

Nullfeld-Elektronenspinresonanz im Frequenzbereich von 10 MHz bis 200 MHz

M. BIRKLE, A. GEIGER und G. SCHOFFA

Abteilung für Biophysik am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 24 a, 1093—1103 [1969]; eingegangen am 14. März 1969)

Im Frequenzbereich von 10 MHz bis 200 MHz werden mit der Methode der Hfs-Nullfeldresonanz Hyperfeinstrukturaufspaltungen untersucht. Es handelt sich dabei um Elektronenspinresonanz im Feld eines oder mehrerer Kernspins ohne äußeres Magnetfeld. Die Aufspaltung der Elektronenniveaus auf Grund von Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung führt für Radikale, die durch Bestrahlung organischer Substanzen entstehen, meist zu Spektren mit Übergangsfrequenzen bis zu ca. 200 MHz. Es wird kurz der Aufbau und die Wirkungsweise des Nullfeldspektrometers beschrieben. Die Anwendungsmöglichkeiten der Hfs-Nullfeldresonanz werden an Hand der Bestimmung der Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten an bestrahlten organischen Radikalen erläutert, wobei gezeigt wird, daß die Hfs-Nullfeldresonanzspektren zur Klärung der Veränderungen der Substanzen durch Bestrahlung wesentlich beitragen.

Die Hfs-Nullfeldresonanz (Hyperfeinstruktur-Nullfeldresonanz) ist ein spezielles Meßverfahren im Rahmen der bekannten Elektronenspinresonanz. Man verzichtet dabei auf ein äußeres Magnetfeld und kann folglich nur Substanzen untersuchen, bei denen die spinentarteten Elektronenniveaus durch irgendeine Wechselwirkung mit der Umgebung aufgespalten werden. Im Fall der Hfs-Nullfeldresonanz geht diese Aufspaltung auf eine Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung zurück. In den hier untersuchten Fällen kann man eine zusätzliche Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigen, so daß es sich bei den beobachteten Resonanzlinien um Übergänge zwischen den Eigenwerten des folgenden Hamilton-Operators handelt:

$$\mathcal{H} = \sum_j S T_j I_j.$$

S und I_j sind hier Elektronenspin- bzw. Kernspinoperatoren, T_j ist der Kopplungstensor.

Vorgeschlagen wurde die Hfs-Nullfeldresonanz 1959 von McCONNELL, THOMPSON und FESSENDEN¹. In den folgenden Arbeiten über Hfs-Nullfeldresonanz²⁻⁵ gelang es dann, von etlichen Substanzen vollständige Nullfeldspektren zu erhalten und diese mit Hilfe von elektronischen Rechenmaschinen zum Teil auch auszuwerten.

Der Frequenzbereich, in dem man Hfs-Nullfeldübergänge beobachten kann, hängt von der Wechsel-

wirkung des ungepaarten Elektrons mit den umgebenden Kernen mit einem von Null verschiedenen Spin ab. Diese Wechselwirkung wird durch den sogenannten Kopplungstensor beschrieben.

Wir haben in früheren Arbeiten⁵ die Hfs-Kopplungen an Radikalen der Form $R_1 - \dot{C}H - R_2$ untersucht, und zwar im Frequenzbereich von 10 MHz bis 80 MHz. Dabei hat es sich gezeigt, daß je nach Größe der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons an der CH-Gruppe mit den Restgruppen R_1 und R_2 auch Linien auftreten können, die bei Frequenzen bis zu 200 MHz und in seltenen Fällen auch darüber liegen. In der hier vorliegenden Arbeit haben wir den Frequenzbereich unserer Hfs-Nullfeldresonanzapparatur erweitert, so daß uns nun die Aufnahme von Spektren von 10 MHz bis 200 MHz möglich wurde.

Der Hauptvorteil, den diese Erweiterung des Frequenzintervalls brachte, lag weniger in einer größeren Genauigkeit bei der Bestimmung der numerischen Werte der Kopplungstensoren. Die Schwierigkeiten, die dabei auftreten, haben wir bereits früher⁵ erwähnt. Der Vorteil des größeren Frequenzintervalls liegt vielmehr darin, daß man den Radikaltyp mit den in Frage kommenden Wechselwirkungen mit größerer Sicherheit bestimmen kann, denn bei vielen der bestrahlten und mit der üblichen ESR untersuchten Substanzen bereitet die Bestimmung des Ra-

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dozent Dr. G. SCHOFFA, Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe, Abteilung für Biophysik, D-7500 Karlsruhe 1, Engesserstr. 7.

¹ H. M. McCONNELL, D. D. THOMPSON u. R. W. FESSENDEN, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 45, 1600 [1959].

² T. COLE, T. KUSHIDA u. H. C. HELLER, J. Chem. Phys. 38, 2915 [1963].

³ R. S. MANGIARACINA, Radiation Res. 26, 343 [1965].

⁴ M. BIRKLE u. G. SCHOFFA, J. Chem. Phys. 49, 3191 [1968].

⁵ M. BIRKLE u. G. SCHOFFA, Z. Naturforsch. 23 a, 918 [1968].

dikalyps, d. h. des Strahlungsschadens, die größten Schwierigkeiten.

Was die Vorteile bzw. Nachteile der Hfs-Nullfeldresonanz gegenüber der üblichen Elektronenspinresonanz bei hohen äußeren Feldern anbelangt, so sei hier auf die bereits erwähnten Arbeiten^{2, 5} verwiesen. Ein wesentlicher Punkt soll jedoch hier wiederholt werden:

Der zur Beschreibung benutzte Hamilton-Operator enthält keine bevorzugte Quantisierungsrichtung. Die Hauptwerte der fast immer anisotropen Kopplungstensoren können deshalb prinzipiell aus einem einzigen Spektrum der polykristallinen bzw. amorphen Substanz bestimmt werden. Bei der Bestimmung von Strahlungsschäden und Hyperfeinwechselwirkungen entfällt also das oft mühsame Züchten von Einkristallen. Aus diesem Grunde scheint uns die Nullfeldresonanz vor allem bei Untersuchung von biologischen Substanzen und Makromolekülen von Vorteil zu sein. Bei Stoffen, bei denen sich mehrere Moleküle in der kristallinen Elementarzelle befinden, kann es bei der Hochfeld-ESR zu Überlagerungen von Linien kommen, die von verschiedenen orientierten Radikalen stammen. Durch das Fehlen einer äußeren Quantisierungsrichtung in der Nullfeld-Hamilton-Funktion wird die Nullfeldresonanz auch in diesem Fall zum bevorzugten Meßverfahren.

Ein Nachteil der HFS-Nullfeldresonanz ist, daß die im Resonanzfall absorbierte Leistung dem Quadrat der Nachweisfrequenz proportional ist⁶⁻⁸. Die Empfindlichkeit eines guten Hochfeld-ESR-Spektrometers mit Nachweisfrequenzen im GHz-Bereich konnte bis jetzt in der HFS-Nullfeldresonanz trotz größerer Probenvolumina bei weitem nicht erreicht werden.

A. Apparatur

Ein HFS-Nullfeldspektrometer besteht aus drei Teilen:

- a) Hochfrequenzteil,
- b) Modulationseinheit,
- c) Niederfrequenzverstärker mit phasenempfindlichem Gleichrichter und Schreiber bzw. Oszillograph.

⁶ M. BIRKLE, Diplomarbeit, Karlsruhe 1966, unveröffentlicht.

⁷ G. LAUKIN, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1958, Bd. 38, S. 120.

⁸ A. LÖSCHE, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

Am wenigsten Schwierigkeiten bereitet dabei der Teil c). Man kann die dazu nötigen Einheiten entweder fertig kaufen oder von bewährten Schaltungen ausgehen. Dagegen treten bei der Ausführung von Teil a) und b) einige Probleme auf.

Bei der Ausführung des Hochfrequenzteils kann man von Schaltungen ausgehen, die sich in der Kernresonanz bewährt haben^{7, 8}. Es hat sich dabei gezeigt, daß man bei Spektrometern, die über weite Frequenzbereiche hinweg möglichst gleiche Empfindlichkeit besitzen sollen, zweckmäßigerweise von Autodyndektoren^{9, 10} ausgeht. Es handelt sich hierbei um empfindliche Oszillatoren, bei denen die die Probe enthaltende Induktivität Teil des frequenzbestimmenden Schwingkreises ist. Wenn man nun die Kapazität dieses Schwingkreises variiert, hat man damit einen durchstimmbaren Hochfrequenzdetektor, der sich durch Einfachheit und gute Empfindlichkeit auszeichnet. Gemessen wird dabei die durch die Spinresonanzabsorption bedingte Leitwertänderung des Schwingkreises. Der Leitwert eines Resonanzkreises setzt sich nun im Falle der Absorption durch die Probe folgendermaßen zusammen^{7, 8, 11}:

$$\mathcal{G} = (1 + 4 \pi \varrho \xi \chi'')/R.$$

Daraus ergibt sich dann für die Leitwertänderung beim Resonanzdurchgang:

$$\Delta G = 4 \pi \varrho \xi \chi''/R$$

mit $1/R$ = Verlustleitwert des Kreises, χ'' = Imaginärteil der Suszeptibilität, ξ = Füllfaktor, ϱ = Kreisgüte.

Weiterhin gilt ja für die Leistung, die eine paramagnetische Probe im Resonanzfall absorbiert,

$$P \sim \omega^2,$$

ω ist die Kreisfrequenz des HF-Feldes.

Die Stärke eines Absorptionssignals bzw. seine Nachweisbarkeit hängt also neben den spezifischen, von der Substanz her gegebenen Größen auch von rein apparativen Gegebenheiten, wie Resonanzfrequenz, Größe des Probenvolumens, Füllfaktor und Kreisgüte ab.

Gegenüber der üblichen Hochfeldelektronenspinresonanz ergibt sich durch die niedrigeren Nullfeld-

⁹ G. B. BENEDECK u. T. KUSHIDA, Phys. Rev. **118**, 46 [1960].

¹⁰ G. M. VOLKOFF, H. E. PETCH u. D. W. L. SMELLIE, Can. J. Phys. **3**, 270 [1952].

¹¹ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforsch. **13 a**, 194 [1958].

resonanzfrequenzen, wie schon erwähnt⁵, ein erheblicher Empfindlichkeitsverlust. Man ist daher gezwungen, möglichst günstige Werte für Füllfaktor, Probengröße und Kreisgüte zu schaffen. Unsere Experimente mit HFS-Nullfeldresonanz haben gezeigt, daß es, was diese drei Größen anbelangt, günstig ist, das Frequenzintervall von 10 bis 200 MHz in zwei Teilbereiche aufzuteilen, und in jedem dieser Teilbereiche einen speziellen Oszillatortyp und ein dazu passendes Nachweisverfahren zu verwenden.

Im Frequenzbereich von 10 bis 80 MHz hat sich ein Gegentaktoszillator bewährt, wie er schon von COLE, KUSHIDA und HELLER zu HFS-Nullfeldexperimenten verwendet wurde². Dieser Oszillator wurde etwas modifiziert, mit einer Pegelstabilisation versehen und an einen breitbandigen mehrstufigen HF-Verstärker angekoppelt, an dessen Ausgang die HF-Spannung mit Hilfe einer Halbleiterdiode gleichgerichtet wird. Für den Bereich von 10 bis 80 MHz sind fünf verschiedene Probenspulen erforderlich. Die Spulen wurden jeweils vollständig mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt.

Für den Bereich von 65 MHz bis 200 MHz wurde ein Oszillator vom Hartley-Typ verwendet. Eine hinreichend hohe Kreisgüte bei nicht zu kleinen Probenvolumina und eine gute Abschirmung des Oszillators lassen sich dadurch erreichen, daß man die Induktivitäten als Topfkreise ausführt. Ein Oszillator dieser Art wurde bereits von LA FORCE¹² bei Kernresonanzexperimenten, und von MERKL¹³ bei Excitonen-Resonanz verwendet. Wir haben diesen Oszillator und die dazu erforderliche Pegelstabilisation durch geeignete Dimensionierung den hier vorliegenden Erfordernissen angepaßt. Durch Verändern der Längen der Topfkreise wird der Frequenzbereich gewählt, der dann mit Hilfe eines Drehkondensators kontinuierlich überfahren werden kann. Das Absorptionssignal tritt bei dieser Anordnung als Schwankung der Anodenspannung auf. Da sich die beiden Oszillatoren und ihre einzelnen Bereiche, die durch verschiedene Probenspulen bzw. verschiedene Längeneinstellung der Koaxialleitungen gegeben sind, in der Empfindlichkeit unterscheiden, wird ein Intensitätsvergleich über den Bereich von 10 MHz bis 200 MHz nur dadurch möglich, daß sich die Teilbereiche weit überlappen, und man damit gleiche Linien mit verschiedenen Einstellungen bzw. Oszil-

latorsdetektoren aufzeichnen kann. Die relativen Intensitäten in den gemessenen Spektren sind auf diese Weise festgelegt worden und damit nur in grober Näherung richtig. Die Notwendigkeit, die Nullfeldspektren aus verschiedenen Teilspektren zusammenzusetzen, ergab eine Nichtlinearität im Frequenzmaßstab.

Was das Modulationsverfahren anbelangt, so hat man dabei grundsätzlich zwei Möglichkeiten, nämlich Frequenzmodulation und Nullfeldmodulation. Ein Nachteil der Frequenzmodulation, vor allem bei großer Modulationsamplitude, ist die praktisch immer damit verbundene Amplitudenänderung des Hochfrequenzfeldes. Wir haben uns deshalb für die sogenannte antisymmetrische Rechteck-Feldmodulation^{2, 13-15} entschieden. Dabei wird die Nullfeldresonanzabsorption im Resonanzfall durch Magnetfeldimpulse ein- und ausgeschaltet. Bei einer Modulationsamplitude, die groß ist gegenüber der Linienbreite, ergibt sich damit nach Gleichrichtung über eine lock-in-Schaltung das wahre Absorptionssignal.

B. HFS-Wechselwirkungen im Nullfeld

Alle in dieser Arbeit untersuchten Radikale wurden dadurch gebildet, daß polykristallin vorliegende organische Substanzen mit 1 MeV-Elektronen bestrahlt und dabei einer Strahlungsdosis von etwa 30 Mrad ausgesetzt wurden. Dabei entstehen in den meisten Fällen bei Zimmertemperatur sogenannte π -Elektronenradikale. Sie befinden sich als paramagnetische Zentren in diamagnetischer Umgebung, das Bahnmoment des ungepaarten Elektrons ist durch das kristalline oder molekulare Feld unterdrückt. In der Regel muß dabei von einer Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit mehreren Kernen ausgegangen werden. Der beschreibende Hamilton-Operator hat also die Form

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^n \mathbf{S} T_j \mathbf{I}_j = \sum_j \sum_i \sum_k S_i T_{ijk} I_{jk}$$

mit $j = 1, 2, \dots, n$ und $k, i = x, y, z$. T_{ijk} sind die Elemente des Hyperfeinkopplungstensors. Mit wachsender Zahl der wechselwirkenden Kerne und mit zunehmender Größe der Kernspins steigt die Zahl der zu erwartenden Nullfeldlinien sehr stark an. Bei n nichtäquivalenten Protonen und m Stickstoff-

¹² R. C. LA FORCE, Rev. Sci. Instr. **32**, 1387 [1961].

¹³ A. W. MERKL, California Institute of Technologie, Pasadena 1964.

¹⁴ F. REIF u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **91**, 631 [1953].

¹⁵ J. F. VERDIECK u. C. D. CORNWELL, Rev. Sci. Instr. **32**, 1383 [1961].

kernen mit Spin 1 ergeben sich z. B. $2^{n+1} \cdot 3^m$ Energieniveaus und eine entsprechend große Anzahl von Übergängen, da zunächst einmal jeder Übergang als erlaubt angenommen werden muß. Nun unterscheiden sich aber die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit die Linienintensitäten um mehrere Zehnerpotenzen, so daß man in günstigen Fällen nur eine verhältnismäßig kleine Zahl im Spektrum tatsächlich auftretender Linien bzw. Liniengruppen vorliegen hat, was die Deutung wesentlich erleichtert.

Bei der Deutung komplizierter HFS-Nullfeldspektren geht man in der Regel von irgendwelchen vorgegebenen Werten der Kopplungstensoren, meist Hochfeldwerten, aus und berechnet damit das Nullfeldspektrum mit seinen relativen Intensitäten. Der Grad der Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Spektrum ist dann ein Maß für die Qualität der Ausgangswerte bzw. des Ansatzes überhaupt. Man kann dann weiterhin versuchen, die beiden Spektren einander anzupassen, indem man bei der Rechnung die Ausgangswerte geeignet variiert. Diese ganzen Berechnungen sind bei Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit mehreren Kernen sehr aufwendig und können praktisch nur mit Rechenmaschinen durchgeführt werden. Entsprechende Programme hierzu existieren bereits¹⁶⁻¹⁸. Die Intensitäten eines Übergangs vom Niveau p zum Niveau q werden dabei nach folgender Formel berechnet¹⁶

$$J_{pq} \sim \omega_{pq} D_{pq} |\langle Z_p | \mathbf{S} | Z_q \rangle|^2,$$

wobei $|Z_i\rangle =$ Eigenfunktion, $\omega_{pq} =$ Übergangsfrequenz, $\mathbf{S} =$ Spinoperator, $D_{pq} =$ Energiedichte des Hochfrequenzfeldes bei der Frequenz γ_{pq} . D_{pq} wird als konstant angenommen.

Fast alle der im Verlaufe dieser Arbeit bestrahlten Substanzen bildeten Radikale der Form



mit den verschiedensten Restgruppen R_1 und R_2 . Der Wasserstoff an der CH-Gruppe ist durch σ -Bindung gebunden. Die $\sigma - \pi$ -Austauschwechselwirkung zwischen dem π -Elektron und dem σ -gebundenen Proton ist ein Effekt 2. Ordnung und führt zu einer

negativen Spindichte des ungepaarten Elektrons am Ort des Protons¹⁹. Der Kopplungstensor des σ -Protons in der α -Position hat deshalb negative Vorzeichen. Die theoretischen Werte sind nach MCCONNELL und STRATHDEE²⁰:

$$T_{yy} = -103 \text{ MHz},$$

$$T_{xx} = -69 \text{ MHz},$$

$$T_{zz} = -21 \text{ MHz}$$

mit dem isotropen Anteil

$$a = \frac{1}{3} (T_{yy} + T_{xx} + T_{zz}) = -64 \text{ MHz}.$$

Bei den meisten Substanzen müssen auch Wechselwirkungen des ungepaarten π -Elektrons mit der Restgruppe, d. h. mit Protonen in β - oder γ -Stellung und häufig auch mit Stickstoffkernen, berücksichtigt werden. Der Abstand zwischen dem ungepaarten Elektron und dem β -Proton ist verhältnismäßig groß, weshalb die für Anisotropie der Kopplung maßgebliche Dipol-Wechselwirkung gering ist. Dagegen kann der isotrope Kopplungsanteil verhältnismäßig groß sein. Für ihn gilt nach HELLER und MCCONNELL²¹

$$a = A + B \cos^2 \Theta.$$

Θ ist der Winkel zwischen der von den Bindungen $C_\alpha - C_\beta$ und $C_\beta - H_\beta$ aufgespannten Ebenen und der Symmetrieachse des Orbitals des ungepaarten π -Elektrons. Die Konstanten wurden aus dem gut bekannten Kopplungstensor des Alaninradikals bestimmt:

$$A = 9 \text{ MHz}, \quad B = 122 \text{ MHz}.$$

Die häufig relativ starke isotrope Kopplung der β -Protonen läßt auf einen Kopplungsmechanismus schließen, der auf Hyperkonjugation beruht und der ein positives Vorzeichen der Werte des Kopplungstensors bedingt, wie Kernresonanzexperimente auch bestätigt haben²². Die absoluten Vorzeichen lassen sich mit der Nullfeldresonanzmethode allein nicht bestimmen, bei der Rechnung geht man deshalb immer von den theoretisch hergeleiteten Vorzeichen aus.

Wichtige Größen bei der Berechnung von Nullfeldspektren sind die Lagen der Diagonalsysteme

¹⁶ R. LEFEBVRE u. J. MARUANI, J. Chem. Phys. **42**, 1496 [1965].

¹⁷ A. GEIGER, M. BIRKLE, R. LEFEBVRE u. G. OLIVER, Molecular Physics, im Druck.

¹⁸ M. BIRKLE, G. SCHOFFA, R. LEFEBVRE u. G. OLIVER, J. Magn. Resonance, im Druck.

¹⁹ H. M. MCCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

²⁰ H. M. MCCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 129 [1959].

²¹ H. C. HELLER u. H. M. MCCONNELL, J. Chem. Phys. **32**, 1535 [1960].

²² A. CARRINGTON u. A. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, London 1967.

der verschiedenen Kopplungstensoren relativ zueinander. Die Werte der Richtungsmatrix gehen dabei, wie die Berechnungen gezeigt haben, weniger in die Position als vielmehr in die relativen Intensitäten der Linien ein. Sie müssen also bei Anpassprogrammen mit variiert werden^{17, 18}. Für Systeme mit mehr als 4 bis 5 wechselwirkenden Kernen ist eine Anpassung des gerechneten an das gemessene Spektrum ohne irgendwelche Einschränkungen kaum mehr möglich.

In den bisher veröffentlichten Arbeiten über HFS-Nullfeldresonanz wurden hauptsächlich die Linienfrequenzen und die Intensitäten der Übergänge zur Deutung der Spektren herangezogen. Dabei ist die Linienbreite bzw. die Struktur von Liniengruppen eine für bestimmte Molekülkonfigurationen charakteristische Größe.

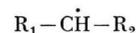
Um die natürliche Linienbreite der HFS-Nullfeldlinien abschätzen zu können, geht man davon aus, daß in der Umgebung des ungepaarten Elektrons ein resultierendes molekulares bzw. kristallines Feld mit dem Mittelwert B_{loc} existiert. Der das System beschreibende Hamilton-Operator ist damit²

$$H_s = \sum_j \mathbf{S} T_j \mathbf{I}_j + g \beta \mathbf{S} B_{loc} = H + H'$$

Man kann H' als Störung zu H betrachten. Wenn die vorliegenden Zustände nicht entartet sind, hat man in erster Näherung kein magnetisches Moment und daher auch keine Wechselwirkung mit B_{loc} . In der Nullfeldresonanz leisten also erst die Glieder der zweiten Näherung einen Beitrag. An Stelle einer Hochfeldlinienbreite in der Größenordnung von $g \beta B_{loc}$ ist die Nullfeldlinienbreite² in der Größenordnung von $(g \beta B_{loc})^2 / (T_{ii} \pm T_{jj})$. Die in großer Zahl ausgeführten Hochfeldexperimente haben bei der Gruppe von Substanzen, wie sie hier untersucht wurden, Linienbreiten von 6–10 MHz ergeben. Die zu erwartenden Nullfeldlinien liegen dann im Bereich von 1–3 MHz. Bei entarteten Zuständen gilt diese Abschätzung nur mit Einschränkungen, denn hier heben vorhandene Felder (eventuell auch ein nicht kompensiertes Erdfeld) die Entartung ganz oder teilweise auf und das kann sich je nach der Größe dieser Felder in einer Linienverbreiterung bemerkbar machen.

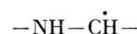
Bei den meisten aufgenommenen Spektren, die nicht die natürliche Nullfeldlinienbreite zeigen, hat dies jedoch andere Ursachen. Auf Grund der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit mehreren

Kernspins entstehen sehr linienreiche Spektren. Die beobachteten Linien erscheinen dabei oft deshalb verbreitert, weil sie aus mehreren, im einzelnen nicht aufgelösten Linien bestehen. Trotzdem lassen sich auch dann noch aus Breite und Form der beobachteten Linien Rückschlüsse auf das zugrunde liegende Radikal ziehen, da bestimmte molekulare Konfigurationen charakteristische Liniengruppen erzeugen; so erhält man z. B. bei der Wechselwirkung des ungepaarten π -Elektrons mit einem Proton in α -Stellung, d. h. bei Radikalen der Form



mit nicht wechselwirkenden Restgruppen R_1 und R_2 ein 6-Linienspektrum im Bereich von 10 MHz bis 80 MHz, wobei die beiden untersten Linien in der Regel so eng beieinander liegen, daß sie nur teilweise oder gar nicht aufgelöst werden⁵. Der Kopplungstensor läßt sich hier direkt aus dem Spektrum ermitteln².

Bei Radikalen der Form



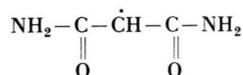
kommt noch eine schwache Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern hinzu und die 6 Linien des Spektrums des Einprotonenradikals erscheinen wesentlich verbreitert, da jede dieser 6 Linien nun aus 9 nicht aufgelösten Einzellinien besteht. Trotzdem kann man mit Hilfe eines entsprechenden Rechenprogramms nicht nur das Radikal identifizieren, sondern auch den Kopplungstensor des α -Protons durch Anpassung ermitteln¹⁸.

Ähnliche Linienverbreiterungen wie bei schwacher Stickstoffwechselwirkung werden durch schwach gekoppelte Gruppen, wie z. B. $-CH_2-$ oder $-CH_3-$ hervorgerufen. Auch stark gekoppelte $-CH_2-$ oder $-CH_3-$ Gruppen können bei schwacher Anisotropie der Kopplungstensoren zu Linienverbreiterungen führen. Ein typisches Beispiel hierzu ist das Nullfeldspektrum des Alaninradikals in Abschnitt C. Man kann dann auch bei dieser Art der Verbreiterung Rückschlüsse ziehen auf die Größenordnung der schwachen zusätzlichen Kopplung bzw. auf den Grad der schwachen Anisotropie. Bei größeren Kopplungen bzw. stärkerer Anisotropie werden die Einzellinien dann aufgelöst. Auch hier empfiehlt es sich auf Maschinenprogramme zurückzugreifen, die die Linienfrequenzen und die dazugehörigen Intensitäten liefern. Dabei nimmt man eine mittlere Linienbreite von 1 MHz bis 2 MHz der Einzellinie an.

C. Experimentelle Ergebnisse

Malonamid

Das Spektrum von bestrahltem Malonamid (Abb. 1) ist ein typisches 6-Linien-Spektrum eines Einprotonenradikals und deutet darauf hin, daß das Radikal



vorliegt. In diesem Falle lassen sich nun, wie im Abschn. B erwähnt, die Hauptwerte des Kopplungstensors des Protons direkt ermitteln. Man erhält die Werte

$$T_{yy} = -94,2 \text{ MHz,}$$

$$T_{xx} = -56,6 \text{ MHz,}$$

$$T_{zz} = -26,8 \text{ MHz}$$

und für den isotropen Anteil $a = -59,2 \text{ MHz}$. Die Vorzeichen werden in Übereinstimmung mit der Theorie der α -Protonen-Kopplung als negativ angenommen. Die Genauigkeit der Werte liegt bei $\pm 0,5 \text{ MHz}$. Sie stimmen gut mit den entsprechenden Kopplungstensenoren der Radikale von bestrahlter Malonsäure und Kalium-Malonat überein, die auch schon im Nullfeld bestimmt wurden.

Die Tensor-Werte zeigen eine im üblichen Rahmen liegende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten (Abschn. B) und den an vielen anderen Radikalen experimentell bestimmten Werten²³ für α -Protonen. Der hohe isotrope Anteil a zeigt, daß das ungepaarte Elektron bis auf kleine Reste am CH-Kohlenstoff konzentriert ist. Jedoch weist die für Einprotonenradikale verhältnismäßig große Linienbreite darauf hin, daß noch eine sehr schwache Wechselwirkung mit den beiden NH_2 -Gruppen vorhanden ist.

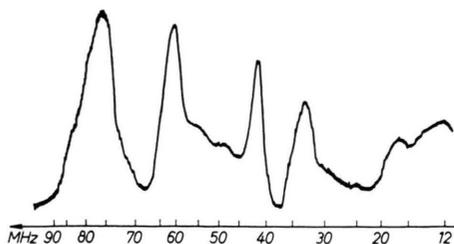
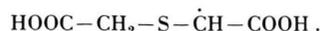


Abb. 1. Nullfeldspektrum von bestrahltem Malonamid.

²³ J. R. MORTON, Chem. Rev. **64**, 453 [1964].

Thiodiglykolsäure und Diglykolsäure

Bei bestrahlter Thiodiglykolsäure findet man das Radikal²⁴



Das ungepaarte Elektron steht dabei in Wechselwirkung mit 3 Protonen, wobei die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe in γ -Stellung schwach und in erster Näherung isotrop gekoppelt sind. Die Kopplung ist jedoch groß genug, um das ursprüngliche 6-Linienspektrum der α -Protonenkopplung in weitere Linien aufzuspalten. Abb. 2 zeigt das gemessene und das mit folgenden angepaßten Werten errechnete Spektrum

	MHz	Richtungsmatrix ²⁴			
α -Protonen	T_{yy}	-69,2	0,038	-0,100	0,993
	T_{xx}	-43,8	0,940	-0,332	-0,072
	T_{zz}	-18,4	0,338	0,937	0,090
γ -Protonen	$a_{\text{H}(\gamma)} = +15,4 \text{ MHz}$				

Im Rahmen der Näherung, nach der die Kopplung der beiden γ -Protonen gleich und isotrop ist, stimmen die Linienfrequenzen ziemlich gut überein, während bei den Intensitäten Unterschiede auftreten. Das überrascht insofern nicht, als die Linienintensitäten, wie erwähnt, sehr viel empfindlicher sind gegenüber kleinen Änderungen der Tensoren und vor allem der Richtungsmatrizen.

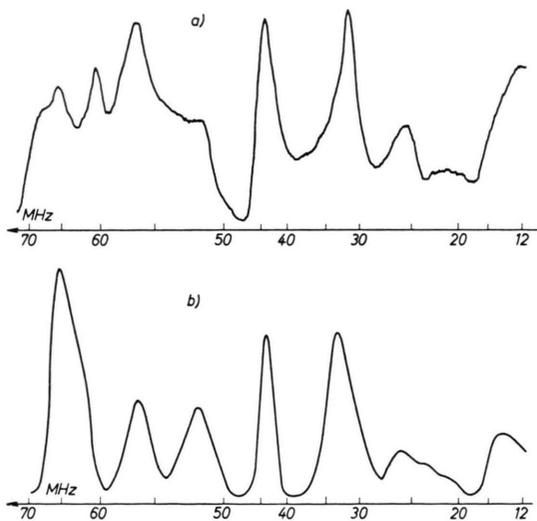
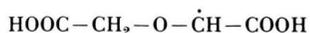


Abb. 2. Nullfeldspektrum der bestrahlten Thiodiglykolsäure. a) gemessen, b) mit angepaßten Werten errechnet.

²⁴ Y. KURITA u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **34**, 1285 [1961].

Beim Diglykolsäureradikal



ist die Kopplung der beiden γ -Protonen $a_{\text{H}(\gamma)} = 8,7$ MHz. Das Nullfeldspektrum dieses Radikals besteht aus 6 stark verbreiterten Linien. Durch Anpassung ließen sich auch hier genaue Werte für die Kopplungstensoren ermitteln¹⁷.

K-Na-Tartrat (Rochellsalz) und Äpfelsäure

Die Nullfeldspektren von bestrahltem Rochellsalz (Abb. 3) und von bestrahlter Äpfelsäure (Abb. 4) zeigen große Ähnlichkeiten und lassen auf das Vor-

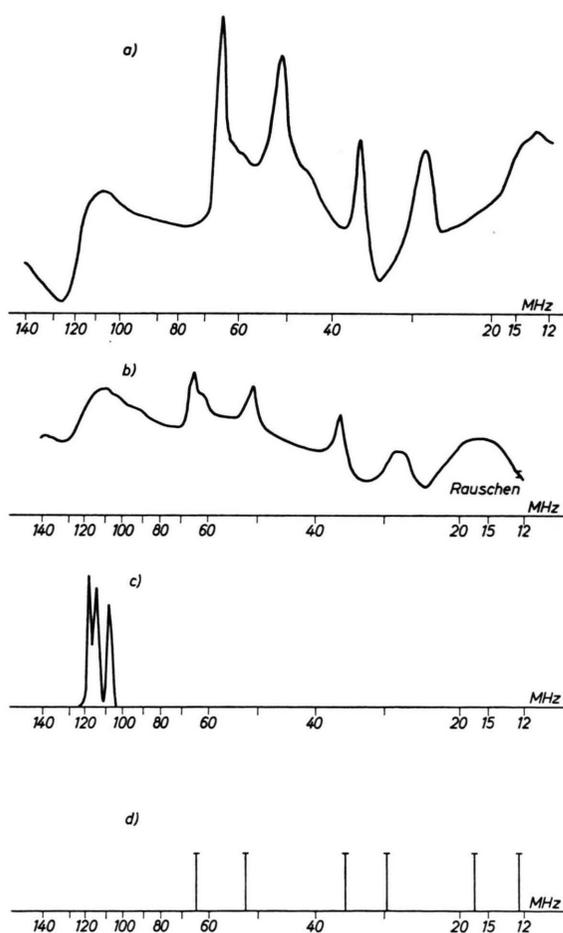


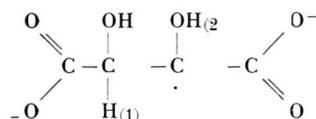
Abb. 3. Nullfeldspektren von bestrahltem Rochellsalz. a) 1 Tag nach der Bestrahlung, b) 8 Tage nach der Bestrahlung, c) berechnet für das Radikal $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{COOH}$, d) berechnet für das Radikal $\text{HO}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$.

liegen von mindestens zwei, möglicherweise drei Radikalen schließen. Bestrahtes Rochellsalz wurde schon von G. C. MOULTON und W. G. MOULTON im Hochfeld untersucht²⁵. Sie fanden, daß mindestens drei verschiedene Radikalgruppen vorlagen, deren Konzentrationsverhältnis sich mit der Zeit ändert. Wegen der starken Überlappung der Hochfeldlinien und der verhältnismäßig komplizierten Kristallstruktur²⁶ konnten sie aber nur einen der Radikaltypen identifizieren. An bestrahlter Äpfelsäure ist uns keine Hochfelduntersuchung bekannt.

Die beiden Rochellsalz-Spektren wurden 1 bzw. 8 Tage nach der Bestrahlung aufgenommen. Die beiden Spektren zeigen unterhalb 75 MHz eine Gruppe von wahrscheinlich 6 Linien mit gleicher Linienbreite, deren Intensität mit der Zeit stark abnimmt. Bei 110 MHz liegt eine sehr breite Linie, deren Intensität weit weniger zeitabhängig ist. Ein dritter Radikaltyp verursacht möglicherweise eine Absorption, die im Bereich zwischen 35 und 75 MHz den scharfen Linien als Grundlinienschwankung unterlagert ist und deren Intensität auch mit der Zeit abnimmt.

Im Äpfelsäure-Spektrum findet man die gleiche 6-Linien-Gruppe, mit nur leicht verschiedenen Frequenzen. Die breite Absorptionslinie bei 100 MHz ist sehr viel intensiver als die entsprechende des Rochellsalz-Spektrums. Auch die Grundlinienschwankung im Bereich zwischen 80 und 35 MHz ist hier vorhanden.

Die breite Absorption bei 100 bzw. 110 MHz läßt sich bei beiden Substanzen durch die Annahme bekannter Radikale deuten. Im Rochellsalz-Spektrum wurde sie dem von Moulton und Moulton vorgeschlagenen Radikal



zugeordnet. Zur Berechnung des theoretischen Spektrums dieses Radikals wurden zwei für diese Art von β -Protonen typische Kopplungstensoren benutzt, deren Größe den von Moulton und Moulton beobachteten Aufspaltungen entspricht:

²⁵ G. C. MOULTON u. W. G. MOULTON, J. Chem. Phys. **35**, 208 [1961].

²⁶ C. A. BEEVERS u. W. HUGHES, Proc. Roy. Soc. London **177**, 251 [1941].

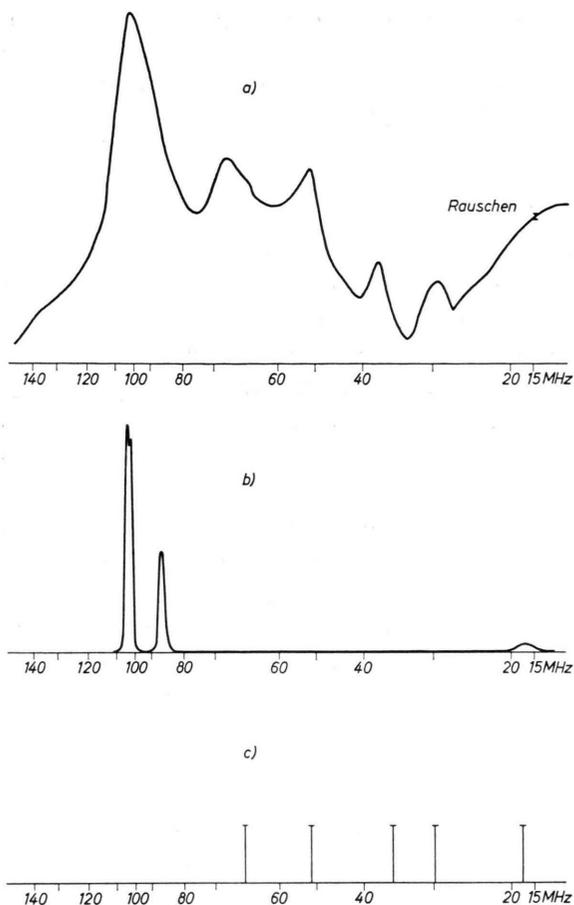
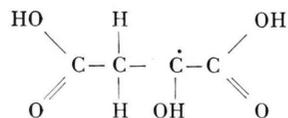


Abb. 4. Nullfeldspektrum von bestrahlter DL-Äpfelsäure. a) gemessen, b) berechnet für das Radikal $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{COOH}$, c) berechnet für das Radikal $\text{HO}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$.

	MHz	Richtungsmatrix		
$\text{H}_{(1)}$	110,6	1,00	0,00	0,00
	117,6	0,00	1,00	0,00
	111,0	0,00	0,00	1,00
$\text{H}_{(2)}$	0,0	0,559	0,696	0,450
	2,8	0,780	-0,626	-0,001
	16,8	-0,281	-0,351	0,893

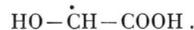
Die mit einer angenommenen Einzellinienbreite von 1,5 MHz berechnete Liniengruppe liegt bei 110 MHz. Die große Breite und Unauflöslichkeit der Absorptionslinie im gemessenen Spektrum kann möglicherweise auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß die Hfs-Nullfeldenergieniveaus beim Zweiprotonenradikal entartet und damit nach dem im Abschn. B Gesagten andere Linienbreiten zu erwarten sind.

Die breite Absorptionslinie bei 100 MHz im Äpfelsäure-Spektrum (Abb. 4) kann durch die Annahme eines Radikals erklärt werden, ähnlich dem, das im bestrahlten Monoammoniumsalz der Äpfelsäure nachgewiesen wurde²⁷:



Mit den Tensorwerten aus²⁷ für das entsprechende Radikal erhält man Liniengruppen bei 100 MHz und unterhalb 20 MHz. Eine rechnerische Anpassung der berechneten Liniengruppen an die gemessenen schien bei der großen Breite der Linien und bei dem Fehlen einer erkennbaren Aufspaltung nicht sinnvoll.

Die Gruppe der scharfen Linien im unteren Frequenzbereich mit nur leicht verschiedenen Frequenzen bei beiden Substanzen läßt auf das Vorliegen von gleichen Radikalen in beiden Proben schließen. Die Linienfrequenzen lassen außerdem auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem α -Proton und einem β -Proton schließen. Ein Radikal, das aus beiden Molekülen gebildet werden kann und eine solche Kopplung zuläßt, ist das auch in bestrahlter Glykolsäure beobachtete Radikal⁵



Dieses Radikal entsteht aus beiden Molekülen durch den Bruch der mittleren Bindung in der Kohlenstoffkette. Zur Berechnung des theoretischen Nullfeldspektrums dieses Radikals wurde von leicht geänderten Werten des Glykolsäure-Radikals ausgegangen:

	MHz	Richtungsmatrix ²⁸		
H_α	-79,0	0,74	0,00	0,67
	-47,0	0,00	1,00	0,00
	-23,0	-0,67	0,00	0,74
H_β	17,0	0,96	0,00	-0,21
	12,0	0,00	1,00	0,00
	-8,0	0,29	0,00	0,96

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Linienlagen ist nicht exakt, und andere Möglichkeiten der Deutung der Spektren von K-Na-Tartrat und Äpfelsäure können mit den derzeitigen Ergebnissen nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei

²⁷ M. J. RAW u. R. S. ANDERSON, J. Chem. Phys. **42**, 2899 [1965].

²⁸ N. M. ATHERTON u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **3**, 1 [1960].

bestrahlter Weinsäure ($\text{HOOC}-(\text{HCOH})_2-\text{COOH}$) trat kein deutbares und den Spektren von Rochellsalz und Äpfelsäure auch nur näherungsweise ähnliches Nullfeldspektrum auf.

Succinsäure und Adipinsäure

Abbildung 5 zeigt das gemessene und das aus Hochfeldwerten^{21, 29} berechnete Spektrum von bestrahlter polykristalliner Succinsäure. Aus den Hochfeldexperimenten ist bekannt, daß dabei das Radikal $\text{HOOC}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ entsteht und daß die Kopplungstensoren der drei wechselwirkenden Protonen verschieden groß und in verschiedenen Achsensystemen diagonal sind.

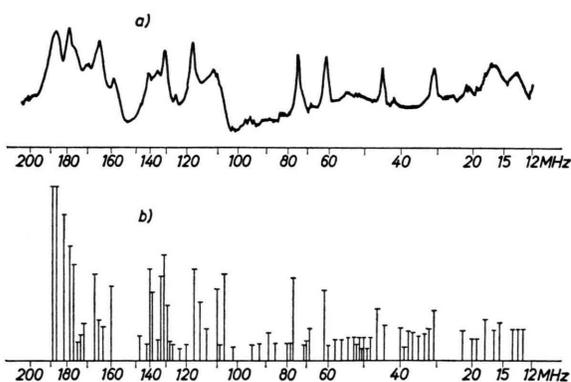
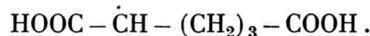


Abb. 5. Nullfeldspektren von bestrahlter Succinsäure. a) gemessen, b) für das Succinsäure-Radikal berechnet.

Man hat also den komplizierten Fall bei Wechselwirkung des ungepaarten Elektronen mit drei Protonen vorliegen. Im Bereich von 30 bis 150 MHz wurde das Nullfeldspektrum von COLE, KUSHIDA und HELLER bereits veröffentlicht² und LEFEBVRE und MARUANI¹⁶ berechneten mit ihrem Programm das entsprechende Spektrum aus Hochfeldwerten. In dem gemessenen Spektrum traten dabei bei 78 MHz und 125 MHz jeweils eine scharfe und zwischen 85 MHz und 100 MHz eine sehr breite Linie auf. Diese 3 Linien ließen sich an Hand des aus Hochfeldwerten berechneten Spektrums nicht erklären und wurden auf ein zweites Radikal zurückgeführt. Deshalb wurde in dieser Arbeit das Nullfeldspektrum von bestrahlter Succinsäure 6 Tage nach der Bestrahlung aufgenommen. Dabei gelang es, ein etwas besser als bei² aufgelöstes Spektrum zu erhalten, bei dem die erwähnten nicht deutbaren Li-

nien nicht mehr beobachtet wurden. Das von uns gemessene Spektrum stimmt mit den berechneten Linienpositionen gut überein. Die Abweichungen zwischen dem berechneten und dem hier gemessenen Spektrum liegen lediglich in den Intensitäten, die aus den schon erwähnten Gründen ohnehin nur näherungsweise bestimmt werden konnten.

Bei der Bestrahlung von Adipinsäure, einem wichtigen Ausgangsstoff der Nylonherstellung, entsteht nach MORTON und HORSFIELD³⁰ das Radikal



Zur Berechnung des Nullfeldspektrums (Abb. 6) wurde von den Hochfeldwerten³⁰ ausgegangen und die Gaußsche Linienform von 1,5 MHz Breite angenommen. Die Kopplung des α -Protons wurde leicht modifiziert ($T_{zz} = -31,2$ MHz, $T_{xx} = -54,0$ MHz, $T_{yy} = -87,2$ MHz), um eine bessere Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Spektrum zu erreichen. Die Kopplung der β -Protonen wurde als isotrop angenommen (79 MHz und 112 MHz). Man hat einen einfacheren Fall eines Dreiprotonenradikals als beim Succinsäure-Radikal, bei dem drei verschieden große anisotrop gekoppelte Protonen mit verschiedenen Hauptachsensystemen vorlagen; demnach treten hier auch weniger Übergänge auf. Trotzdem kann man im Spektrum der Adipinsäure weit mehr aufgelöste Linien erkennen als bei der Succinsäure, was auf die größere Zahl der hervorragenden Linien im Verhältnis zu den vielen möglichen Übergängen zurückzuführen ist. Dies zeigt, daß man im Nullfeld bei Mehrprotonenradikalen

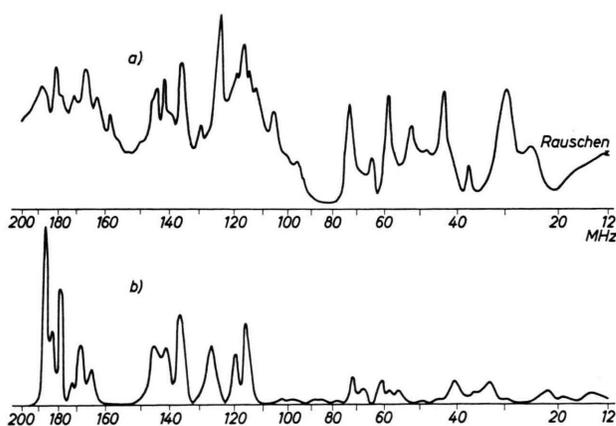


Abb. 6. Nullfeldspektren von bestrahlter Adipinsäure. a) gemessen, b) für das Adipinsäure-Radikal berechnet.

²⁹ D. POOLY u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. 4, 81 [1961].

³⁰ J. M. MORTON u. A. HORSFIELD, Mol. Phys. 4, 219 [1961].

nur dann beachbare Aussagen machen kann, wenn man außer den Frequenzen auch die Intensitäten der Übergänge berechnen kann. Der Vergleich zwischen dem experimentell und dem theoretisch bestimmten Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung bei den höheren Frequenzen, während im niedrigeren Frequenzbereich zwar die Lagen der Linien angenähert übereinstimmen, die berechneten Intensitäten der Linien aber zu schwach sind.

Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Spektrum bei der Adipinsäure kommt wahrscheinlich daher, daß zur Berechnung die β -Protonen als isotrop angenommen wurden, was nur genähert gilt. Außerdem macht sich möglicherweise ein Einfluß der γ -Protonen bemerkbar, der in Hochfeldexperimenten nicht festgestellt werden konnte. Wie bereits erwähnt, sind vor allem die Intensitäten sehr empfindlich gegenüber Abweichungen der Richtungsmatrizen.

α -Alanin

In einer früheren Arbeit⁵ wurde das Nullfeldspektrum von bestrahltem, polykristallinem Alanin zwischen 12 und 80 MHz aufgenommen. Die damals durchgeführten Berechnungen, denen das bei Hochfeldmessungen ermittelte Radikal $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{COOH}$ und die entsprechenden Hochfeldwerte^{31, 32} zugrunde lagen, ergaben, daß sich das gesamte Spektrum bis in die Gegend von 190 MHz erstreckt. Das nun vorliegende vollständige Spektrum (Abb. 7) zeigt durch seine gute Übereinstimmung mit den berechneten Spektren, daß bei Zimmertemperatur nur dieses sehr stabile Radikal $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{COOH}$ gebildet wird. Zur Berechnung wurde in beiden Fällen wegen der Rotation der Methylgruppe bei Zimmertemperatur die Kopplung der Methylprotonen als gleich und isotrop angenommen ($T_{ii} = 70,5$ MHz).

Für die α -Proton-Kopplung wurden in einem Fall Hochfeldwerte³¹, im anderen Fall leicht geänderte Werte ($T_{yy} = -91,4$ MHz, $T_{xx} = -56,5$ MHz, $T_{zz} = -23,4$ MHz) zugrunde gelegt.

Da die Intensitäten der Linien sehr stark von kleinen Variationen der Kopplungstensoren abhängen, läßt die gute Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Spektrum auf die Qualität der Hochfeldwerte schließen. Die mittlere Linienbreite von über 5 MHz wird vermutlich durch die schwache

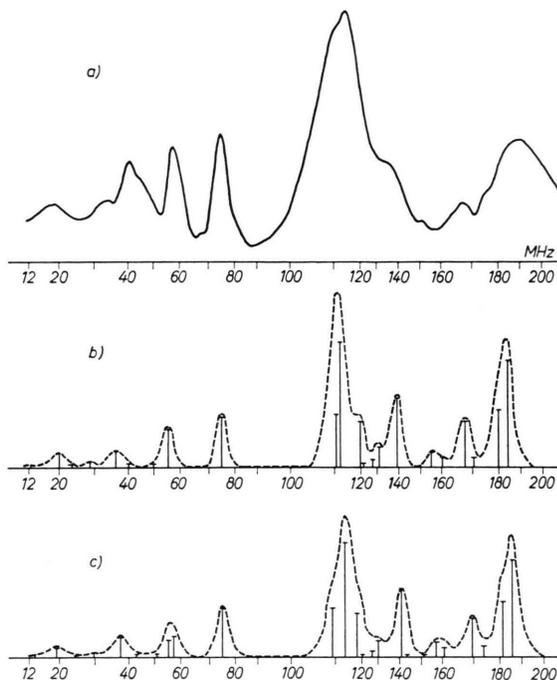


Abb. 7. Nullfeldspektren von bestrahltem α -Alanin. a) gemessen, b) mit Hochfeldwerten berechnet, c) mit angepaßten Werten berechnet.

Anisotropie und die leichte Verschiedenheit der 3 Methylprotonen verursacht.

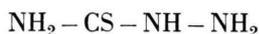
Schlußbemerkung

In der vorliegenden Arbeit wurden Spektren gezeigt, für die entweder eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Radikal möglich war, oder für die eine bestimmte Deutung naheliegend erschien. Für verschiedene molekulare Konfigurationen kann man den Hyperfeinkopplungstensor sogar direkt aus dem Nullfeldspektrum errechnen oder ihn mit Hilfe von Rechenmaschinen verhältnismäßig gut bestimmen. Dabei geht man von vorgegebenen Werten, meist Hochfeldwerten, aus und paßt das damit gerechnete Nullfeldspektrum möglichst vollständig an das gemessene an^{17, 18}. Trotzdem bleibt eine ganze Reihe von Nullfeldspektren ungeklärt, da bei ihnen alle Spektrenberechnungen mit vorgegebenen oder angenommenen Ausgangswerten zu keiner auch nur näherungsweise Übereinstimmung mit den gemessenen Ergebnissen führten. Besonders schwierig

³¹ J. R. MORTON u. A. HORSFIELD, J. Chem. Phys. **35**, 1142 [1961].

³² I. MIYAGAWA u. K. ITOH, J. Chem. Phys. **36**, 2157 [1962].

werden Deutungsversuche bei Substanzen, von denen man weder die Anzahl noch die Struktur der entstandenen Radikale kennt. Als Beispiel für einen solchen Fall wurde aus den ungeklärten Spektren das von bestrahltem Thiosemicarbazid



(siehe auch Abb. 8) ausgewählt. Von den verschiedenen Linienbreiten her gesehen scheint das Spektrum von mindestens zwei Radikalen herzurühren. Um Rückschlüsse auf die Struktur von wenigstens einem der vermuteten Radikale machen zu können, wurde auch bestrahltes Semicarbazid $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}_2$ untersucht. Von dieser Substanz konnten jedoch keine Nullfeldlinien im Bereich von 10 bis 200 MHz nachgewiesen werden. Da auch keiner der versuchten Ansätze zu einem berechneten Spektrum führte, das dem gemessenen ähnlich war, mußte eine Deutung des Nullfeldspektrums von bestrahltem Thiosemicarbazid zurückgestellt werden.

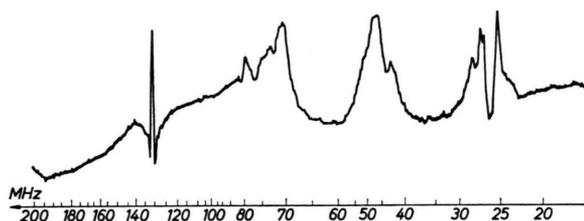


Abb. 8. Nullfeldspektrum von bestrahltem Thiosemicarbazid.

Bei der Untersuchung von Radikalen, deren Struktur völlig unbekannt ist, bereitet die Deutung der Nullfeldspektren die gleichen oder unter Um-

ständen noch größere Schwierigkeiten als die Klärung von Hochfeldspektren. Es entfällt zwar die Notwendigkeit der Messung an Einkristallen mit der Orientierungsabhängigkeit der Spektren, dafür fehlt aber auch die Information, die durch den g -Faktor im Hochfeld gegeben ist. Ausnahmen davon bilden die Nullfeldspektren, die Liniengruppen aufweisen, die charakteristisch sind für irgendwelche Molekülkonfigurationen, und die deshalb direkte Rückschlüsse auf das Radikal zulassen. Zukünftige Arbeiten über Hfs-Nullfeldresonanz werden wahrscheinlich die Zahl dieser für bestimmte Molekülkonfigurationen charakteristischen Liniengruppen und Linienformen erweitern. Damit wird dann die Hfs-Nullfeldresonanz für bestimmte Probleme, wie sie bei der Ermittlung von Molekülstrukturen und Strahlenschäden und bei der Bestimmung von Hyperfeinstrukturkopplungen auftreten, als eigenständiges Meßverfahren an Bedeutung gewinnen, vor allem wenn es gelingt, die apparative Empfindlichkeit noch zu steigern. Ein gutes und sehr empfindliches Prüfverfahren für die Qualität von Hochfeld-ESR-Ergebnissen ist die Nullfeldresonanz dagegen schon heute. Weiterhin lassen sich mit der vorliegenden Apparatur auch Nullfeld-Excitonenresonanzexperimente¹³ zur Klärung von Problemen aus der Festkörperphysik durchführen.

Herrn Prof. Dr. R. LEFEBVRE und Herrn Dr. G. OLIVER vom Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay, sind wir für die maschinelle Berechnung der Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit.