

Protonenrelaxation und dynamische Kernpolarisation in Metall-Ammoniaklösungen

A.-W. MEHNER und W. MÜLLER-WARMUTH

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM
(Hauptabteilung Physik), Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. 27 a, 833—842 [1972]; eingegangen am 3. März 1972)

Relaxation and Dynamic Nuclear Polarization in Metal Ammonia Solutions

Relaxation times and Overhauser enhancements for protons in metal (K, Li, Na, Ca) ammonia solutions have been measured at 176, 3400 and 11 200 G over a wide range of concentrations and temperatures. Both the relaxation rate due to the interaction with unpaired electrons and the Overhauser coupling parameter are strongly frequency-dependent and undergo a characteristic change at metal concentrations of 0.05—0.5 M. They can be explained by a mixed scalar and dipolar coupling. Coupling amplitudes, spectral intensity functions and correlation times with their temperature-dependence have been determined. The results and a comparison with Knight shift data show that more than one paramagnetic species in the solution, and different mechanisms of relative motion between protons and electrons must contribute. The major part of the coupling is of a short range type, where the electrons, by some kind of tunneling, are the carriers of the motion. The discussion postulates dissolved electrons with rather flexible solvation spheres where spin density is greatly smeared out. The second paramagnetic species may be the “monomer” often discussed in the literature. Additional experiments which support our conclusions have concerned the self diffusion coefficient of the protons, and the Overhauser enhancement of lithium-7.

1. Einführung

Lösungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in Ammoniak zeigen eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften, die seit langem Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen sind. Zusammenfassende Darstellungen mit umfangreicher Bibliographie findet man in der Literatur¹⁻⁷. Aber trotz der vorhandenen experimentellen Daten über mindestens 23 verschiedene Eigenschaften⁷ gibt es immer noch Unstimmigkeiten, die insbesondere die Art der bei verschiedenen Konzentrationen bestehenden Aggregate und die Dynamik der Lösungen betreffen. Der Mechanismus der Teilchenbewegung, über den vor allem die elektrische Leitfähigkeit, die Kern- und Elektronenspinrelaxation, aber auch die NMR-Knight-Verschiebungen Auskunft geben, kann noch nicht befriedigend erklärt werden.

Messungen der Kernspinrelaxationszeiten über größere Frequenz-, Temperatur- und Konzentrationsbereiche geben zwar im Prinzip Auskunft über das Spektrum der Bewegungen und über bestimmte Kopplungsmechanismen, sind aber wegen der gleichzeitig vorhandenen skalaren und dipolaren Hyperfeinwechselwirkungen nicht eindeutig interpretierbar. In der vorliegenden Arbeit wurden daher neben Relaxationsdaten die Vergrößerungsfaktoren der dy-

namischen Kernpolarisation (DNP) durch Overhauser-Effekt bestimmt, die ebenfalls von den Relaxationsmechanismen abhängen, aber eine Unterscheidung zwischen skalaren und dipolaren Kopplungsanteilen ermöglichen. Wichtige Informationen liefern vor allem die Ergebnisse der Protonenrelaxation und Protonen-DNP in K-, Ca-, Na- und Li-Lösungen. Daneben wurden in den Li-NH₃-Lösungen Relaxation und Kernpolarisation von Lithium-7 untersucht.

Eine frühere Untersuchung der Protonenrelaxation in K-NH₃-Lösungen bei allerdings nur einer Frequenz von NEWMARK, STEPHENSON und WAUGH⁸ lieferte als Abschätzung für die Korrelationszeit der Elektronenbewegung 4×10^{-13} Sekunden und ging von der Voraussetzung aus, daß die Relaxation frequenzunabhängig und die dipolare Relaxationsstärke durch „rotatorische Diffusion“ bestimmt ist. Diese Annahmen und das der Interpretation zugrunde liegende Modell lassen sich nach den jetzt vorliegenden Ergebnissen nicht mehr rechtfertigen.

Unklarheit bestand auch über die Frequenzabhängigkeit des Overhauser-Effektes in Metall-Ammoniak-Lösungen. Die Unterschiede der wenigen bisher bekannten Einzelmessungen (CARVER und SLICHTER⁹ 1956 bei 50 kHz, ANDERSON¹⁰ 1960, sowie ITOH und TAKIDA¹¹ 1963 bei 15 MHz), die sowieso mehr dem Nachweis der Polarisation als Strukturuntersuchungen dienten, wurde in der Literatur vielfach nicht

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. MÜLLER-WARMUTH, EURATOM-CCR, 21020 Ispra/Varese, Italien.



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.

beachtet oder auf unvollständige Sättigung der ESR zurückgeführt. Tatsächlich besteht eine starke Frequenz- (bzw. Magnetfeld-) Abhängigkeit, und die genannten Daten lassen sich mehr oder weniger gut in das jetzt zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial einfügen.

Von den in verdünnten und mäßig konzentrierten Lösungen enthaltenen Teilchen und Aggregaten ist die Existenz solvatisierter Elektronen und solvatisierter Metallionen im großen und ganzen gesichert. Zugleich besitzen solvatisierte Elektronen, die kurzlebig und als Zwischenprodukte auch in anderen Medien auftreten, große wissenschaftliche und technische Bedeutung. Unterschiedliche Meinung besteht noch über gewisse Einzelheiten des „Höhlenmodells“ und über die Festigkeit der aus Ammoniakmolekülen gebildeten „Solvathülle“. Auf das letztgenannte Problem wird im Rahmen der Diskussion der vorliegenden Ergebnisse noch zurückzukommen sein. Über die Bedeutung des zweiten paramagnetischen „Teilchens“, des „Monomeren“ oder Ionenpaares für die verschiedenen Eigenschaften der Lösungen herrscht weniger gute Übereinstimmung, und auch gewisse Aspekte dieses Problems werden noch behandelt werden. Die diamagnetischen Aggregate in der Lösung spielen für unsere Untersuchungen naturgemäß eine geringere Rolle. Sie treten hier nur indirekt in Erscheinung, indem sie die Konzentration der paramagnetischen Teilchen beeinflussen und am Elektronenaustausch beteiligt sein können.

2. Experimentelle Einzelheiten und Meßergebnisse

Proben im Konzentrationsbereich zwischen etwa 10^{-3} und 1 M wurden in ähnlicher Weise hergestellt wie mehrfach in der Literatur beschrieben, z. B. ¹². Die Probengefäße für die Messungen im schwachen Magnetfeld hatten 17 mm, alle anderen 5 mm Durchmesser. Die Füllhöhe betrug etwa 20 mm. Bei diesen Dimensionen hat man es mit Metallmengen im Mikrogrammbereich zu tun, und die Einwaage ist relativ ungenau. Die gelöste Metallmenge wurde daher nachträglich durch Atomspektroskopie bestimmt. Natrium und Kalium lassen sich unter Vakuum destillieren, Lithium und Calcium dagegen nicht. Im letzten Fall wurden die Metallstücke in einer „glove box“ unter Argonschutz in die Gefäße eingeführt.

Bei der Herstellung dieser Proben war auf besondere Sauberkeit zu achten. Die Gefäße wurden nacheinander mit Chromschwefelsäure, destilliertem Wasser und Aceton gereinigt, getrocknet und evakuiert. Der Ammoniak (Fluka wasserfrei) wurde noch einem zu-

sätzlichen Reinigungsverfahren mit Natrium unterzogen. Die fertigen Proben wurden unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt und im Anschluß an die Messung analysiert.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der Lösungen wurden bei 48 MHz (Magnetfeld 11 200 G) und 14,6 MHz (3420 G) durch Beobachtung des Anwachsens der Kernmagnetisierung nach einem $\pi/2$ -Hochfrequenzimpuls im NMR-Impulsspektrometer gemessen. Messungen bei 750 kHz (176 G) erfolgten in einem kontinuierlich schwingenden Spektrometer mittels einer automatischen Akkumulationsmethode, bei der schließlich die Fläche unter der Relaxationsfunktion bestimmt und digital angezeigt wird ¹³.

Zur Ermittlung der Vergrößerungsfaktoren der dynamischen Kernpolarisation durch Overhauser-Effekt, $A = P/P_0$, wurde das Kernresonanzsignal in Abwesenheit der ESR-Sättigungsleistung (dieses ist der statischen Kernpolarisation P_0 proportional) mit dem bei verschiedenen Sättigungsleistungen (der dynamischen Kernpolarisation P proportional) verglichen. Durch Extrapolation auf unendliche Leistung erhält man den gesuchten Maximalwert A_∞ . Die Sättigung der relativ engen ESR-Linien bereitete keine Schwierigkeiten. Dieses Verfahren und auch die bei 176 G, 3400 G und 13 200 G benutzten Spektrometer sind wiederholt beschrieben worden ^{13, 14}.

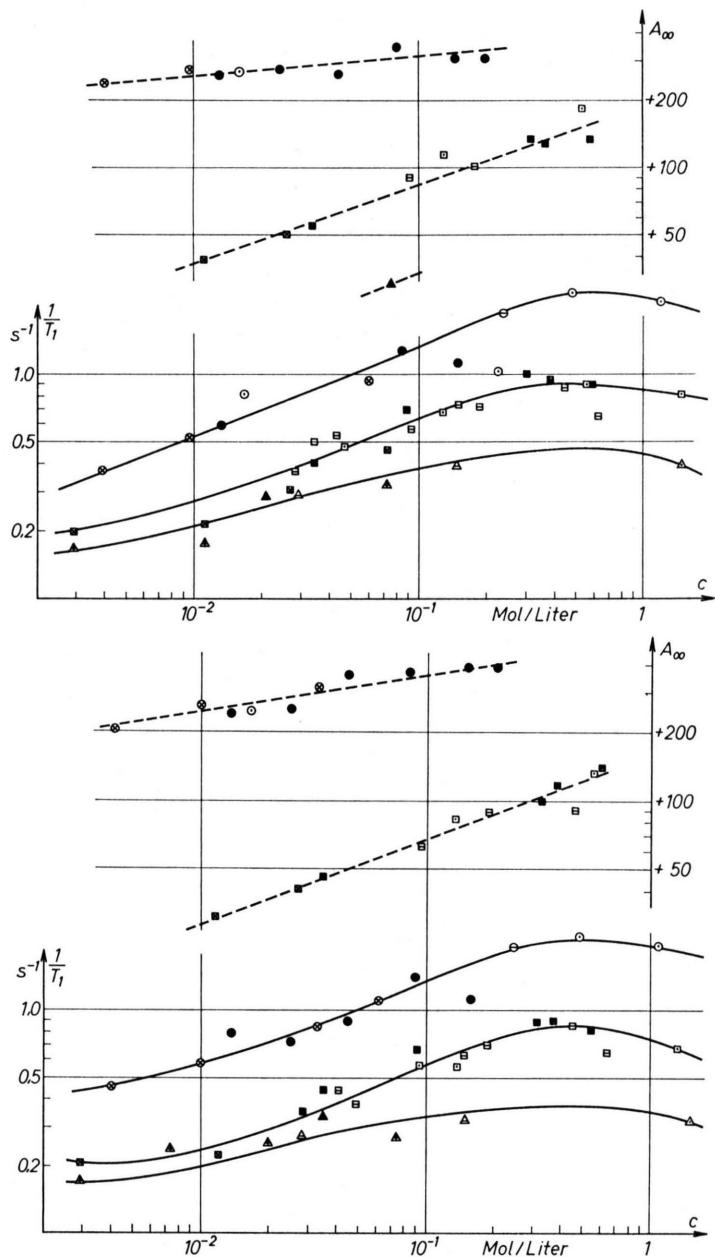
Die Einstellung der Probentemperatur erfolgte mit Hilfe eines Kühlgases und durch elektronische Regelung auf etwa $\pm 2^\circ\text{C}$.

Meßergebnisse bei zwei verschiedenen Temperaturen zeigen die Abbildungen 1 und 2. A_∞ -Werte für hohe Metallkonzentrationen sind nicht angegeben, da sich die Proben leicht erwärmen und hier nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden konnten. Ursache dürften die stärkere Aggregation („Clusterbildung“) und die geringe Eindringtiefe der Mikrowelle sein. Die Vergrößerungsfaktoren zeigen oberhalb von etwa $6 \cdot 10^{-1}$ M wieder abnehmende Tendenz. Weiter wurden nur Meßpunkte in solchen Bereichen des Phasendiagramms ausgewertet, in denen allein die blaue flüssige Phase vorhanden ist. Wegen der großen Mischungslücke konnten beispielsweise Ca-Lösungen nur bei niedriger Konzentration untersucht werden.

Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2 an einigen ausgewählten Lösungen bei 11 200 G ergaben, daß T_2 durchweg kürzer als T_1 ist.

Die Genauigkeit der $1/T_1$ -Messungen sollte besser als 10% sein, die der DNP-Messungen etwas schlechter. Eine wesentliche Fehlerquelle dürfte die Konzentrationsbestimmung sein, auch wenn diese im Prinzip auf wenige Prozent genau durchgeführt wird. Bei den kleinen Proben genügen indessen schon geringste Metallmengen am Rande des Probengefäßes oder geringe Metallamidbildung, um den Nennwert der Konzentration zu verfälschen. Eine relativ starke Streuung der Meßwerte, wie sie aus den Abbildungen ersichtlich ist, findet man auch bei vielen anderen Untersuchungen an Metall-Ammoniaklösungen.

An einigen Proben wurde die Temperaturabhängigkeit von T_1 genauer untersucht (Abb. 3). Schließlich



← Abb. 1. Protonenspinrelaxationsraten $1/T_1$ und DNP-Vergrößerungsfaktoren A_∞ als Funktion der Metallkonzentration für Lösungen von K (750 kHz ●; 14,6 MHz ■ und 48 MHz ▲), Ca (⊕,田,△), Na (⊖,⊖,△) und Li (○,□,△) in NH_3 bei -30°C .

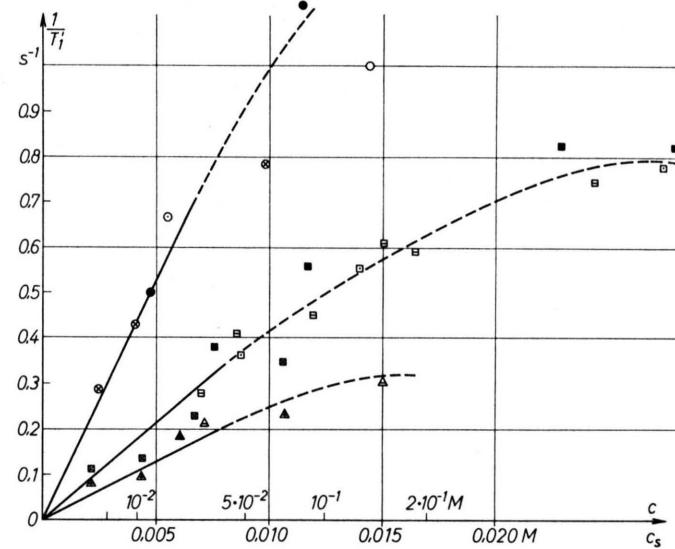


Abb. 6. Durch Wechselwirkung mit den Elektronenspins erzeugte Protonenrelaxationsraten bei -30°C als Funktion der molaren Elektronenspindkonzentration c_s . Bezeichnungen wie in Abb. 1. Zum Vergleich ist die Metallkonzentration c angegeben. Die eingezeichneten Kurvenzüge sind das Ergebnis der Interpretation von Abschnitt 4.

← Abb. 2. Wie Abb. 1, nur bei -50°C .

wurden noch die Selbstdiffusionskoeffizienten D an einigen der Lösungen mittels der Spin-Echo-Methode mit Hilfe eines an anderer Stelle beschriebenen Apparates bestimmt¹⁵, Abbildung 4.

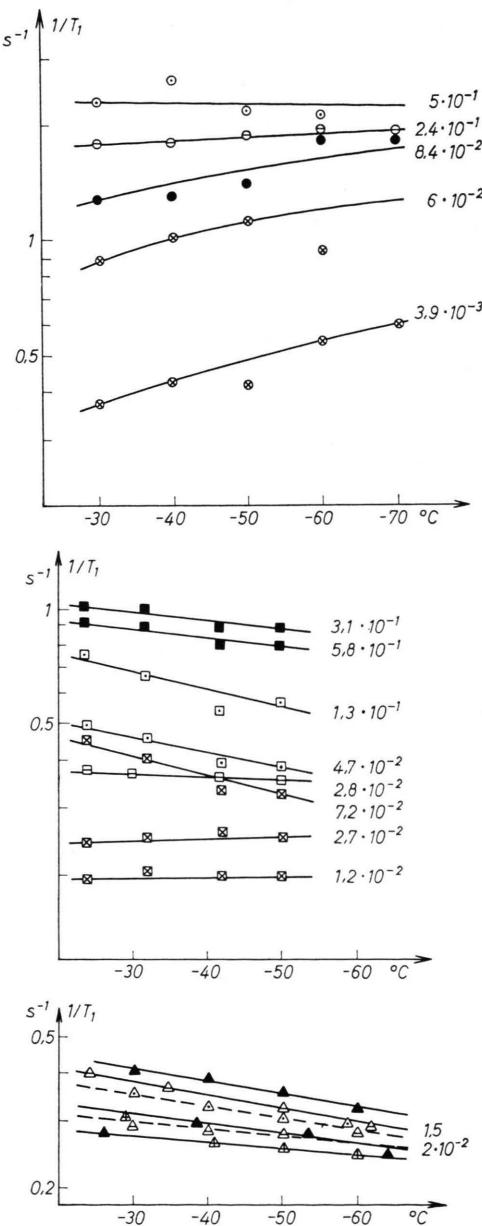


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten einiger Lösungen bei 750 kHz, 14,6 MHz und 48 MHz. Die Meßpunkte wurden in gleicher Weise wie in Abb. 1 bezeichnet. Die angegebenen molaren Konzentrationen beziehen sich auf -30°C .

Die Messungen der ^{7}Li -DNP durch Overhauser-Effekt ergaben im Konzentrationsbereich von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ M selbst bei 5,6 MHz noch Vergrößerungsfak-

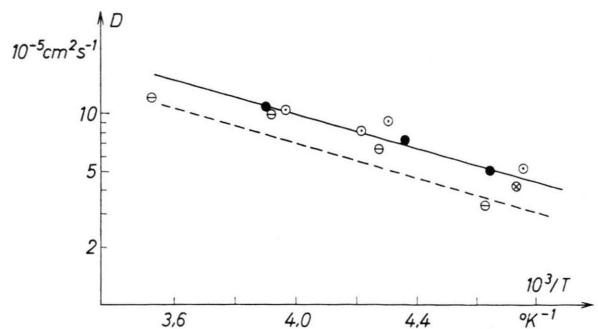


Abb. 4. Diffusionskoeffizienten der Lösungsmittelprotonen, gemessen in K- ($3.4 \cdot 10^{-2}$ M, ●), Na- ($2.8 \cdot 10^{-2}$ M, ○) und Li- ($4.7 \cdot 10^{-2}$ M, ⊖) Lösungen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Gesiehelt: reines NH_3 .

toren zwischen +1100 und +1600. Bei höheren Konzentrationen nehmen die meßbaren Vergrößerungen wieder ab, hauptsächlich wohl durch das schlechte Eindringen der Mikrowelle infolge Skineffekt. Die Methode der Extrapolation auf unendliche Sättigungsleistung versagt offensichtlich in diesem Bereich. Die Relaxationszeiten von Lithium-7 ändern sich nicht sehr stark mit der Konzentration und liegen bei 5,6 MHz und -50°C zwischen 1,0 und 1,8 Sekunden.

3. Erklärung der experimentellen Ergebnisse

Eine genaue Prüfung der Abb. 1 bis 3 zeigt, daß die Protonenresonanzergebnisse nur eine geringe Abhängigkeit von der Art des gelösten Metalls erkennen lassen. In den Kaliumlösungen sind die Protonenrelaxationsraten systematisch etwas größer, in den Calciumlösungen etwas kleiner. Die Relaxationsraten sinken insbesondere bei 14,6 MHz ein wenig mit der Feldstärke der Metallionen, von Kalium über Natrium und Lithium nach Calcium. Diese Unterschiede können unter Umständen durch den geringeren Dissoziationsgrad der Calciumatome erklärt werden¹⁶. Sie sind aber im Vergleich mit den Streuungen der Meßwerte zu klein, um bei einer quantitativen Auswertung berücksichtigt zu werden.

Für die Interpretation der Daten wird angenommen, daß sich die Relaxationsrate zusammensetzt aus einem Anteil $1/T_1'$, der durch Wechselwirkung mit ungepaarten Elektronenspins erzeugt wird, und einem Anteil $1/T_{10}$, der alle anderen magnetischen Wechselwirkungen der Protonen einschließt.

$$1/T_1 = 1/T_1' + 1/T_{10} \quad (1)$$

In diesem Fall beträgt der Streufaktor des Overhauser-Effektes

$$f = T_1/T_1' = 1 - T_1/T_{10} \quad (2)$$

und man beobachtet bei Sättigung der ESR einen Vergrößerungsfaktor¹⁴

$$A_\infty = 1 - \varrho f(|\gamma_S|/\gamma_I). \quad (3)$$

γ_S und γ_I sind die gyromagnetischen Verhältnisse. Der Kern-Elektronen-Kopplungsparameter ϱ hängt von der Art und Zeitabhängigkeit der Wechselwirkungen ab. Bei Untersuchungen an Lösungen freier Radikale¹⁴ und auch bei NEWMARK et al.⁸ wurde für T_{10} die Relaxationszeit des reinen Lösungsmittels eingesetzt. In Metall-Ammoniaklösungen wäre T_{10} die Relaxationszeit in Abwesenheit der paramagnetischen Spezies, aber in Anwesenheit der Metallionen und möglicher diamagnetischer Aggregate. Versuche mit Kaliumhalogenidlösungen (um die Struktur der Metalllösungen ohne Elektronen „nachzubauen“) haben ergeben, daß sich T_1 im starken Magnetfeld gar nicht, im schwachen Magnetfeld durch die Anwesenheit der strukturverändernden Ionen etwas verkürzt. Starke Änderungen treten nur bei der transversalen Relaxationszeit T_2 auf. Für $1/T_{10}$ wurde hier daher bei schwachen Konzentrationen und hohen Frequenzen der Wert von reinem NH_3 eingesetzt (bei -30°C : $0,08 \text{ s}^{-1}$, bei -50°C : $0,12 \text{ s}^{-1}$). Bei höheren Konzentrationen und niedrigen Frequenzen wurden hingegen die etwas höheren Raten der Salzlösungen benutzt.

Das Ergebnis dieser Auswertung zeigen die Abbildungen 5 und 6. Der Kopplungsparameter ϱ in Abb. 5 — nach Gl. (3) aus den Meßwerten von

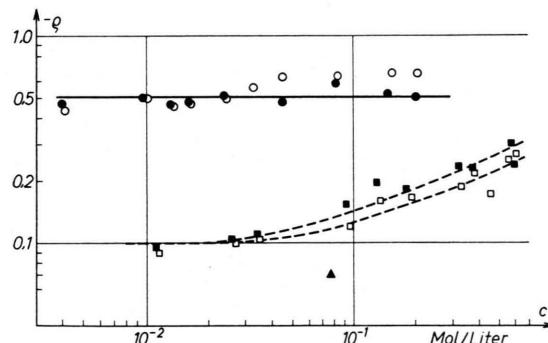


Abb. 5. DNP-Kopplungsparameter nach Gl. (3) und den Meßwerten für A_∞ für -30°C (●, ■, ▲) und -50°C (○, □) als Funktion der Metallkonzentration.

Abb. 1 und 2 berechnet — ist immer negativ, stark frequenz- und etwas temperaturabhängig. Bei hohen Frequenzen steigt er mit der Metallkonzentration an. Die Größe von ϱ und die Frequenzabhängigkeit können durch das gleichzeitige Vorhandensein von ska-

laren und dipolaren Hyperfeinwechselwirkungen zwischen Elektronenspins und den Ammoniakprotonen erklärt werden. Die Relaxationsraten $1/T_1'$ sind in Abb. 6 gegen die tatsächliche Elektronenspikonzentration c_s aufgetragen, die immer kleiner als die Konzentration c des gelösten Metalls ist, und die bei festem c stark von der Temperatur abhängt. Zur Bestimmung von c_s wurden die Gleichgewichtskonstanten von ARNOLD und PATTERSON benutzt, die in relativ guter Übereinstimmung mit Suszeptibilitäts- und Leitfähigkeitsdaten stehen¹⁷. Durch die Problematik einer experimentellen Bestimmung von $1/T_{10}$ und die Unsicherheit von c_s/c ist in Abb. 6 nach Gl. (1) bei hohen Frequenzen der Fehler relativ groß. Man erkennt dennoch, daß $1/T_1'$ in verdünnten und mäßig konzentrierten Lösungen der Spinkonzentration proportional ist, und in konzentrierten Lösungen als Funktion von c_s nach unten abbiegt.

Die scheinbar nur äußerst schwache Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten läßt sich ebenfalls verstehen, wenn man für die Meßwerte von Abb. 3 die (von der Temperatur und Metallkonzentration abhängigen) Elektronenspikonzentrationen c_s ermittelt. $1/T_1'$ steigt an sich mit sinkender Temperatur stark an, während aber gleichzeitig die Konzentration der paramagnetischen Teilchen durch Verschiebung der Gleichgewichte zwischen den einzelnen Aggregaten in der Lösung kräftig abnimmt. In Abb. 7 sind die aus Abb. 3 abgeleiteten $1/c_s T_1'$ -Werte gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Diese Werte steigen etwa exponentiell mit $1/T$ an, wie man es für den Fall kurzer Korrelationszeiten erwarten sollte, und fallen für verdünnte und mäßig konzentrierte Lösungen in eine Kurve zusammen. Dabei sind die schon diskutierten Abhängigkeiten von den Metallionen zu beachten. Die stärker konzentrierten Lösungen zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, jedoch mit steigender Konzentration abnehmende Absolutwerte. In der gleichen Weise kann die Temperaturabhängigkeit der bei 9 MHz gemessenen Daten von NEWMARK et al.¹⁸ erklärt werden.

4. Quantitative Interpretation der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit

Für die weitere Diskussion soll zwischen verdünnten und mäßig konzentrierten Metall-Ammoniaklösungen einerseits und konzentrierten Lösungen andererseits unterschieden werden. Für Metallkonzentratio-

nen größer als etwa 0,04- bis 0,1-molar steigen die Overhauser-Polarisationsparameter ϱ an (Abb. 5), sind die Relaxationsraten nicht mehr konzentrationsproportional (Abb. 6), bzw. nimmt $1/c_s T_1$ ab (Abb. 7). Diese Grenzkonzentration liegt in dem gleichen Bereich, in welchem die Äquivalentleitfähigkeit ihr Minimum hat. Für die Kernrelaxation und die elektrische Leitfähigkeit dürften in den beiden Konzentrationsbereichen in gleicher Weise verschiedene Bewegungsmechanismen zum Tragen kommen. Eine quantitative Interpretation der NMR-Daten soll für verdünnte Lösungen gegeben werden.

Die Theorie der Kernrelaxation verknüpft die experimentellen Parameter $1/T_1'$ und ϱ mit den spektralen Intensitätsfunktionen der durch Bewegungsprozesse statistisch fluktuierenden dipolaren und skalaren Wechselwirkungen zwischen den Kernen und Elektronen, $J_1^D(\omega \tau_D)$ und $J_{SK}(\omega \tau_{SK})$. Unter den an anderer Stelle angegebenen Voraussetzungen¹⁹ läßt sich schreiben

$$\frac{1}{T_1'} = K_D \tau_D [7 f_D(\omega_S \tau_D) + 3 f_D(\omega_I \tau_D) + 5 K f_{SK}(\omega_S \tau_{SK})], \quad (4)$$

$$\varrho = \frac{5 f_D(\omega_S \tau_D) - 5 K f_{SK}(\omega_S \tau_{SK})}{7 f_D(\omega_S \tau_D) + 3 f_D(\omega_I \tau_D) + 5 K f_{SK}(\omega_S \tau_{SK})}.$$

Dabei bedeuten $f_D(\omega \tau_D)$ und $f_{SK}(\omega \tau_{SK})$ die reduzierten Intensitätsfunktionen $J(\omega \tau)/J(0)$, welche bei den NMR- bzw. ESR-Frequenzen ω_I und ω_S , und bei den Korrelationszeiten τ_D und τ_{SK} auftreten. Die relative Stärke von skalarer und dipolarer Kopplung,

$$K = \frac{2}{15} \frac{J_{SK}(0)}{J_1^D(0)} \quad (5)$$

läßt sich aus den Overhauser-Vergrößerungsfaktoren im schwachen Feld (Abb. 5) ermitteln. Es ist

$$K_D \tau_D \equiv \frac{3}{8} \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 J_1^D(0). \quad (6)$$

Für K_D ergibt sich in den Grenzfällen „rotatorischer“ und „translatorischer“ Bewegungen

$$K_r = \frac{1}{10} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2}{b^6} \frac{m N_S}{N_I} \quad (7a)$$

$$\text{bzw. } K_t = \frac{2 \pi}{15} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2}{d^3} N_S. \quad (7b)$$

Im ersten Fall, Gl. (7 a), ist angenommen, daß von den N_I insgesamt vorhandenen Kernspins der Bruchteil $m N_S/N_I$ in paramagnetischen Aggregaten (Konzentration N_S , Koordinationszahl m) in einem festen

Abstand $r = b$ an die Elektronenspins gekoppelt ist. Die Korrelationszeit $\tau_D = \tau_r$ ist dann durch die kürzere der beiden Zeiten τ_h (mittlere Lebensdauer des Assoziats, zu dem die wechselwirkenden Spins gehören) und τ_R (Korrelationszeit der rotatorischen Tau-melbewegungen) gegeben. In diesem Fall besteht die einfache spektrale Abhängigkeit

$$f_D(\omega \tau_D) = f_r = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_r^2}. \quad (8)$$

Unter der zweiten Voraussetzung, Gl. (7 b), diffundieren Kern- und Elektronenspins unabhängig voneinander und können sich bis auf einen Minimalabstand d nähern. Die Korrelationszeit τ_D ist

$$\tau_t = d^2/5 D + (\langle r^2 \rangle/12 D) \quad (9)$$

mit der Diffusionskonstanten $D = \frac{1}{2}(D_I + D_S)$ und dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle r^2 \rangle$ für einzelne Diffusionssprünge; $f_t(\omega \tau_t)$ verläuft flacher als f_r (Ref. 20).

Auch für die Zeit- und Frequenzabhängigkeit der skalaren Hyperfeinkopplungen kann zwischen zwei Bewegungsmodellen unterschieden werden. Wenn die Kopplung A zwischen Ammoniakprotonen und ungepaartem Elektron nur innerhalb eines Komplexes (mittlere Lebensdauer τ_h) existiert und sonst Null ist („sticking-Modell“), erwartet man für $f_{SK}(\omega \tau_{SK})$ den gleichen funktionalen Verlauf wie für f_r , Gl. (8), und es ist

$$J_{SK}(0) = 2 A^2 / \hbar^2 \cdot \tau_h / (\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2). \quad (10a)$$

Experimente an Lösungen freier Radikale^{19, 21} haben ergeben, daß durch kurzzeitiges Überlappen von Molekülbahnen auch zwischenmolekulare skalare Wechselwirkungen während der Diffusion auftreten können. In diesem Fall hängt der Verlauf von f_{SK} von den Einzelheiten der Molekükkollision ab und es läßt sich angeben²²

$$J_{SK}(0) = 4 A^2 / \hbar^2 \cdot \tau_w^2 / (\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \tau_p). \quad (10b)$$

τ_w ist hierin ein Maß für die Dauer der Wechselwirkung und τ_p für die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen. A bedeutet so viel wie die mittlere maximale Kopplungskonstante.

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Protonenrelaxation in Metall-Ammoniaklösungen wäre, von Aggregaten auszugehen, in denen jeder ungepaarte Elektronenspin von einer NH_3 -Solvathülle umgeben ist. Relaxation erfolgte dann vorwiegend durch dipolare und skalare Wechselwirkung innerhalb eines Aggregates, wobei die Zeitabhängigkeit

durch Rotation, Lebensdauer oder Elektronenaustausch bzw. Tunneln gegeben ist. Man hätte in diesem Fall für beide Intensitätsfunktionen einen Verlauf nach Gl. (8) anzusetzen und Gl. (4) mittels der Gln. (5), (6), (7 a) und (10 a) auszuwerten. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt indessen, daß die Frequenzabhängigkeit auf diese Weise keineswegs beschrieben werden kann, man für K_r unrealistisch kleine Werte erhielt, und schließlich die gegenüber T_1 kürzeren T_2 -Werte nicht verständlich sind.

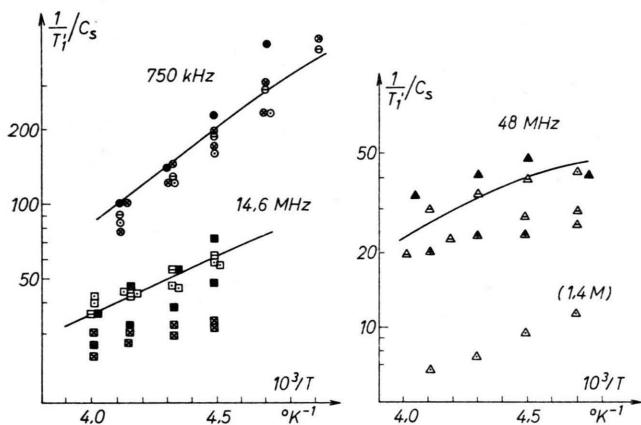


Abb. 7. $1/c_s T_1'$ -Werte als Funktion der reziproken Temperatur für die Meßpunkte von Abb. 3. Bezeichnungen der Meßpunkte wie in Abb. 1. Die eingezeichneten Kurvenzüge sind das Ergebnis der Interpretation von Abschn. 4 für verdünnte Lösungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher an Stelle eines Modellansatzes der umgekehrte Weg beschritten. Die Funktionen f_D und f_{SK} wurden aus den Meßergebnissen von $1/T_1'$ und ϱ bei verschiedenen Frequenzen bereichsweise bestimmt. Das Ergebnis einer solchen Auswertung zeigt Abbildung 8. Man erkennt auch, daß weder f_D noch f_{SK} durch (die gestrichelt gezeichneten) Debye-Funktionen der Gl. (8) angenähert werden können, selbst bei großzügiger Auslegung der Fehlergrenze nicht. Die aus dem Vergleich der Meßwerte, Abb. 5 bis 7, mit den Gln. (4) bis (7) erhaltenen quantitativen Modellparameter sind in der Tabelle zusammengestellt. Dabei wurde der Verlauf der dipolaren Intensitätsfunktion f_D analytisch durch Mischung aus einem „Translations“- und einem „Rotationsanteil“ wiedergegeben. Die skalare Intensitätsfunktion f_{SK} ähnelt den in Lösungen freier Radikale gefundenen²¹, und wurde mehr oder weniger willkürlich durch das Quadrat einer Reihe von Exponentialfunktionen angenähert²¹. Die

als Mittelwerte der dipolaren und skalaren Korrelationsfunktionen definierten Korrelationszeiten τ_D und τ_{SK} ergeben sich aus den Mischungsanteilen und Zeitkonstanten der einzelnen Funktionsanteile von f_D und f_{SK} . Sie sind ungefähr gleich.

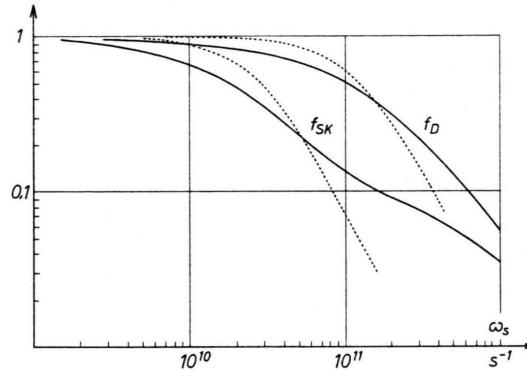


Abb. 8. Aus den experimentellen Daten bei -30°C abgeleiteter Verlauf der dipolaren und skalaren Intensitätsfunktionen. Gestrichelt zum Vergleich: Annäherung der Kurven durch Gl. (8).

Zur Beschreibung der Meßpunkte bei -50°C (Abb. 2) und der Temperaturabhängigkeit im allgemeinen (Abb. 7) wurde für alle in den Funktionen auftretenden mikroskopischen Zeitkonstanten der Bewegung ein gleichartiges Aktivierungsgesetz angenommen. Auf die Bedeutung dieser Interpretation für die Struktur der Lösungen wird in Abschn. 5 und Abschn. 6 eingegangen.

Das Verhalten bei höherer Konzentration ($c > 0,1 \text{ M}$) kann durch eine Verkürzung der Korrelationszeiten erklärt werden, indem ein zusätzlicher Bewegungsmechanismus wirksam wird, der auch die Äquivalentleitfähigkeit Λ ansteigen lässt. Auf ähnliche Weise hat O'REILLY die Konzentrationsabhängigkeit der ESR-Linienbreiten interpretiert²³. Dadurch steigt $1/T_1'$ durch $K_D \tau_D$ in Gl. (4) schwächer mit der Konzentration an, und ϱ wächst wegen der starken τ_D - bzw. τ_{SK} -Abhängigkeit bei hohen Frequenzen. Allerdings sinken die τ -Werte im untersuchten Meßbereich (gestrichelte Kurven in Abb. 5 und 6) weniger stark als proportional²⁴ $c_s/c \Lambda$. Auch scheint sich das Verhältnis K , Gl. (5), etwas zugunsten eines größeren Skalarkopplungsanteils zu ändern.

5. Vergleich mit der Knight-Verschiebung

Aussagen über die zeitabhängigen skalaren Hyperfeinwechselwirkungen zwischen Kern- und Elektronen-

spins lassen sich auch aus Messungen der „Knight-Verschiebung“ in Metall-Ammoniaklösungen ableiten. Über die Frequenz- bzw. Magnetfeldverschiebungen der Kernresonanzlinien infolge Kopplung an die ungepaarten Elektronenspins liegen eingehende Untersuchungen für die Alkalikerne und ^{14}N vor²⁵⁻²⁸. Diese Ergebnisse werden als eine der stärksten Stützen für die Existenz von Aggregaten wie das „Monomer“ oder Ionenpaar angesehen, in welchen vermittels einer gemeinsamen Solvathülle Bindungszustände zwischen Metallionen und ungepaarten Elektronen bestehen. In einem ähnlichen Sinne interpretierte HUGHES seine Messungen der Knight-Verschiebung $k = \Delta H/H$ von Protonen²⁹.

Wegen der verschiedenen Abhängigkeit der Meßgrößen k und $1/T_1'$ (bzw. ϱ) von der Hyperfeinkopplungskonstanten A lassen sich aus einem Vergleich neue Schlüsse ziehen. Unter Benutzung des Zusammenhangs zwischen der Elektronensindichte am Ort von Atomkernen der Sorte i und der Kopplungskonstanten A_i gilt für die Knight-Verschiebung

$$k = \frac{\gamma_s}{\gamma_i} \frac{A_i}{4kT} \frac{N_i}{N}. \quad (11)$$

Dabei gibt N_i/N den Bruchteil der insgesamt je Volumeneinheit vorhandenen Protonen N an, der an der Kopplung beteiligt ist.

Wenn mehrere Arten der Kopplung nebeneinander existieren (z. B. in verschiedenartigen paramagnetischen Aggregaten), aber weiterhin nur eine einzelne Protonenresonanzlinie beobachtet wird²⁹, setzt sich der Meßwert k aus mehreren Gliedern der Art von Gl. (11) zusammen. – Man erhält andererseits aus den Meßwerten K und $K_D \tau_D$ der vorliegenden Untersuchung (Tab. 1), nach Gln. (5) und (6) die Größe von $J^{SK}(0)$. Diese ist nach Gl. (10) proportional A_i^2 .

Tab. 1. Modellparameter zur Beschreibung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von $1/T_1'$ und ϱ der Protonen in Metall-Ammoniaklösungen bei -30°C nach Gl. (4).

$f_D = 0,65 f_t (4 \cdot 10^{-12} \omega_S) + 0,35 f_r (8 \cdot 10^{-12} \omega_S)$
$f_{SK} = [0,63 e^{-3,2 \cdot 10^{-11} \omega_S} + 0,20 e^{-2,0 \cdot 10^{-12} \omega_S} + 0,17 e^{-6,0 \cdot 10^{-14} \omega_S}]^2$
$K = 4,6 \quad \tau_D = \tau_{SK} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$
$K_D \tau_D = 0,021 \text{ s}^{-1} \text{ bei } c_s = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M})$
Temperaturabhängigkeit für alle τ $\sim eE_A/RT$ mit $E_A = 3,1 \text{ kcal/Mol}$

Modellrechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß es nebeneinander zwei Typen von paramagnetischen Aggregaten M und e gibt, die man beispielsweise als Monomere und solvatisierte Elektronen identifizieren kann. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des letzten Abschnittes wurde Gl. (10 b) zur Abschätzung der beiden zugehörigen Kopplungskonstanten A_M und A_e benutzt, wobei die Koordinationszahl der NH_3 -Moleküle in den beiden Kopplungsarten, m_M und m_e , zunächst noch frei verfügbar gehalten wurde. Ein sinnvolles Modell muß dann für A_M , A_e , m_M und m_e zu einem Ergebnis führen, das auch mit Gl. (11) unter Verwendung der Meßergebnisse von HUGHES²⁹ verträglich ist. Für die Ermittlung der Konzentration der Monomeren und solvatisierten Elektronen als Funktion der Metallkonzentration c wurde bei dieser Rechnung wieder von den Daten von ARNOLD und PATTERSON¹⁷ ausgegangen.

Eine reines „Monomerenmodell“ ($A_e = 0$ bzw. $m_e = 0$) führt unter diesen Voraussetzungen zu $A_M/h \approx 1 \text{ MHz}$ und $m_M \approx 20$. Ein solches Ergebnis erscheint wenig realistisch, zumal bei allen Stabilitätsbetrachtungen des Monomeren Solvathüllen mit wesentlich weniger Ammoniakmolekülen angenommen werden (meist $m_M = 6$). Umgekehrt dürfte auch der andere Grenzfall, daß skalare Kopplung nur im Rahmen solvatisierter Elektronen existiert ($A_M = 0$ bzw. $m_M = 0$), wenig wahrscheinlich sein. In diesem Fall erhält man wegen der wesentlich höheren Elektronenkonzentration $m_e \approx 3$ und – als Hauptwiderspruch – A_e -Werte, die mit der Konzentration stark ansteigen ($A_e/h \approx 1 \text{ MHz}$ bei $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c_e = 5 \cdot 10^{-3}$).

Demnach dürften die ungepaarten Elektronenspins beider paramagnetischer „Teilchen“ zur skalaren Hyperfeinwechselwirkung mit den Protonen beitragen. Wenn man für diesen Fall $m_M = 6$ voraussetzt, liefert die Modellrechnung für $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$:

$$A_M/h \approx 2 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad (A_e/h) \cdot m_e \approx 1,6 \text{ MHz}.$$

Während bei steigender Konzentration A_M/h konstant bleibt, wächst das Produkt aus Kopplungskonstante A_e und Koordinationszahl m_e .

6. Diskussion

Die vorliegenden Experimente zeigen, daß dipolare und skalare Hyperfeinwechselwirkungen zur Protonenrelaxation beitragen. Während die DNP-

Messungen durch Overhauser-Effekt eine Trennung möglich machten, ergab sich für beide Beiträge eine relativ komplizierte Frequenzabhängigkeit. Man kann daher die zeitliche Modulation der Wechselwirkungen nicht durch ein einfaches Bewegungsmodell beschreiben, insbesondere nicht durch ein „Rotationsmodell“, bei dem die ungepaarten Elektronenspins allein oder in Kombination mit Metallionen von einer mehr oder weniger starren Solvathülle aus Ammoniakmolekülen umgeben sind. Mit Hilfe eines solchen Modells konnte früher die Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxation in wässrigen Lösungen von paramagnetischen Ionen der Übergangselemente interpretiert werden^{30, 31}.

Der aus den experimentellen Daten abgeleitete Verlauf der spektralen Intensitätsfunktion und die Stärke des skalaren Kontaktwechselwirkungsanteils im Vergleich mit Daten der Knight-Verschiebung weisen auf mehr als eine Art der Protonen-Hyperfeinkopplung hin. Dabei kann es sich um Kopplungsbeiträge im Monomer und an solvatisierte Elektronen handeln. Da die Intensitätsfunktionen der Abb. 8 wesentlich flacher als Debye-Funktionen verlaufen, wird zumindest eine Kopplungsart durch einen mehr „translatorischen“ Bewegungstyp moduliert. Offensichtlich ist das solvatisierte Elektron über ein relativ großes Volumen verschmiert, und es baut sich wegen seiner relativ kleinen Ausdehnung keine feste Solvathülle auf. Dadurch entsteht keine ausgeprägte Nahordnung. Vielmehr treten während des Bewegungsprozesses laufend und unregelmäßig kurzzeitig sehr starke dipolare und skalare Kopplungen des Elektrons mit den Protonen einzelner Ammoniakmoleküle auf, die den flachen Verlauf der Kurven bedingen.

Formal kann man die skalaren und dipolaren Beiträge zur Protonenrelaxation in je einen Rotations- und Translationsanteil zerlegen, die man den Monomeren und den solvatisierten Elektronen zuordnet. Die Auswertung der Zahlenwerte (Tab. 1) für den Dipolbeitrag führt dann unter Berücksichtigung der jeweiligen Konzentrationsanteile¹⁷ zu $d = 4,5 \text{ \AA}$ und $b = 3,8 \text{ \AA}$ [vgl. die Gln. (7)]. Der Wert für den Minimalabstand zwischen Protonen und solvatisiertem Elektron erscheint überraschend groß, wenn man von dem üblicherweise angesetzten „Hohlraumradius“ des Elektrons³² von $3 - 3,4 \text{ \AA}$ ausgeht. Hingegen entspricht b etwa der Entfernung zwischen den NH_3 -Molekülen und dem Zentrum des Mono-

mers²⁶. Die skalare Kontaktkopplung ist unter den gleichen Voraussetzungen zwar im Monomer stärker, aber die Kopplung mit solvatisierten Elektronen relaxiert wesentlich mehr Protonen.

Als Korrelationszeiten der für die Modulation der Wechselwirkungen verantwortlichen Bewegungsprozesse kann man entweder den Mittelwert τ_D bzw. τ_{SK} der vollständigen dipolaren und skalaren Korrelationsfunktionen, oder getrennte Zeitkonstanten für die verschiedenen Anteile angeben. Diese mikroskopischen Zeitkonstanten lassen sich im Rahmen gewisser Fehlergrenzen direkt aus der Frequenzabhängigkeit herleiten und sind im Gegensatz zu früheren Abschätzungen^{8, 23, 33, 34} unabhängig von zusätzlichen Annahmen. Die Korrelationszeiten haben eine höhere Aktivierungsenergie (3,1 kcal/Mol) als die Selbstdiffusionskoeffizienten der Protonen, Abb. 4 (2 kcal/Mol). Der Unterschied gegenüber der Aktivierungsenergie, die man aus Messungen der elektronischen Relaxationszeiten³³ ableiten kann (2,4 bis 2,8 kcal/Mol), ist nicht schwerwiegend.

Das bisher entwickelte Bewegungsmodell, die Größe der Korrelationszeiten und der Aktivierungsenergieunterschied gegenüber der Ammoniakdiffusion weisen auf die Elektronen als Träger der Bewegung hin. Die experimentellen Befunde lassen sich am ehesten durch einen quantenmechanischen Tunnelmechanismus für das solvatisierte Elektron erklären, wie er wiederholt zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeitsdaten in verdünnten Lösungen vorgeschlagen wurde^{1, 35}. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Untersuchung ist es danach äußerst unwahrscheinlich, daß sich das Elektron mit einer Solvathülle als Einheit bewegt. Vielmehr dürfte das Elektron zwischen verschiedenen Potentialminima „tunneln“, wobei es sich durch elektrische Polarisierung der NH_3 -Umgebung selbst „Löcher bohrt“. Die Flüssigkeitsstruktur bietet dafür zusammen mit der thermischen Bewegung günstige Voraussetzungen. Bei einem solchen Mechanismus ändert sich die individuelle Protonenumgebung fortwährend, und die Korrelationsfunktion hat dann eher „translatorische“ als „rotatorische“ Merkmale. Aus ähnlichen Modellen haben POLLAK³³ und LAMBERT³⁴ die Korrelationszeit für -30° zu $4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ bzw. $5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ abgeschätzt.

Die experimentellen Ergebnisse in verdünnten und mäßig konzentrierten Lösungen sind mit diesen Vorstellungen vereinbar, auch oder gerade wenn noch

ein zweiter und andersartiger Mechanismus die Wechselwirkungen im Monomer moduliert. Hierbei kann es sich ebenfalls um einen Tunnel- oder Elektronenaustauscheffekt, oder um Lebensdauerbegrenzung handeln. Bei Konzentrationen oberhalb von 0,04 bis 0,1 M werden die Korrelationszeiten durch einen weiteren Bewegungsmechanismus verkürzt, wodurch sich Relaxation, dynamische Kernpolarisation und elektrische Leitfähigkeit in charakteristischer Weise verändern. Diskussionsbeiträge über diesen Konzentrationsbereich findet man bei ARNOLD und PATTERSON³⁶ und O'REILLY²³.

Die Untersuchungen der dynamischen Kernpolarisation von Lithium-7 (Abschn. 2) zeigen in Übereinstimmung mit Messungen der Knight-Verschiebung²⁵⁻²⁸, daß hier die skalare Hyperfeinwechselwirkung wesentlich stärker ist als für die Protonen. Diese Tatsache spricht für die Existenz von Aggregaten wie das Monomer, in denen eine starke Assoziation zwischen Elektron und Metallion besteht. Andererseits bedeutet das keinen Widerspruch gegen

die oben gezogene Folgerung, daß ein wesentlicher Teil der Protonenrelaxation durch Kopplung an gelöste Elektronen zustande kommt. Wie auch DNP-Experimente in Lösungen freier Radikale gezeigt haben, ist bei gleicher Elektronenspindichte die Hyperfeinwechselwirkung mit anderen Kernen teilweise um Größenordnungen stärker als mit Protonen. Demnach genügt ein im Gegensatz zu ¹H wesentlich geringerer Bruchteil von ⁷Li-Kernen, der an der Kontaktkopplung beteiligt ist, um den starken positiven Overhauser-Effekt zu erklären. In die gleiche Richtung weist das über weite Konzentrations- und Temperaturbereiche konstante Verhältnis der ¹⁴N- und der ¹H-Knight-Verschiebungen, die sich dem Betrage nach um Größenordnungen unterscheiden.

Für verschiedene wertvolle Hinweise und interessante Diskussionen möchten die Autoren Herrn Dr. G. J. KRÜGER besonders danken. Der Abteilung Analytische Chemie des Gemeinsamen Forschungszentrums verdanken wir die Durchführung der spektroskopischen Analysen.

- ¹ W. L. JOLLY, Progr. Inorg. Chem. **1**, 235 [1959].
- ² M. C. R. SYMONS, Quart. Rev. **13**, 99 [1959].
- ³ T. P. DAS, Adv. Chem. Phys. **4**, 303 [1962].
- ⁴ J. JANDER, Chemie in wasserfreiem flüssigen Ammoniak, Fr. Vieweg, Braunschweig 1966.
- ⁵ J. C. THOMPSON, in: J. J. LAGOWSKI, The Chemistry of Non-Aqueous Solvents II, S. 265, Acad. Press, New York 1967.
- ⁶ U. SCHINDEWOLF, Angew. Chem. **80**, 165 [1968].
- ⁷ M. H. COHEN u. J. C. THOMPSON, Adv. Phys. **17**, 857 [1968].
- ⁸ R. A. NEWMARK, J. C. STEPHENSON u. J. S. WAUGH, J. Chem. Phys. **46**, 3514 [1967].
- ⁹ T. R. CARVER u. CH. P. SLICHTER, Phys. Rev. **102**, 975 [1956].
- ¹⁰ W. A. ANDERSON, in: NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon Press, New York 1960, Chapt. 23.
- ¹¹ I. ITOH u. T. TAKIDA, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1560 [1963].
- ¹² F. J. DEWALD u. G. LEPOUTRE, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3369 [1954].
- ¹³ H. GRÜTZDIEK, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **25 a**, 1703 [1970].
- ¹⁴ W. MÜLLER-WARMUTH, EROL ÖZTEKIN, REYNIR VILHJALMS-SON u. AYTAÇ YALÇINER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1688 [1970] und in dieser Arbeit zitierte Literatur.
- ¹⁵ G. J. KRÜGER u. R. WEISS, Z. Naturforsch. **25 a**, 777 [1970].
- ¹⁶ WA SHE WONG, Thesis, Berkeley 1966, University Microfilms 67-5192.
- ¹⁷ E. ARNOLD u. A. PATTERSON JR., J. Chem. Phys. **41**, 3089 [1964].
- ¹⁸ Abb. 2 von Ref. ⁸.
- ¹⁹ W. MÜLLER-WARMUTH, R. VAN STEENWINKEL u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **23 a**, 506 [1968].
- ²⁰ H. C. TORREY, Phys. Rev. **92**, 962 [1953]. — H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961]. — G. J. KRÜGER, Z. Naturforsch. **24 a**, 560 [1969].
- ²¹ W. MÜLLER-WARMUTH, R. VAN STEENWINKEL u. A. YALÇINER, Mol. Phys. **21**, 449 [1971].
- ²² F. NOACK, G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 2102 [1967].
- ²³ D. E. O'REILLY, J. Chem. Phys. **50**, 4743 [1969].
- ²⁴ D. E. O'REILLY, J. Chem. Phys. **35**, 1856 [1961].
- ²⁵ H. M. McCONNELL u. C. H. HOLM, J. Chem. Phys. **26**, 1517 [1957].
- ²⁶ W. E. BLUMBERG u. T. P. DAS, J. Chem. Phys. **30**, 251 [1959].
- ²⁷ J. V. ACRIVOS u. K. S. PITZER, J. Phys. Chem. **66**, 1693 [1962].
- ²⁸ D. E. O'REILLY, J. Chem. Phys. **41**, 3729 [1964].
- ²⁹ T. R. HUGHES JR., J. Chem. Phys. **38**, 202 [1963].
- ³⁰ R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].
- ³¹ H. E. HEINZE u. H. PFEIFER, Z. Phys. **192**, 329 [1966].
- ³² J. JORTNER, J. Chem. Phys. **30**, 839 [1959].
- ³³ V. L. POLLAK, J. Chem. Phys. **34**, 864 [1961].
- ³⁴ C. LAMBERT, Thesis, Sacley 1968, Rapport CEA-R-3673.
- ³⁵ J. F. DEWALD u. G. LEPOUTRE, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2956 [1956].
- ³⁶ E. ARNOLD u. A. PATTERSON JR., J. Chem. Phys. **41**, 3098 [1964].