

Chemische Anwendungen der Elektronenresonanz

Von K. H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Zusammenfassung

Die Elektron-Spin-Resonanz (ESR) ist eine sehr empfindliche und spezifische Methode zum Nachweis paramagnetischer Substanzen, z.B. freier Radikale und paramagnetischer Metallkomplexe. Im Prinzip ist mit Hilfe der ESR die Beantwortung folgender drei Fragen möglich:

1. Sind in einer Probe paramagnetische Substanzen vorhanden?
2. Wie groß ist die Konzentration der paramagnetischen Substanzen?
3. Welche Art paramagnetischer Substanzen sind in der Probe enthalten?

Es wird eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der ESR gegeben. An eine Übersicht über das Meßprinzip schließt sich eine Betrachtung quantitativer Messungen und der erreichbaren Empfindlichkeit an. Die Unterscheidung zwischen verschiedenen paramagnetischen Substanzen ist auf Grund ihrer verschiedenen g -Werte und der Hyperfeinstruktur (HFS) möglich. Letztere beruht auf der Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der im Molekül enthaltenen Kerne. Sie ist wegen der engen Beziehung zwischen Molekülstruktur und HFS-Spektrum von besonderer Wichtigkeit für die Chemie. Dies wird an einer Reihe von Beispielen erläutert. Dabei wird die Bedeutung einer möglichst guten Auflösung der HFS hervorgehoben und gezeigt, wie eine solche praktisch erreicht werden kann. Ein weiteres Beispiel behandelt die Untersuchung eines Elektron-Donator-Akzeptor-Gleichgewichts mittels ESR.

I. Einleitung

Physikalische Methoden, wie z. B. die in den vorangegangenen Vorträgen behandelte Infrarotspektroskopie und in neuerer Zeit die kernmagnetische Resonanz, gewinnen in zunehmendem Maße Bedeutung für die Chemie. Eine weitere solche Methode ist die Elektron-Spin-Resonanz (ESR), manchmal auch Elektron-Paramagnetische Resonanz (EPR) genannt. Die ESR ist zum Unterschied von den oben erwähnten Methoden auf paramagnetische Substanzen beschränkt. Neben zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Festkörperphysik sind die wichtigsten Anwendungsgebiete der ESR in der Chemie die Untersuchungen von Radikalen, seien es freie Radikale oder durch Strahlenwirkung erzeugte Radikale, sowie der Komplexverbindungen der Übergangselemente, soweit diese paramagnetisch sind.

Der Nachweis paramagnetischer Substanzen mit Hilfe von magnetischen Meßmethoden wird in der Chemie seit über dreißig Jahren durchgeführt. 1924 erkannte G. N. LEWIS, daß Substanzen mit ungepaarten Elektronen paramagnetisch sein müssen, und die experimentelle Bestätigung gelang TAYLOR 1926 mit Hilfe der magnetischen Waage. Diese Methode hat jedoch zwei wesentliche Nachteile: sie ist 1. nicht genügend empfindlich und 2. nicht genügend spezifisch. Da nur die gesamte

magnetische Suszeptibilität einer untersuchten Probe gemessen werden kann, muß ein erheblicher Teil derselben paramagnetisch sein; ferner muß die Zusammensetzung der Meßprobe bekannt sein, um eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der übrigen in der Probe vorhandenen Substanzen zu ermöglichen. Aus der gemessenen integralen Suszeptibilität läßt sich auch in der Regel nur auf die Anwesenheit von irgendwelchen paramagnetischen Substanzen schließen, ohne die Möglichkeit auf Grund der magnetischen Messung allein bestimmte Verbindungen zu identifizieren.

Glücklicherweise liegen die Verhältnisse bei der ESR, die 1945 von ZAVOYSKI entdeckt wurde, wesentlich günstiger. Wie wir im folgenden noch im einzelnen sehen werden, ist die ESR sowohl viel empfindlicher als auch spezifischer und daher der magnetischen Waage in vieler Beziehung überlegen. Eine Konzentration von 1 Mikromol/l in einer Meßprobe von 1/10 cm³ kann nachgewiesen werden, unter günstigen Bedingungen noch wesentlich weniger.

Gegenüber der im vorigen Vortrag behandelten kernmagnetischen Resonanz hat die ESR den Nachteil, daß ihre Anwendung auf paramagnetische Substanzen beschränkt ist. Damit ist aber zugleich der Vorteil verbunden, daß eine ESR-Messung nur durch das (oder die) ungepaarte(n) Elektron(en) und dessen unmittelbare Umgebung beeinflusst wird (das ist im allgemeinen das Molekül, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet) und nicht durch alles übrige diamagnetische Material. Ferner ist es mit Hilfe der verschiedenen g -Faktoren und der Hyperfeinstruktur (HFS), auf die wir noch näher zu sprechen kommen, in der Regel möglich, ein bestimmtes Radikal oder eine bestimmte Komplexverbindung, die in einer gegebenen Meßprobe enthalten ist, zu identifizieren. Im allgemeinen kann man folgende drei Fragen mit Hilfe der ESR beantworten:

1. Enthält eine Meßprobe paramagnetische Substanzen?
2. Wie groß ist die Konzentration der paramagnetischen Substanz?
3. Welche paramagnetischen Substanzen sind in der Meßprobe enthalten?

In den folgenden Ausführungen soll versucht werden, eine elementare Einführung in die Theorie der ESR zu geben und die Meßmethodik ganz kurz darzustellen. Anschließend soll die für die Chemie besonders wichtige Hyperfeinstruktur etwas genauer behandelt und die möglichen Anwendungen durch eine Anzahl von ausgewählten Beispielen näher erläutert werden.

II. Elementare Theorie

Um das physikalische Grundprinzip möglichst einfach zu verstehen, wollen wir uns auf solche paramagnetische Verbindungen beschränken, die nur ein ungepaartes Elektron besitzen. Diese Einschränkung entspricht auch den tatsächlichen Verhältnissen bei der Mehrzahl der für die Chemie wichtigen Anwendungen, nämlich bei allen Radikalen und bei einem nicht unwesentlichen Teil der Komplexverbindungen.

Das magnetische Verhalten eines solchen Moleküls wird im wesentlichen durch den Spinmagnetismus des ungepaarten Elektrons bestimmt. Ein Elektron ist gekennzeichnet durch einen Spin $s = 1/2$ und durch ein magnetisches Moment $\mu_s = g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B$, wobei g_e der g -Faktor des Elektrons genannt wird und $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ das Bohrsche Magneton ist, die Einheit des magnetischen Moments im atomaren Bereich. Bringt man ein solches Teilchen in ein homogenes magnetisches Gleichfeld H_0 , so wird durch das Feld eine Kraft auf das Teilchen ausgeübt, die bestrebt ist, sein magnetisches Moment und damit seinen Spinvektor in die Feldrichtung zu drehen. Eine Fortsetzung dieser klassischen Betrachtungsweise ergibt, daß das Teilchen dieser Kraft seitlich ausweicht und, genau wie ein mechanischer Kreisel unter dem Einfluß der Schwerkraft, eine Präzessionsbewegung um die Achse des äußeren Feldes ausführt, die gewöhnlich Larmor-Präzession genannt wird. Fügt man noch ein zweites hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zum Gleichfeld H_0 hinzu, so tritt Resonanz auf, wenn die Frequenz des H_1 -Feldes ν gleich der Frequenz der Larmor-Präzession ν_L wird.

Wir wollen denselben Vorgang vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachten. Die Energie E eines magnetischen Dipols in einem äußeren Magnetfeld beträgt:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}_0 = -|\vec{\mu}_s| |\vec{H}_0| \cdot \cos(\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}_0). \quad (1)$$

Wir wissen aus der Quantentheorie, daß ein Teilchen mit dem Spin $s = 1/2$ sich nicht in beliebigen Winkeln zu einem äußeren Feld einstellen kann, sondern nur die beiden Orientierungsmöglichkeiten «parallel» und «antiparallel» besitzt. Diesen beiden Orientierungsmöglichkeiten entsprechen zwei verschiedene Energien, die Energie parallel zum äußeren Feld beträgt $E_p = -\frac{g_e}{2} \mu_B H_0$,

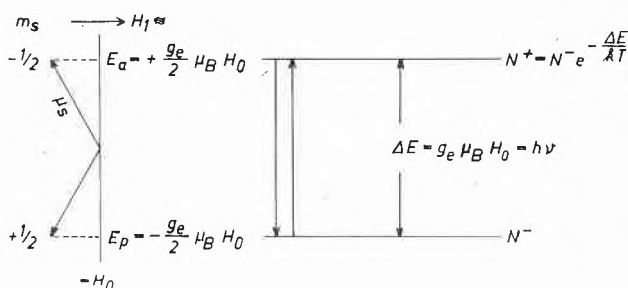


Abb. 1. Magnetische Resonanz, schematisch

diejenige antiparallel $E_a = +\frac{g_e}{2} \mu_B H_0$, die Energiedifferenz $\Delta E = g_e \mu_B H_0$ wie in Abb. 1 dargestellt. Wenn nun zusätzlich zu dem magnetischen Gleichfeld H_0 noch ein hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zu H_0 zugefügt wird, so können Übergänge zwischen diesen beiden Energietermen induziert werden, wenn die Frequenz ν des H_1 -Feldes folgende Resonanzbedingung erfüllt:

$$h \cdot \nu = \Delta E = g_e \mu_B H_0. \quad (2)$$

Es wäre jedoch unmöglich, diese Übergänge zu beobachten, da Übergänge von unten nach oben (Absorption) mit derselben A-priori-Wahrscheinlichkeit induziert werden wie Übergänge von oben nach unten (erzwungene Emission)* und beide sich gegenseitig aufheben. Eine meßbare resultierende Absorption tritt nur infolge eines Unterschiedes in der Besetzung der beiden Energieniveaux auf. Die Anzahl der Spins im höheren Energieniveau N^+ ist nämlich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung gleich derjenigen im unteren Energieniveau N^- , multipliziert mit dem Boltzmann-Faktor:

$$N^+ = N^- e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaux ist, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante.

Wenn das Hochfrequenzfeld H_1 der Resonanzfrequenz ν_L auf ein isoliertes Spinsystem angewandt wird, so wird das Gleichgewicht gestört. Da die Anzahl der induzierten Übergänge proportional zu der Besetzung des betreffenden Energieniveaus ist, werden mehr Übergänge von unten nach oben induziert, bis die Besetzung beider Energieniveaux gleich wird. Diese Erscheinung wird als Sättigung bezeichnet. Eine andauernde Absorption von Hochfrequenzenergie ist nur möglich, wenn die Energie des Spinsystems so mit der Wärmeenergie der Umgebung gekoppelt ist, daß ein Energiegleichgewicht zwischen beiden aufrechterhalten wird. Diese Kopplung geschieht durch den sogenannten Relaxationsmechanismus. Es ist leider nicht möglich, im Rahmen dieses Vortrages die Theorie der paramagnetischen Relaxation zu behandeln, aber wir werden einige Punkte der Relaxationserscheinungen später betrachten, da sie in engem Zusammenhang mit der Linienbreite und infolgedessen mit der Auflösbarkeit der Hyperfeinstruktur stehen.

III. Experimentelle Methoden

Aus der Resonanzgleichung (2) kann man entnehmen, daß die Energiedifferenz ΔE und damit auch die Resonanzfrequenz ν_L der äußeren Feldstärke proportional ist.

* Die spontane Emission, die in der optischen Spektroskopie die entscheidende Rolle spielt, kann hier wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolstrahlungen und wegen des kleinen Energieunterschiedes zwischen den beteiligten Termen völlig vernachlässigt werden.

Um ein starkes Signal zu erhalten, muß man H_0 möglichst groß machen, weil mit steigendem H_0 bzw. ΔE der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Energieniveaus ansteigt. Durch Einsetzen der Konstanten in die Resonanzgleichung (2) erhalten wir

$$\nu_{\text{MHz}} = 2,8 \dots H_0 \text{ Gauß} . \quad (2a)$$

Hieraus läßt sich leicht berechnen, daß bei gut herstellbaren Magnetfeldern in der Größenordnung von 10^4 G die Resonanzfrequenz bei etwa 30000 MHz liegt, was etwa 1 cm Wellenlänge entspricht. Die Mehrzahl der Messungen ist bisher im X-Band durchgeführt worden, d. h. bei etwa 3 cm Wellenlänge und einem Magnetfeld von etwa 3500 Gauß. Für spezielle Zwecke sind jedoch Spektrometer für viel höhere Frequenzen und Magnetfelder gebaut worden bis hinauf zu 20000 Gauß bzw. 60000 MHz. Wegen des günstigeren Füllfaktors erhöht die Verwendung höherer Frequenzen die Nachweisempfindlichkeit beträchtlich, wenn es sich um eine kleine Meßprobe, z. B. einen kleinen Einkristall, handelt. Es ist jedoch weniger nützlich, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, wo die Empfindlichkeitsgrenze durch die Konzentration und nicht durch die Größe der Meßprobe bestimmt wird.

Die Hauptteile eines ESR-Spektrometers sind ein Elektromagnet zur Erzeugung des magnetischen Gleichfeldes H_0 mit einer Inhomogenität von höchstens 1 Teil in 10^5 , die Mikrowellenschaltelemente, die für die Erzeugung des hochfrequenten Magnetfeldes H_1 gebraucht werden, sowie die zum Empfang, Verstärkung und Darstellung notwendige Elektronik. Ein Block-Schalt-Bild eines einfachen Spektrometers ist in Abb. 2 dargestellt.

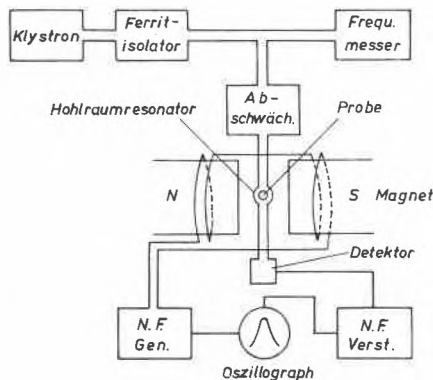


Abb. 2. Blockdiagramm eines ESR-Spektrometers

Ein Hohlraumresonator mit der zu untersuchenden Meßprobe befindet sich zwischen den Polschuhen des Magneten. Die Hochfrequenz wird durch ein Klystron erzeugt und mit Hilfe eines Wellenleiters zu dem Hohlraumresonator und weiterhin zu einem Kristalldetektor geleitet. Zwischen dem Klystron und dem Hohlraumresonator befindet sich ein Dämpfungsglied, mit dem der Energiefluß reguliert werden kann. Ein niederfrequentes magnetisches Wechselfeld wird dem magne-

tischen Gleichfeld H_0 mit Hilfe eines Niederfrequenzgenerators und zwei Helmholtz-Spulen überlagert. Die Absorptionslinie kann direkt auf dem Oszillographen dargestellt werden, wenn der Ausgang des Niederfrequenzgenerators über einen geeigneten Phasenschieber mit den waagrechten Ablenkplatten des Oszillographen verbunden wird und das Signal nach Verstärkung an die senkrechten Ablenkplatten gelegt wird. Im Prinzip würde es möglich sein, das Magnetfeld konstantzuhalten und statt dessen die Frequenz des Klystrons zu modulieren, aber die hier beschriebene umgekehrte Methode ist aus technischen Gründen wesentlich bequemer.

Das bisher beschriebene Spektrometer zeigt das Prinzip des experimentellen Nachweises der ESR. Es ist jedoch sehr primitiv und hat ein wenig günstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Ohne allzusehr auf technische Einzelheiten komplizierterer Spektrometer einzugehen, wie z. B. Brückenschaltungen, HF-Modulation und Überlagerungsempfänger, möchte ich kurz erwähnen, daß es möglich ist, das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich zu verbessern, wenn man einen phasenempfindlichen Detektor und einen Schreiber benutzt. In diesem Fall beobachtet man anstelle der Absorptionskurve deren erste Ableitung.

Häufig wird nach der äußersten Grenze der Nachweisempfindlichkeit der ESR gefragt. Die Antwort auf diese Frage ist nicht sehr einfach. Erstens nimmt die Empfindlichkeit linear ab mit zunehmender Linienbreite der Absorptionslinie. Zweitens verschlechtert das Rauschen der besten zurzeit vorhandenen Detektoren das Signal-Rausch-Verhältnis um etwa einen Faktor 10. Ferner nimmt die Empfindlichkeit zu mit der Quadratwurzel aus der Zeitkonstante des phasenempfindlichen Detektors, d. h. die Empfindlichkeit könnte theoretisch unendlich erhöht werden durch Herabsetzung der Bandbreite, in dem man die Zeitkonstante immer größer macht und die Absorptionskurve immer langsamer durchläuft. Die höchste Empfindlichkeit wird jedoch meistens benötigt bei der Untersuchung schnell veränderlicher Konzentrationen instabiler Radikale. In einem relativ günstigen Fall bei einer Linienbreite von 1 Gauß und einer Zeitkonstante des Empfangssystems von 1 s können etwa 10^{12} ungepaarte Elektronen gerade eben noch nachgewiesen werden.

Hier sollte man vielleicht erwähnen, daß es kein Zufall ist, daß man höhere Empfindlichkeit erhalten kann, indem man mehr Zeit für eine einzelne Messung aufwendet. Ein allgemeines Theorem der Informationstheorie besagt, daß die maximale Information, die man über ein System erhalten kann, der dazu aufgewendeten Zeit proportional ist.

Während wir im vorigen Abschnitt die Empfindlichkeitsgrenze für die positive Beantwortung der ersten Frage (Enthält die Meßprobe paramagnetische Substanzen?) betrachtet haben, wollen wir uns jetzt der zweiten Frage nach der Konzentration der paramagnetischen Substanz zuwenden. Eine absolute Messung der

Intensität der ESR-Absorption und damit der Konzentration der paramagnetischen Substanzen ist im Prinzip möglich, aber ziemlich kompliziert und mühsam. In der Praxis werden quantitative Messungen im allgemeinen durch Vergleich mit einer Standardprobe durchgeführt, bei der die Anzahl der ungepaarten Elektronen bekannt ist. Die Fläche unter der Absorptionslinie ist ein Maß für die Anzahl der ungepaarten Elektronen. Danach scheint es relativ leicht, durch eine Vergleichsmessung die Konzentration an paramagnetischen Verbindungen zu bestimmen. Die Messungen müssen jedoch unter identischen Bedingungen gemacht werden, und das erfordert erhebliche Vorsichtsmaßnahmen. Der Vergleichsstandard sollte nicht nur eine ähnliche Linienbreite und Intensität der ESR besitzen, sondern auch möglichst die gleichen dielektrischen Verluste, da dieselben den Q -Wert und damit die Empfindlichkeit wesentlich beeinflussen. Weiterhin müssen beide Proben im gleichen Hochfrequenzfeld H_1 sein, und man muß sicher sein, daß in beiden Fällen keine Sättigung auftritt. Aus diesen und anderen Gründen ist eine experimentelle Fehlergrenze von $\pm 10\%$ bei der Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronenspins in einer unbekanntem Meßprobe mit Hilfe der ESR guter Durchschnitt. Relative Messungen jedoch, z. B. an derselben Meßprobe vor und nach Bestrahlung, können mit größerer Genauigkeit gemacht werden.

IV. Hyperfeinstruktur

Das ESR-Spektrum wird durch die folgenden vier Parameter bestimmt:

1. Der g -Faktor.
2. Die Linienbreite.
3. Feinstruktur.
4. Hyperfeinstruktur.

1. Die wichtigste Größe in jeder Spektroskopie ist die Frequenz. Da dieselbe bei der ESR keinen absoluten Wert hat, sondern proportional zum äußeren Magnetfeld ist, tritt an die Stelle der Frequenzmessung die Messung des Proportionalitätsfaktors, des g -Faktors. Im Prinzip könnte eine Substanz durch ihren g -Faktor identifiziert werden, doch ist das z. B. bei Radikalen in der Praxis sehr schwierig, da der g -Faktor aller bekannter Radikale g_{RAD} nur sehr wenig über demjenigen des freien Elektrons $g_e = 2,0023$ liegt: $2,0023 < g_{\text{RAD}} < 2,01$. Im allgemeinen kann der g -Faktor jedoch Werte von 1 bis 6 haben. Vielfach beobachtet man auch einen anisotropen g -Faktor, d. h. der gemessene g -Faktor hängt bei Kristallen von der Orientierung des Kristalls relativ zum äußeren Feld H_0 ab. Ein Beispiel dafür werden wir später betrachten.

2. Es leuchtet ein, daß eine möglichst geringe Linienbreite erwünscht ist sowohl aus Gründen der Nachweispempfindlichkeit als auch wegen der Auflösung der Hyperfeinstruktur. Eine Theorie der Linienbreite, die in engem Zusammenhang mit der Theorie der paramagnetischen

Relaxation steht, kann im Rahmen dieser Betrachtung nicht gegeben werden. Es soll jedoch an einigen Beispielen gezeigt werden, wodurch die Linienbreite beeinflusst werden kann.

3. Eine Feinstruktur der ESR tritt nur bei Molekülen mit mehr als einem ungepaarten Elektron auf. Sie wird durch die elektrischen Kristallfelder hervorgerufen; ihre Analyse läßt wichtige Rückschlüsse auf die Symmetrie dieser Kristallfelder zu. Da wir uns hier auf Moleküle mit einem ungepaarten Elektron beschränken wollen, weil diese für die Chemie am wichtigsten sind, soll auf die Feinstruktur nicht näher eingegangen werden.

4. Die Hyperfeinstruktur ist von besonderer Bedeutung für die chemischen Anwendungen der ESR, weil mit ihrer Hilfe die Beantwortung der dritten Frage (Welche paramagnetischen Substanzen sind in der Meßprobe enthalten?) möglich ist. Die HFS beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der Kerne desselben Moleküls. Ein gut aufgelöstes HFS-Spektrum steht in sehr enger Beziehung zu der Struktur des betreffenden Moleküls und ist daher gut geeignet, um es zu identifizieren.

Bei der HFS-Wechselwirkung können wir einen isotropen und einen anisotropen Anteil unterscheiden.

Der isotrope Anteil ist für die meisten chemischen Anwendungen am wichtigsten. Der Abstand zwischen den einzelnen HFS-Linien ist bei der isotropen HFS dem magnetischen Moment μ des betreffenden Kernes dividiert durch sein Spin und außerdem der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an diesem Kern proportional. (Genauer gesagt ist sie dem Quadrat der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons ψ^2 gemittelt über $1/R^3$ proportional, wo R der Radius des Kernes ist.) Die Kopplung eines Elektrons mit einem Kern von Spin I verursacht $2I + 1$ HFS-Komponenten. Wenn der Spin I und das magnetische Moment μ_I des Kernes bekannt sind, wie es in der Regel der Fall ist, liefert die Untersuchung der HFS Information über die Ausdehnung der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons im Molekül oder, in der Sprache der Methode der Valenzbindungen, Information über das statistische Gewicht der einzelnen mesomeren Resonanzstrukturen.

Der anisotrope Anteil der HFS beruht auf der direkten magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der benachbarten Kerne. Der Einfluß eines magnetischen Dipols μ auf einen anderen besteht in einem zusätzlichen Magnetfeld, das dem magnetischen Gleichfeld \vec{H}_0 überlagert ist. Die z -Komponente H_{lok} dieses Zusatzfeldes parallel zu \vec{H}_0 beträgt klassisch:

$$H_{lok} = \pm \frac{\mu(3 \cos^2 \Theta - 1)}{r^3}, \quad (4)$$

wobei \vec{r} den Abstand zwischen beiden Teilchen und Θ den Winkel zwischen \vec{r} und \vec{H}_0 bezeichnet. Wenn beide

Teilchen identisch sind, ergibt eine quantenmechanische Rechnung einen zusätzlichen Faktor $3/2$.

Dieses lokale Zusatzfeld verursacht in Einkristallen den anisotropen Anteil der HFS, der sich dem isotropen überlagert, anisotrop deshalb, weil seine Größe vom Winkel θ , also von der Orientierung der Molekülachse relativ zum äußeren Feld, abhängt.

Im allgemeinen, in flüssigen und festen Lösungen und in polykristallinem Material sind die Moleküle auf alle möglichen Orientierungen statistisch verteilt, und die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht nur eine Verbreiterung der Absorptionslinie. Zu dieser Verbreiterung der Absorptionslinie trägt jedoch im allgemeinen Fall die magnetische Dipolkopplung zwischen den Elektronenspins und den in der Nähe befindlichen Kernspins und diejenige zwischen den benachbarten Elektronenspins der ungepaarten Elektronen untereinander bei. Da das magnetische Moment des Elektrons etwa einen Faktor 10^3 größer ist als die Kernmomente, führt diese Wechselwirkung zwischen den Elektronen benachbarter paramagnetischer Moleküle in einer magnetisch konzentrierten Probe zu einem Ausschmieren der HFS infolge zu großer Linienbreite. Aus diesem Grunde müssen für HFS-Untersuchungen magnetisch verdünnte Meßproben verwendet werden. Bei genügender Verdünnung wird der mittlere Abstand zwischen den Elektronenspins so weit vergrößert, daß (wegen des Faktors r^3 in Gl. 4) die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigt werden kann; dann wird die Linienbreite nur durch die Kopplung mit den benachbarten Atomkernen bestimmt.

In Flüssigkeiten und Gasen sind die Winkel θ und die Abstände r nicht nur statistisch verteilt, sondern sie ändern für jedes Molekül infolge der Wärmebewegung auch dauernd sehr schnell ihren Wert. Infolgedessen wirkt auf das einzelne Elektron nur ein Durchschnittswert des Lokalfeldes; die Verbreiterung durch die unterschiedlichen Lokalfelder wird herausgemittelt und so die Linienbreite verringert.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß zur Untersuchung der isotropen HFS flüssige Lösungen von einer Konzentration $c < 10^{-3}$ mol/l geeignet sind.

Wir haben bisher gesehen, daß die direkte magnetische Dipol-Dipol-Kopplung in magnetisch konzentrierten Substanzen wegen der Größe des magnetischen Moments der Elektronen zu sehr großen Linienbreiten von einigen hundert Gauß führt, wodurch jede eventuell vorhandene HFS verwischt würde. Trotzdem beobachtet man besonders bei freien Radikalen in hochkonzentrierten Lösungen und in polykristallinem Zustand Linienbreiten von nur einem oder einigen wenigen Gauß. Die Ursache dafür ist die Austauschwechselwirkung. Wenn sich die Eigenfunktionen der ungepaarten Elektronen benachbarter Moleküle überlappen, werden die Elektronen ausgetauscht, und zwar findet dieser Austausch bei genügender Überlappung sehr schnell statt, in einer Zeit,

die klein gegen die reziproke Larmor-Frequenz ist. Dieser schnelle Austausch führt unter bestimmten Bedingungen nach einer Theorie von VAN VLECK zu einer Austauschverschärfung. Trotz der dabei auftretenden scharfen Resonanzlinien kann man jedoch beim Vorliegen von Austauschwechselwirkung keine HFS beobachten. Das liegt daran, daß sich die ungepaarten Elektronen nur so kurze Zeit in einem bestimmten Molekül aufhalten, daß sie keine Zeit haben, die Kopplung mit den Kernen in dem betreffenden Molekül zu «fühlen». Durch den schnellen Platzwechsel wird diese Kopplung herausgemittelt, die Elektronen «sehen» nur ein mittleres Feld, und dementsprechend erscheint nur eine Resonanzlinie.

Das Auftreten von Austauschwechselwirkung ist die zweite wichtige Ursache neben der Verbreiterung der Resonanzlinien infolge direkter magnetischer Dipol-Dipol-Kopplung, daß HFS-Untersuchungen nur in magnetischer Verdünnung durchgeführt werden können.

Am häufigsten wird die beobachtete HFS durch die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und Wasserstoffatom ($I = 1/2$) hervorgerufen. Andere Kerne können jedoch auch ein HFS verursachen, z. B. ^{14}N ($I = 1$), ^{19}F ($I = 1/2$) und andere. Einige der für die organische Chemie wichtigsten Atomkerne, z. B. ^{12}C und ^{16}O , besitzen jedoch keinen Spin ($I = 0$ und $\mu_1 = 0$) und verursachen infolgedessen auch kein HFS.

V. Anwendungsbeispiele

A. Anisotropie des g -Faktors. Metallkomplexe von großen, ebenen Molekülen wie Porphyrin und Phthalocyanin zeigen eine besonders starke Anisotropie des g -Faktors. Steht das äußere Magnetfeld senkrecht auf der Molekülebene, so beträgt der g -Faktor etwa 2. Dagegen erhält man einen g -Faktor von etwa 6, wenn das H_0 -Feld parallel zur Molekülebene liegt, wobei die Orientierung innerhalb der Ebene meist keine Rolle spielt.

Untersuchungen jeder Art von Anisotropie müssen natürlich an Einkristallen durchgeführt werden. Als Beispiel zeigt Abb. 3 die Abhängigkeit des g -Faktors vom

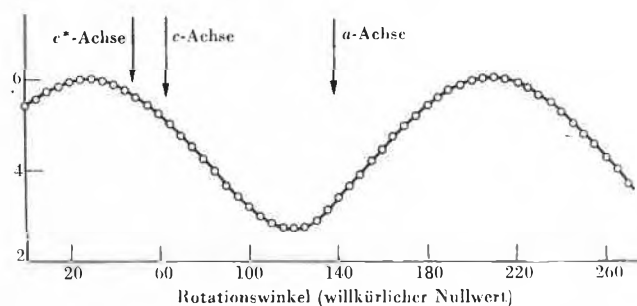


Abb. 3. g -Faktor eines Myoglobin-Einkristalls als Funktion des Drehwinkels bei Drehung in der ac -Ebene

Drehwinkel in der ac -Ebene für einen Myoglobin-Einkristall nach INGRAM¹ und Mitarbeitern. Myoglobin be-

¹ J. E. BENNETT, J. F. GIBSON und D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc. A* 240 (1957) 67.

sitzt ein Eisenatom und eine Häm-Gruppe pro Molekül; in der Einheitszelle befinden sich zwei Moleküle. Die Messung wird so durchgeführt, daß der Winkel zwischen Kristall und äußerem Magnetfeld von 5 zu 5° gedreht wird und bei festgehaltener Resonanzfrequenz jedesmal die Feldstärke von H_0 bestimmt wird, bei der Resonanz auftritt. In diesem speziellen Fall erhält man nur eine Kurve, weil der Winkel zwischen den beiden Molekülen in der Einheitszelle und der ac -Ebene gleich ist. Wird dagegen in der ab -Ebene gedreht, so ergeben sich zwei Kurven, je eine für jedes der beiden Moleküle, Abb. 4.

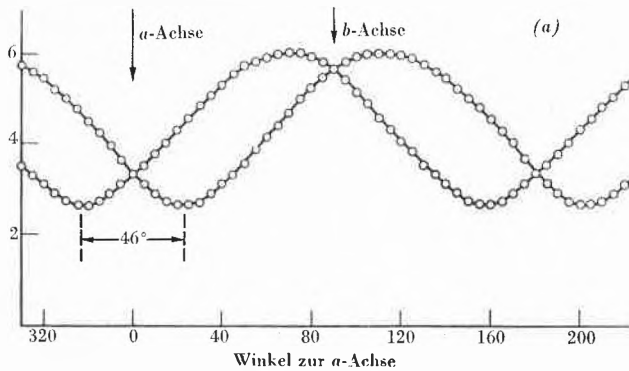


Abb. 4. g -Faktor eines Myoglobin-Einkristalls als Funktion des Drehwinkels bei Drehung in der ab -Ebene

Aus dieser Anisotropie des g -Faktors ließ sich die Orientierung der Ebene der Häm-Komponente relativ zu den Kristallachsen bestimmen. Entsprechende Messungen wurden auch am Hämoglobin durchgeführt; dabei ergab sich, daß die vier Häm-Gruppen nicht parallel zueinander angeordnet sind, wie früher angenommen wurde.

B. Stickstoffradikale. Zum erstenmal wurde eine HFS am Peroxylaminodisulfonat-Radikal-Ion $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{\cdot\cdot}$ beobachtet². Hier sind die Verhältnisse besonders einfach, da dieses Radikal nur einen Kern (^{14}N , $I=1$) mit einem magnetischen Moment enthält. Die beiden Energieniveaus in Abb. 1, die den elektronischen Quantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ entsprechen, werden weiter aufgespalten in je $2I+1 = 3$ HFS-Niveaus, entsprechend den kernmagnetischen Quantenzahlen $m_I = +1, 0$ und -1 , Abb. 5. Die erlaubten Übergänge erhält man mit Hilfe der Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$. Das ESR-Spektrum zeigt drei äquidistante HFS-Linien gleicher Intensität mit einem Abstand von etwa 10 Gauß.

Als nächstes wollen wir 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl betrachten, das von verschiedenen Autoren sehr gründlich untersucht wurde. Sein g -Faktor wurde zu $2,0036$ bestimmt und wird häufig als Vergleichsstandard zur Messung von g -Faktoren benutzt. Das Elektronen-Resonanz-Spektrum in verdünnter Lösung besteht aus fünf äquidistanten Linien mit einem Intensitätsverhältnis

² G. E. PAKE, J. TOWNSEND und S. I. WEISSMAN, *Physic. Rev.* 85 (1952) 682.

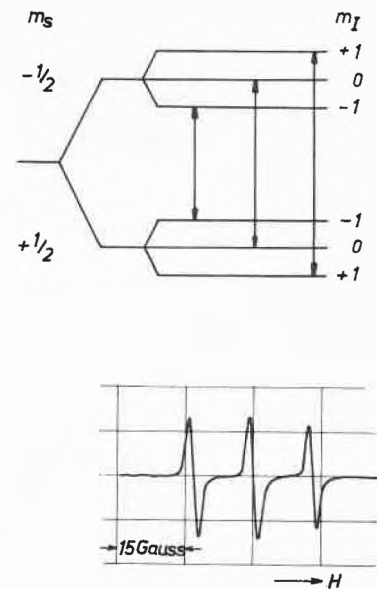


Abb. 5. Termschema und HFS-Linien bei Kopplung mit einem Kern mit dem Spin $I = 1$ (^{14}N in $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{\cdot\cdot}$)

nis von $1:2:3:2:1$. Die Entstehung dieser fünf Linien ist in Abb. 6 dargestellt. Aus dem beobachteten Spektrum kann man schließen, daß die beiden Stickstoff-

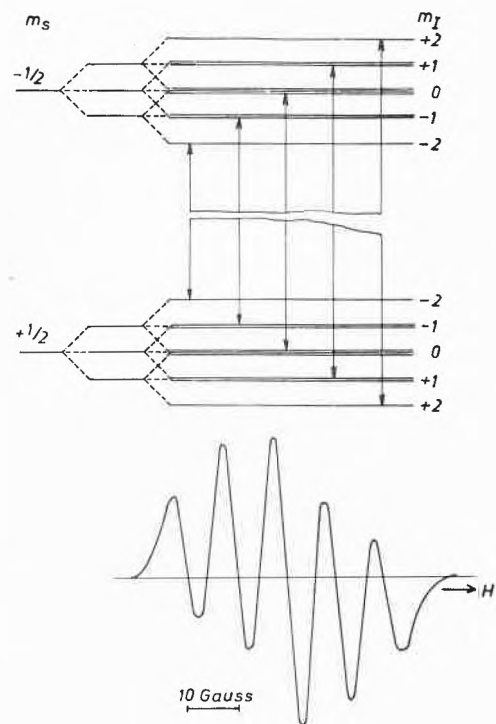


Abb. 6. Termschema und HFS-Linien bei Kopplung mit zwei äquivalenten Kernen mit dem Spin $I = 1$ (1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)

atome äquivalent sind, d. h. daß die Wechselwirkungskonstante zwischen ihnen und dem ungepaarten Elektron gleich ist. Im allgemeinen würde man von der Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und zwei

Stickstoffatomen neun HFS-Linien erwarten, und diese sind in der Tat beobachtet worden bei einem ähnlichen Radikal, in dem eine der *ortho*-Nitro-Gruppen durch eine SO_3 -Gruppe ersetzt wurde³. Die erlaubten Übergänge ergeben sich wieder mit Hilfe derselben Auswahlregeln wie im vorigen Beispiel. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich aus Abb. 6, wenn man bedenkt, daß die Intensität der Übergänge proportional ist zum statistischen Gewicht der Energierterme, zwischen denen sie stattfinden. Der mittlere Term hat z. B. das dreifache statistische Gewicht wie die beiden äußeren Terme.

C. Abb. 7a zeigt das ESR-Spektrum von Parasemichinon⁴. In diesem Molekül sind die 4 Protonen aus Symmetriegründen äquivalent, der resultierende maximale Spin $I_{\text{max}} = 4 \times \frac{1}{2} = 2$. Dementsprechend erhält man eine Aufspaltung der beiden Elektronenterme in je fünf HFS-Terme und mit Hilfe der Auswahlregeln fünf mögliche Übergänge. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich wieder aus dem statistischen Gewicht der einzelnen Terme zu 1:4:6:4:1. Es ist im Falle von äquivalenten Atomkernen mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$ besonders einfach zu berechnen, da es hier den Binomialkoeffizienten folgt.

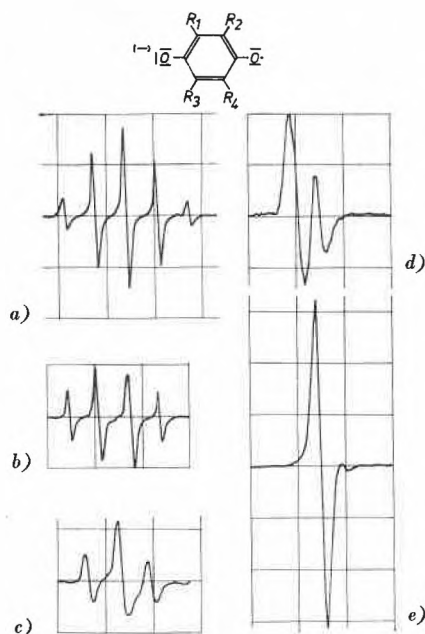


Abb. 7. ESR-Spektrum von *p*-Semichinon (a) sowie von Monochloro- (b), 2,3-Dichloro- (c), Trichloro- (d) und Tetrachloro-*p*-semichinon (e)

In Abb. 7 sind die Elektronenresonanzspektren desselben Parasemichinons dargestellt, bei dem die Wasserstoffatome schrittweise durch Chlor ersetzt worden sind. Das Chlor besitzt zwar auch ein magnetisches Kernmoment, dessen wirksamer Wert μ_1/I ist jedoch um eine Zehnerpotenz kleiner als derjenige des Protons und führt deshalb nicht zu einer Aufspaltung. Infolgedessen nimmt die Anzahl der HFS-Komponenten mit der Zu-

nahme der Chloratome ab, bis beim Trichlorparasemichinon nur noch zwei Linien auf Grund der Kopplung mit dem Spin $\frac{1}{2}$ des einzigen Protons und beim Tetrachlorparasemichinon schließlich nur noch eine einfache Resonanzlinie übrigbleibt.

D. Auflösbarkeit der HFS. Wie in jeder Spektroskopie, so strebt man auch in der ESR nach möglichst guter Auflösung der HFS, weil ein Spektrum um so mehr Informationen liefert, je besser die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Es kommt jedoch häufig vor, daß die HFS in einem ESR-Spektrum nur ungenügend oder überhaupt nicht aufgelöst wird. Als Beispiel dafür wollen wir das 1,3-Bisdiphenyl-2-phenylallyl (BPA) betrachten. Dies ist das einzige bekannte freie Radikal, das nur aus Kohlen- und Wasserstoff besteht und unempfindlich gegen Sauerstoff ist. Eine Veröffentlichung von KOELSCH über dieses Radikal wurde vor über 25 Jahren vom *J. Amer. Chem. Soc.* zurückgewiesen, da der Referent der Ansicht war, ein reines Kohlenstoffradikal könne nicht sauerstoffunempfindlich sein. So wurde die Substanz 23 Jahre lang aufbewahrt, bis die Methode der ESR entdeckt wurde und WERTZ zeigen konnte, daß es sich wirklich um ein freies Radikal handelte.

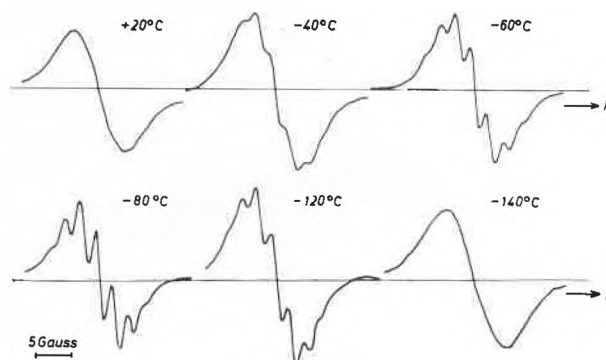


Abb. 8. ESR-Spektrum von 1,3-Bisdiphenyl-2-phenylallyl (BPA) in Äthanol bei sechs verschiedenen Temperaturen, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l

In Abb. 8 ist das ESR-Spektrum von BPA in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen dargestellt⁵. Bei -40°C beginnt sich eine HFS bemerkbar zu machen, die bei -80° ihre maximale Auflösung erreicht, bei -120° wiederum abnimmt und bei -140° völlig verschwunden ist.

Abb. 9 zeigt das ESR-Spektrum desselben Radikals in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l. Während bei einer im Kontakt mit Luft hergestellten Lösung nur eine breite Absorptionsbande beobachtet wird (Abb. 9a), zeigt sich bei Ausschluß des Luftsauerstoffs eine Auflösung in neun HFS-Komponenten (Abb. 9b). Das Lösungsmittel selbst ist dabei unwichtig; denselben Effekt kann man auch in Benzol, Hexan, Cyclohexan, Alkohol, Schwefelkohlenstoff usw. beobachten.

³ H. S. JARRETT, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 761.

⁴ J. E. WERTZ und J. L. VIVO, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 2441.

⁵ K. H. HAUSSER, *Z. Naturforsch.* 14a (1959) 425.

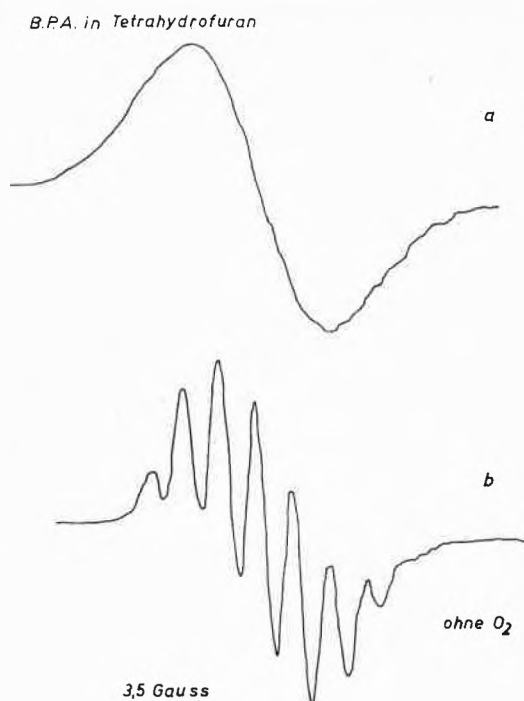


Abb. 9. ESR-Spektrum von 1,3-Bisdiphenyl-2-phenyl-allyl (BPA) in Tetrahydrofuran, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l. Lösung in Kontakt mit Luftsauerstoff (a), unter Sauerstoffausschluß (b)

Die HFS von BPA besteht aus neun äquidistanten Linien im Abstand von etwa 2 Gauss, deren Intensitätsverhältnis mit dem für die Wechselwirkung mit acht äquivalenten Protonen erwarteten übereinstimmt (1:8:28:56:70:56:28:8:1). Das bedeutet, daß die Wechselwirkung mit den fünf Protonen des Phenylringes nicht zur HFS beiträgt. Eine sehr kleine Wechselwirkung der π -Elektronen des Phenylringes mit dem übrigen π -Elektronen-System ist auch theoretisch zu erwarten, da dieser Ring aus sterischen Gründen senkrecht zum Rest des Moleküls orientiert sein muß. Acht von den sechzehn übrigen Protonen haben nach dem experimentellen Befund einen sehr viel größeren Kopplungsparameter mit dem ungepaarten Elektron als die anderen acht; die durch letztere hervorgerufene HFS-Aufspaltung ist so klein, daß sie nicht aufgelöst werden konnte*. Eine experimentelle Entscheidung darüber, welche die acht Protonen mit dem größeren Kopplungsparameter sind, wäre nur durch Messung an BPA-Radikalen möglich, bei denen verschiedene Protonen durch Deuterium ersetzt sind.

Die in Abb. 9 dargestellte Verbreiterung der Absorptionslinien durch den gelösten Luftsauerstoff läßt sich im Prinzip relativ leicht erklären. Molekularer Sauerstoff ist paramagnetisch; die Konzentration des gelösten Sauerstoffs liegt bei den genannten organischen Lösungsmitteln in der Größenordnung von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Zu dieser Konzentration addiert sich noch diejenige der ge-

* Inzwischen ist eine wesentlich bessere Auflösung des Spektrums in eine große Anzahl von Komponenten gelungen.

lösten Radikale; auch wenn man die letztere beliebig klein macht, so bleibt doch die Gesamtkonzentration der paramagnetischen Substanzen stets so groß, daß die magnetische Dipolkopplung zwischen den Elektronenspins zu einer starken Verbreiterung der einzelnen HFS-Linien führt und die Struktur nicht mehr aufgelöst werden kann.

Der gelöste Sauerstoff trägt auch zur Spin-Gitter Relaxation bei, durch die die Energie des Spinsystems auf die Umgebung übertragen wird. Der Wirkungsgrad dieses Übertragungsmechanismus wird durch Entfernung des Sauerstoffs stark herabgesetzt, so daß man zur Vermeidung von Sättigungserscheinungen mit geringerer Intensität des H_1 -Feldes arbeiten muß.

Die in Abb. 8 gezeigte Abhängigkeit der Auflösung der HFS von der Temperatur hat weniger einfache Ursachen. Die Verbreiterung der Absorptionslinie bei ganz tiefen Temperaturen beruht darauf, daß die Viskosität der Lösung stark zunimmt und die Wärmebewegung nicht mehr ausreicht, um die direkte magnetische Dipol-Dipol-Kopplung herauszumitteln. Bei mittleren Temperaturen bis hinauf zur Zimmertemperatur überlagert sich den Beiträgen des gelösten Sauerstoffs und der Radikale selbst zu den Relaxationsmechanismen noch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Sauerstoffs. Die Verhältnisse sind dabei komplizierter und noch nicht völlig geklärt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll, vgl. ⁶.

Ein anderes Beispiel für ein gut aufgelöstes Viellinien-HFS-Spektrum ist das positive Radikal-Ion Wursters Blau Perchlorat. In wäßriger Lösung beobachtet man dreizehn Triplets⁷ (Abb. 10 a). Die Aufspaltung in dreizehn Liniengruppen wird durch die zwölf äquivalenten Methylprotonen hervorgerufen, aber es blieb offen, ob die weitere Aufspaltung jeder Gruppe durch die vier äquivalenten Ringprotonen oder durch die beiden eben-

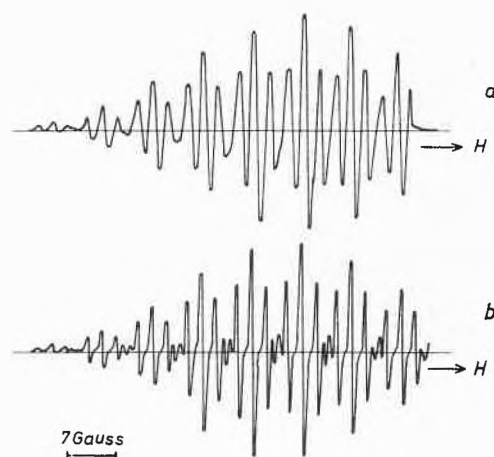


Abb. 10. ESR-Spektrum von Wursters Blau Perchlorat in Wasser bei $+20^\circ\text{C}$ und in Methanol bei -50°C , Konzentration etwa $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l

⁶ K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. 15a (1960) in Vorbereitung.

⁷ S. I. WEISSMAN, J. Chem. Physics 22 (1954) 1135.

falls äquivalenten Stickstoffatome verursacht wird. In beiden Fällen würde man theoretisch ein Quintett erwarten mit einem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1, wenn es auf den Protonen beruht, und 1:2:3:2:1, wenn es durch die Kopplung mit den beiden Stickstoffatomen entsteht. Durch die Verwendung von Methanol bei -50° , Abbildung 10b, war es möglich, die erwarteten Quintetts aufzulösen⁵. Das gemessene Intensitätsverhältnis entschied zugunsten der Protonen. Dieses Resultat konnte jetzt auch von TUTTLE⁸ mit Hilfe der Substitution der Protonen durch Deuterium bestätigt werden.

Die geschilderten Methoden zur Erzielung optimaler Auflösungen der HFS sind nicht auf Radikale beschränkt. Abb. 11 zeigt das ESR-Spektrum von Dibenzolchromiumjodid in Alkohol bei Zimmertemperatur (11 a) und bei -80° (11 b). Die Auflösung der HFS dieses Metall-

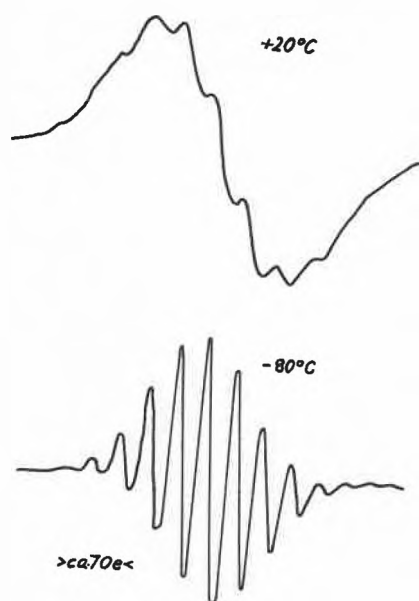


Abb. 11. ESR-Spektrum von Dibenzolchromiumjodid in Äthanol bei $+20^\circ\text{C}$ und bei -80°C

komplexes läßt sich in derselben Weise verbessern wie bei den freien Radikalen. Die beobachteten dreizehn äquidistanten Linien rühren offenbar von der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den zwölf Protonen der beiden Benzolringe her. Damit steht auch ihr Intensitätsverhältnis in Übereinstimmung.

E. Temperaturabhängiger Elektronenübergang zwischen Stickstoffradikalen. In Abb. 12 ist das Elektronen-

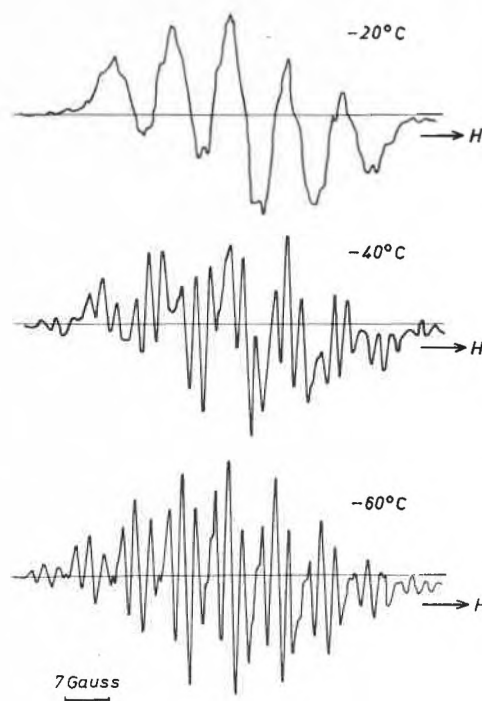


Abb. 12. ESR-Spektrum von N,N' -Tetra-methyl- p -phenylen-diamin (0,005 mol/l) und N -Diphenyl- N' -picryl-hydrazyl (0,001 mol/l) in Toluol bei verschiedenen Temperaturen

Resonanz-Spektrum einer Mischung von N -Diphenyl- N' -picryl-hydrazyl (DPPH) und Tetramethyl- p -phenylen-diamin in Toluol bei verschiedenen Temperaturen dargestellt⁹. Bei -20°C beobachtet man im wesentlichen das bekannte Fünf-Linien-Spektrum des DPPH (Abb. 6) während bei -60° das Spektrum von Wursters Blau, des Kations von Tetramethyl- p -phenylen-diamin, erscheint (Abb. 10). Bei dazwischenliegenden Temperaturen findet man eine Überlagerung der beiden Spektren. Der Vorgang ist reversibel.

Das experimentelle Ergebnis beruht auf einem echten temperaturabhängigen Gleichgewicht, einem reversiblen Elektronenübergang zwischen einem diamagnetischen Donator D und einem paramagnetischen Akzeptorradi- kal $A\cdot$:



Infolge ihres nur halb gefüllten äußersten Orbitals besitzen Radikale im allgemeinen ein verhältnismäßig niedriges Ionisationspotential und eine große Elektronenaffinität und sind daher als Elektronakzeptoren und -donatoren geeignet.

⁸ T. R. TUTTLE, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 351.

⁹ K. H. HAUSSER, *Naturwiss.* 46 (1959) 597.