. R. DALTON u. S. A. LIEBMANN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1194 [1969].

<sup>10</sup> J. C. LEWIS u. L. S. SINGER, Carbon **2**, 115 [1964]; **7**, 93 [1969].

ten  $a_H$  (4,3 Oe : 3,8 Oe) folgt nun, daß durch den Einbau des Stickstoffatoms anstatt eines Kohlenstoffatoms die Spindichte  $\varrho$  in der Neunerstellung von 0,48 auf 0,42 verringert wird.

Die Spindichte  $\varrho_N$  läßt sich auch direkt aus dem anisotropen Anteil der Triplett-HFS bestimmen: HORSFIELD et al.<sup>11</sup> berechneten mit einer SCF-Atom-Eigenfunktion die Hauptwerte für die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines ungepaarten  $2p_z$ -Elektrons mit einem N<sup>14</sup>-Kern zu:  $X = Y = -17,1$  Oe;  $Z = 34,2$  Oe. Nimmt man an, daß die Beträge der Hauptwerte sich proportional zur Spindichte am Stickstoffatom verhalten, so folgt:  $\varrho_N = 0,41$ .

Für eine Abschätzung der Spindichte aus dem isotropen Anteil der HFS gaben HENNING und WAARD<sup>12</sup> eine empirische Beziehung an:

$$a_N = Q_1^N \varrho_N + Q_2^N \sum_i \varrho_i, \quad Q_1^N = 18,7 \pm 1,4 \text{ Oe}, \\ Q_2^N = 9,0 \pm 1,7 \text{ Oe}.$$

Hierbei sind die  $\varrho_i$  Spindichten an den direkten Nachbarn des Stickstoffatoms und  $Q_1^N$ ,  $Q_2^N$  zwei Parameter. Vernachlässigt man die Spindichten  $\varrho_i$ , sie lassen sich experimentell nicht ermitteln, so erhält man mit  $a_N = 7,1$  Oe eine Spindichte  $\varrho_N = 0,38$ . Die auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Spindichten stimmen also gut überein.

## 6. Diskussion zu Radikal II

R II in Fluoren und R II in Carbazol wurden als Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ interpretiert, der durch Anlagerung eines H-Atoms an einem der beiden Benzolringe unter Bildung einer Methylengruppe entsteht<sup>4</sup>. Diese Deutung stützt sich vor allem auf einen Vergleich der Spektren mit denen von anderen bestrahlten aromatischen Verbindungen, z. B. polykristallinem Benzol<sup>13</sup> und Tryptophan<sup>14</sup> sowie Naphthalin<sup>15</sup> und Anthracenkristallen<sup>16</sup>. Nach FISCHER<sup>17</sup> und INGALLS<sup>18</sup> ruft die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden  $\beta$ -Protonen der Methylengruppe eine große isotrope Tripletaufspaltung mit den Intensitäten 1:2:1 hervor, die in bestrahltem Benzol 50 Oe beträgt. Durch

die Wechselwirkung mit dem para-Proton und den ortho-Protonen spaltet jede Triplettsline weiter auf, bei Benzol in ein Quartett ( $\Delta H = 10,6$  Oe). In den übrigen aromatischen Verbindungen ist die Symmetrie wesentlich geringer als im Benzol, so daß bei der Anlagerung des H-Atoms bestimmte Stellungen bevorzugt werden. Hierbei bleibt die Tripletaufspaltung von der Methylengruppe erhalten, während die weitere HFS von der Anzahl der ortho- und para-Protonen abhängt.

In Fluoren und Carbazol sind wegen des Spektrums von R I nur die äußeren Liniengruppen von R II zu sehen, die für  $H_0 \parallel (001)$  eine Triplettstruktur besitzen, wie sie auch in bestrahlten Naphthalinkristallen<sup>15</sup> gefunden wurde. In [001]-Richtung spaltet dieses Triplett für R II in Fluoren in ein Quartett auf. Die isotropen Kopplungsparameter der beiden Protonen wurden ermittelt zu

$$a_{H1} = (12,2 \pm 0,5) \text{ Oe und } a_{H2} = (10 \pm 0,5) \text{ Oe},$$

wobei der größere Parameter einem H-Atom zuzuordnen ist, dessen Bindungsrichtung annähernd mit der  $x$ -Richtung im Molekül übereinstimmt. In Carbazol wird die Quartettstruktur in [001]-Richtung durch eine weitere HFS etwas verdeckt. Hier muß eine zusätzliche Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit der NH-Gruppe angenommen werden.

Tab. 5.

Stellung	1	2	3	4	9
Fluoren	0,408	0,411	0,399	0,437	
Carbazol	0,436	0,405	0,405	0,439	
Naphthalin	0,452	0,404			
Anthracen	0,459	0,408			0,520

Um die Frage nach der Anlagerungsstellung klären zu können, sind in Tab. 5 die freien Valenzen für die verschiedenen Moleküle zusammengestellt<sup>19, 20</sup>.

In Anthracen und Naphthalin sind die Anlagerungsstellen 9 bzw. 1 gleichzeitig diejenigen der größten freien Valenz. Danach sollte in Fluoren Stellung 4 ausgezeichnet sein, während in Carbazol

<sup>11</sup> A. HORSFIELD, J. R. MORTON et al., Mol. Phys. **5**, 241 [1962].

<sup>12</sup> J. C. M. HENNING u. C. DE WAARD, Phys. Lett. **3**, 139 [1962].

<sup>13</sup> H. FISCHER, Kolloid-Z. **180**, 64 [1962].

<sup>14</sup> F. G. LIMING u. J. R. W. GORDY, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **50**, 5243 [1969].

<sup>15</sup> R. OKUBO u. N. ITOH, J. Phys. Soc. Japan **24**, 1179 [1968].

<sup>16</sup> H. BLUM et al., Mol. Cryst. **5**, 141 [1968].

<sup>17</sup> H. FISCHER, J. Chem. Phys. **37**, 1094 [1962].

<sup>18</sup> R. B. INGALLS u. D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **38**, 1907 [1963].

<sup>19</sup> R. PULLMANN, Quantum Biochemistry, Interscience Publishers, New York 1963.

<sup>20</sup> B. PULLMANN, Electronic Aspects of Biochemistry, Academic Press, New York 1964.

die Stellungen 1 und 4 nahezu äquivalent sind. Die HFS spricht in Fluoren für Stellung 4, im Carbazol für Stellung 1.

In Tab. 6 werden die beobachteten Aufspaltungsparameter mit denen von anderen Molekülen verglichen.

Tab. 6.

	$a$ [Oe]	$a_p$ [Oe]	$a_0$ [Oe]	$a_m$ [Oe]
Fluoren	42,5	12,2	10	
Carbazol	40,5	12,5	10	
Tryptophan <sup>14</sup>	40	12	12	
Naphthalin <sup>15</sup>	34,1	12,1	12,1	
Benzol <sup>13</sup>	50	10,6	10,6	2,6

### 7. G-Werte

Um die  $G$ -Werte (Anzahl der Radikale pro 100 eV absorbiertener Energie) von Fluoren und Carbazol zu ermitteln, wurde die Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis gemessen (Abb. 10). Die Konzentration steigt in beiden Kristallsystemen bis zu einer Dosis von  $10^8$  rad nahezu linear an und geht dann allmählich in eine Sättigungskonzentration über, die jedoch bei R II erheblich früher als bei R I erreicht wird. Durch geeignete Wahl der Bestrahlungsdosis lässt sich daher das Konzentrationsverhältnis R I/R II verschieben. Aus dem linearen Bereich von Abb. 10 wurden die in Tab. 7 angegebenen  $G$ -Werte berechnet. Einige  $G$ -Werte von Zuckern<sup>21</sup> sollen die vergleichsweise hohe Strahlenresistenz der aromatischen Moleküle demonstrieren.

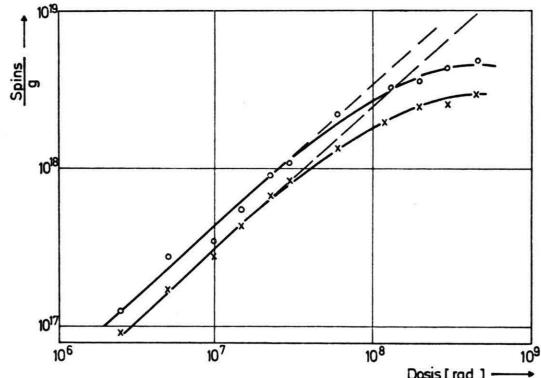


Abb. 10. Radikalkonzentration als Funktion der Dosis,  
○ Carbazol, × Fluoren.

<sup>21</sup> H. NEUBACHER, Dissertation, Gießen 1970.

Tab. 7.

	$G$ -Wert
Fluoren	0,040
Carbazol	0,058
$\alpha$ -D-Glucose	5,5
$\beta$ -D-Glucose	5,3

### 8. Vergleich von UV-bestrahlten mit $\gamma$ - und röntgenbestrahlten Kristallen

Nach  $\gamma$ -Bestrahlung wurde sowohl in Fluoren als auch in Carbazol als einziger Unterschied zu röntgenbestrahlten Kristallen eine Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses R II/R I um den Faktor 3/2 festgestellt, wenn die Dosis unterhalb von  $10^8$  rad liegt, so daß noch keine Sättigungseffekte auftreten.

Solche Unterschiede sind nach HARRAH und HUGHES<sup>22</sup> auf die verschiedene Energieabgabe pro Wegeinheit (LET) der Sekundärelektronen zurückzuführen.

UV-Strahlen wirken wegen der geringen Photonenergie wesentlich selektiver als  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlen. In aromatischen Molekülen mit ihren großen Ionisationsenergien ( $\geq 7$  eV) sollte die Photonenergie nicht zur Erzeugung von Radikalen ausreichen.

Nach intensiver UV-Bestrahlung wurde jedoch in Fluoren das Spektrum von R I gefunden, während R II sich nicht nachweisen ließ. In UV-bestrahltem

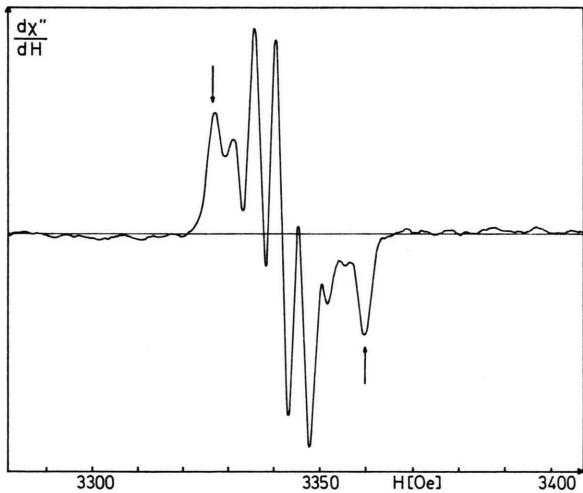


Abb. 11. ESR-Spektrum eines UV-bestrahlten Carbazol-kristalls,  $H_0 \parallel [001]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

<sup>22</sup> L. HARRAH u. R. C. HUGHES, Mol. Cryst. 5, 141 [1968].

Carbazol dagegen wurde sowohl R I als auch R II nachgewiesen; jedoch ist bei ihnen das Konzentrationsverhältnis R II/R I gegenüber röntgenbestrahlten Kristallen auf ein Fünftel verringert. Daneben wurde in Carbazol noch ein drittes Radikal festgestellt, das mit R III bezeichnet werden soll. Dieses R III läßt sich besonders gut für  $H_0 \parallel [001]$  an den durch Pfeile gekennzeichneten Linien erkennen (s., Abb. 11), die im entsprechenden Spektrum von  $\gamma$ -bestrahlten Kristallen fehlen (s. Abb. 6). Wegen der Überlagerung des R I-Spektrums konnte R III bisher nicht identifiziert werden.

## 9. Radikal-Rekombination

MCGHIE et al.<sup>23</sup> stellten fest, daß das in bestrahlten Anthracenkristallen gefundene Dibenzocyclohexadienyl-Radikal bei höheren Temperaturen nach einer bimolekularen Kinetik rekombiniert, wozu eine Aktivierungsenergie von 2,1 eV erforderlich ist. Auch in bestrahlten Fluoren- und Carbazolkristallen lassen sich die erzeugten paramagnetischen Defekte vollständig ausheizen, wobei gleichzeitig die Verfärbung der Kristalle zurückgeht. Dieser Prozeß wurde am Abklingen der Radikalkonzentration bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Hierzu wurde eine Temperiereinrichtung der Fa. AEG benutzt, die Probentemperaturen von 100°K bis 640°K zuläßt, wobei die Temperaturschwankungen weniger als 1°/h betragen. Gemessen wurde die Temperatur mit einem Thermoelement, unmittelbar neben der Probe.

Als relatives Maß für die Radikalkonzentration diente die ESR-Signalhöhe der jeweils intensivsten HFS-Linie. Diese wurde mit Hilfe eines automatischen Magnetfieldsweeps periodisch registriert.

### a) Meßergebnisse und Diskussion

Die gefundene Konzentrationsabnahme der Radikale bei höheren Temperaturen läßt sich am besten durch einen bimolekularen Prozeß, d. h. durch eine Kinetik zweiter Ordnung beschreiben:

$$\frac{dc}{dt} = k c^2 \quad (T = \text{const.})$$

Durch Integration erhält man:

$$c_0/c(t) - 1 = c_0 k t \quad (T = \text{const.})$$

In Abb. 12 ist die Größe  $c_0/c(t)$  für die beiden Fluorenradikale aufgetragen. Man sieht, daß die Re-

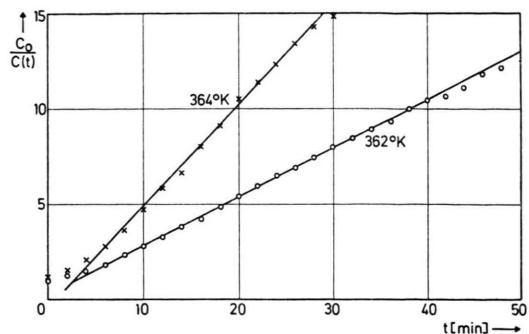


Abb. 12. Radikalrekombination in bestrahlten Fluorenkristallen, Dosis  $5 \cdot 10^8$  rad, ○ Radikal I, × Radikal II,  $C$  Radikalkonzentration.

kombination in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen exakt bimolekular verläuft. Lediglich am Anfang ergibt sich eine Abweichung, die jedoch auf der relativ langen Einstellzeit der Kristalltemperatur beruht. Dieselbe Rekombinationskinetik erhält man für die beiden Carbazolradikale. Die Abhängigkeit der Rekombinationskonstanten  $k$  von der Temperatur  $T$  läßt sich an einem einzigen Kristall durch stufenweise Temperaturerhöhung ermitteln. Gegenüber der Verwendung mehrerer Kristalle hat dies den Vorteil, daß Fehler vermieden werden, die sowohl auf Schwankungen der Ausgangskonzentration beruhen als auch auf unterschiedliche Kristallgüte und infolgedessen Schwankungen von  $k$  zurückzuführen sind.

In Abb. 13 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit für R I in Fluoren wiedergegeben, wobei für höhere Temperaturen eine andere Ordinateneinteilung gewählt wurde, um die Steigung der Geraden genauer ermitteln zu können. Dabei wurde berücksichtigt, daß die als Bezugsgröße verwendete ESR-Signalhöhe  $S_0$  linear vom Besetzungszahlenunterschied  $\Delta n$  der Zeeman-Niveaus abhängt und sich deshalb mit der Temperatur ändert.  $S_0$  muß daher für die jeweilige Temperatur durch  $S'_0 = S_0(T_0/T)$  ersetzt werden.

Trägt man die relativen Rekombinationskonstanten  $k'(T) = c_0 k(T)$  in einem Arrhenius-Diagramm auf (Abb. 14), so ergeben sich in guter Näherung Geraden. Die mit einer unterschiedlichen Bestrahlungsdosis verbundene Änderung der Radikalkonzentration bewirkt dabei lediglich eine Parallelverschiebung der Geraden. Die Rekombinationskonstante  $k$  hängt also exponentiell von der Temperatur ab:

$$k(T) = k_0 \exp\{-A/(k_B T)\}.$$

<sup>23</sup> A. R. MCGHIE, H. BLUM et al., Mol. Cryst. 5, 245 [1969].

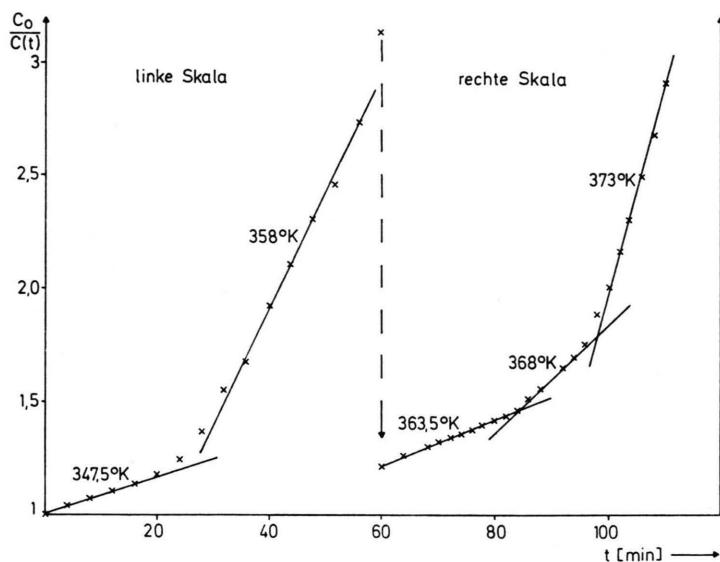
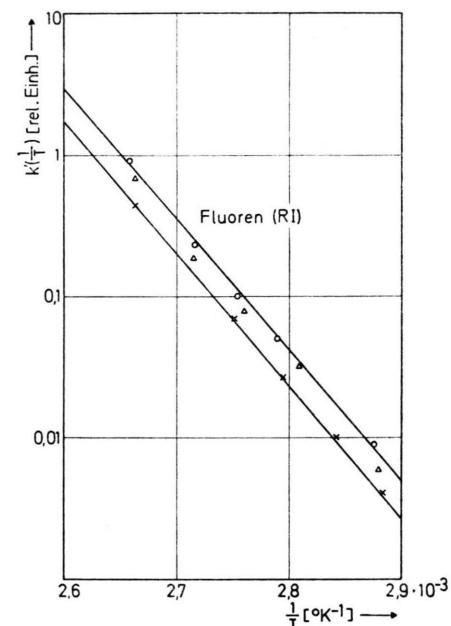


Abb. 13. Rekombination von RI in Fluoren bei verschiedenen Temperaturen.

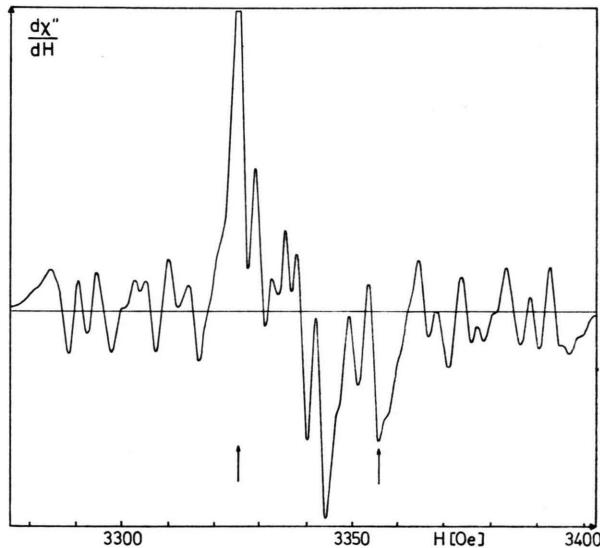
Abb. 14. Relative Rekombinationskonstanten  $k'$  von RI in Fluoren als Funktion von  $1/T$ .  
 $\circ, \triangle 5 \cdot 10^8$  rad,  $\times 2,7 \cdot 10^8$  rad.

Die Aktivierungsenergien  $A$  der einzelnen Radikale sind in Tab. 8 angegeben. Die Fehlgrenzen betragen dabei etwa  $\pm 5\%$ .

Tab. 8.

$A$ [eV]		
Fluoren	(RI)	1,89
Fluoren	(RII)	2,12
Carbazol	(RII)	1,58
Carbazol	(RI)	1,05

Aus diesen Messungen folgt eindeutig, daß die einzelnen Radikale unabhängig voneinander rekombinieren, denn sonst würde sich wegen der verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Radikale eine andere Kinetik ergeben. Da Reaktionen zwischen Radikalen im allgemeinen keine Aktivierungsenergien erfordern<sup>23</sup>, müssen die gefundenen Aktivierungsenergien einem Diffusionsprozeß zugeordnet werden. Aus den Messungen läßt sich jedoch nicht entnehmen, ob die Radikale als ganze diffundieren oder ob nur die Defekte von einem Molekül zum anderen wandern. Für die erste Möglichkeit spricht, daß die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Anthracen in Anthracen, die mit Radioisotopen

Abb. 15. ESR-Spektrum eines getemperten Carbazolkristalls, Dosis  $5 \cdot 10^8$  rad,  $H_0 \parallel [001]$ ,  $\nu = 9,35$  GHz.

gemessen wurde<sup>24</sup>, etwa 1 eV beträgt und somit vergleichbar mit den Aktivierungsenergien für die Radikalrekombination ist.

<sup>24</sup> C. H. LEE et al., J. Chem. Phys. **42**, 1406 [1964].

*b) Getemperte Carbazolkristalle*

Die Rekombination von R I in Carbazol beginnt schon bei  $90^{\circ}\text{C}$ , die von R II jedoch erst bei etwa  $135^{\circ}\text{C}$ . Um R II von R I zu trennen, wurden daher röntgenbestrahlte Carbazolkristalle vier Stunden lang bei  $130^{\circ}\text{C}$  getempert. Danach sollte im ESR-Spektrum auch die mittlere Liniengruppe von R II zu erkennen sein. Statt der erwarteten Liniengruppen erschienen jedoch asymmetrische Liniengruppen mit ausgeprägter Anisotropie, woraus auf die Existenz eines weiteren Radikals geschlossen werden muß.

In Abb. 15 ist ein ESR-Spektrum eines solchen getemperten Carbazolkristalls wiedergegeben; die Bestrahlungsdosis betrug hierbei  $5 \cdot 10^8$  rad, weil bei hohen Dosen das Konzentrationsverhältnis zu Gunsten des neuen Radikals verschoben ist. Vergleicht man das Spektrum (Abb. 15) mit dem von UV-bestrahltem Carbazol (Abb. 11), so erkennt

man entsprechende Linien an den durch Pfeile gekennzeichneten Stellen. Das bei UV-Bestrahlung gefundene Radikal R III scheint also auch bei Röntgen-Bestrahlung zu entstehen, nur ist im ersten Fall das Konzentrationsverhältnis R III/R I erheblich größer.

Um R III-Spektren möglichst von R II-Spektren zu trennen, wurden daher noch UV-bestrahlte Kristalle getempert, die jedoch dabei zerbröckelten. Das Kristallgitter wird durch UV-Bestrahlung anscheinend erheblich zerstört, was sich auf einen großen Temperaturgradienten im Kristall zurückführen läßt.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen möchte ich Herrn Professor Dr. A. SCHMILLEN herzlich danken. Herrn Professor Dr. A. SCHARMANN bin ich für sein förderndes Interesse und seine großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Die untersuchten Ein-kristalle verdanke ich der freundlichen Mitarbeit von Herrn Dr. F. BELITZ.