

REINHARD STÖSSER / WERNER HERRMANN /  
MICHAEL FEIST

# Austauschwechselwirkung

## Von der magnetischen Ordnung in Festkörpern zum Spinaustausch in Lösungen und Biosystemen

Nach einer kurzen Begriffserklärung des Phänomens »Austausch« wird anhand von Beispielen zum lokalen Festkörpermagnetismus in oxidischen Verbindungen sowie zum Spinaustausch in einfachen und strukturierten Fluiden gezeigt, welche Information über die stofflichen Systeme mit Hilfe der historisch als »Austausch« bezeichneten Wechselwirkung gewonnen werden kann. So ergibt sich nicht nur eine analytische Charakterisierung unter chemischem Aspekt, sondern auch ein quantitativer Zugang zur Dynamik radikalischer Spezies in einfachen und strukturierten Lösungen (z. B. ionische Flüssigkeiten) sowie in biologischen Objekten *in vitro* und *in vivo*.

### 1. Einleitung und Problemstellung: Austauschwechselwirkungen, Austauschphänomene, Spinaustausch

Der Terminus Austausch bzw. Austauschwechselwirkung (sowie weitere des Wortstammes Austausch) wird in der Chemie in verschiedenen Formen und Zusammenhängen gebraucht: z.B. bei der quantenmechanischen Behandlung der chemischen Bindung, beim Kollektivmagnetismus und beim Spinaustausch. Generell müssen Austauscheffekte als reine Vielteilcheneffekte betrachtet werden, die keine klassischen Analoga besitzen und aufgrund der Ununterscheidbarkeit der beteiligten Teilchen (z.B. Elektronen) zu berücksichtigen sind. Somit bezieht sich die Austauschenergie nicht auf eine spezielle physikalische Wechselwirkung. Sie repräsentiert vielmehr den Unterschied zwischen einer quasiklassischen und einer quantenmechanischen Beschreibung gebundener Systeme. Daraus folgt, dass bei strenger Betrachtung die als solche bezeich-

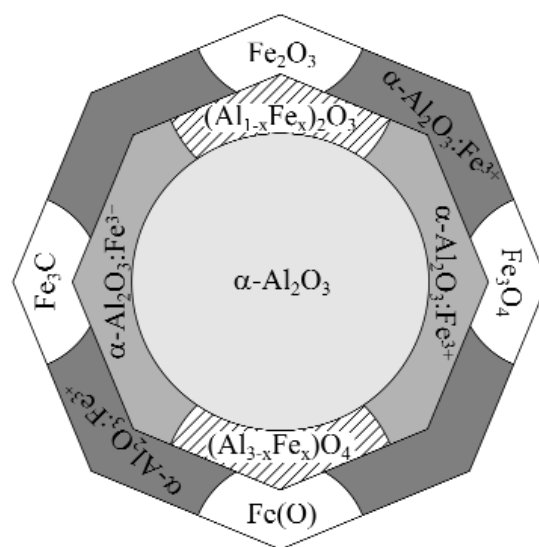


Abb. 1

Präparation von eisen-dotierten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben durch die Kombination interner und externer Redoxprozesse: Dotierung und koexistierender Phasenbestand im mechanisch aktiviertem  $\{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{n}/\text{AlOOH}\}$  nach thermischer Behandlung in  $\text{N}_2$ -,  $\text{N}_2/\text{O}_2$ - bzw.  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Atmosphären.

neten magnetischen Austauschphänomene und sogar die chemische Bindung keine »Austauscheffekte« darstellen. Unter historischem Aspekt lässt sich

### Abstract

After explaining the phenomenon »exchange« it will be shown by means of examples of the local solid state magnetism of oxidic compounds as well as the spin exchange in simple and structured liquids, which information can be gained for these materials by means of the exchange interactions historically called »exchange«. It does not only give an analytical characterization concerning chemical aspects, but a quantitative consideration of the dynamics of radicalic species in simple and structured solutions (e. g. ionic liquids), as well as in biological objects *in vitro* and *in vivo*.

die Kopplung {Austausch/chemische Bindung} auf die Untersuchungen von Heitler und London [1a, 1b] zum Wasserstoffmolekül zurückführen.

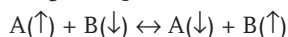
Von Heisenberg stammt die Idee, diese Austauschwechselwirkung für die Interpretation verschiedener Formen des Magnetismus zu nutzen. Dabei kommt der Überlappung der elektronischen Zustandsfunktionen der beteiligten Atome eine Schlüsselrolle zu. Aus historischen Gründen wurde der Terminus »Austausch« auch bei der Interpretation der spinabhängigen Wechselwirkungen beibehalten. Das Fundament der »magnetischen« Austauschphänomene ist die – unter Umständen auch zeitlich begrenzte – Bildung einer schwachen Bindung [2]. Relevant wird die Spinabhängigkeit der elektronischen Wechselwirkungsenergie allerdings erst dann, wenn die Zustandsfunktionen der beteiligten Partner überlappen. Da diese Überlappung im allgemeinen mit dem Abstand der Atome abnimmt, verringert sich auch die Austauschwechselwirkung stark mit dem Abstand. So resultiert bei endlicher Überlappung der Funktionen, und somit hinreichender Größe des Austauschintegrals, antiferromagnetisches Verhalten gekoppelter Spins.

Der andere Grenzfall einer schwachen Bindung, z.B. bei »Kontakt« der Zustandsfunktion mit geringer Überlappung bzw. bei der Überlappung einer Zustandsfunktion für  $S \neq 0$  mit der Funktion eines unbesetzten Zustands führt zu ferromagnetischem Verhalten.

Neben klassischen magnetischen Festkörperphänomenen ist die als Austauschwechselwirkung bezeichnete Erscheinung auch von Relevanz bei der Stabilisierung organischer Radikale im festen Zustand. Beispiele dafür sind das Radikal DPPH ( $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpicrylhydrazyl), das unter diesen Be-

dingungen über Jahrzehnte nicht abreagiert, sowie die Radikale in Huminstoffen [4] bzw. allgemein in kohlenstoffreichen Verbindungen von geologischer und technischer Relevanz.

Formal ähnliche Erscheinungen können in Lösungen paramagnetische Teilchen bei endlicher Fluidität in Form des Spinaustausches beobachtet werden [2, 3]. Auch dieser Effekt wird im wesentlichen bei schwachen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (z.B. Radikalen) induziert, wenn sich die Partikel auf den van der Waals-Abstand annähern. Die entsprechende Wechselwirkungsenergie ist wesentlich kleiner als die einer chemischen Bindung. Der Austausch vollzieht sich dann zwischen den Partnern in der Weise, dass die Veränderung des Spinzustandes der Partikel A vollständig kompensiert wird durch die entgegengesetzte Veränderung des Spins von B:



Da sich der Spinaustausch via Kollision der paramagnetischen Partikel vollzieht, besteht eine formale Analogie zu bimolekularen chemischen Reaktionen mit der Geschwindigkeit  $dc/dt = k_e C_A C_B$  ( $k_e$  – Austauschkonstante). Die Konstante  $k_e$  lässt sich bestimmen mit Hilfe der cw-Elektronenspinresonanz (ESR) unter Quantifizierung sowohl von Linienverbreiterungen, als auch von Linienverschmälerungen sowie von Linienverschiebungen [2–6]. Effektiver Spinaustausch kann nicht nur die Anisotropien innermolekularer magnetischer Wechselwirkungen, sondern auch die Hyperfeinaufspaltung selbst (s.u.) ausmitteln [2, 3, 5]. Damit ergeben sich verschiedene Anwendungsgebiete für die ESR-Untersuchung des Spinaustauschs: Die direkte Messung der Geschwindigkeitskonstanten von diffusionsabhängigen Kollisionen [5, 7] paramagnetischer Teilchen in Lösung, der Einfluss mikro- und makroskopischer Eigenschaften von Flüssigkeiten [5], die Bestim-



Dr. Reinhard Stößer,  
Seniorprofessor für Physikalische  
und Theoretische Chemie am Insti-  
tut für Chemie der Humboldt-Uni-  
versität zu Berlin. (Foto: privat)

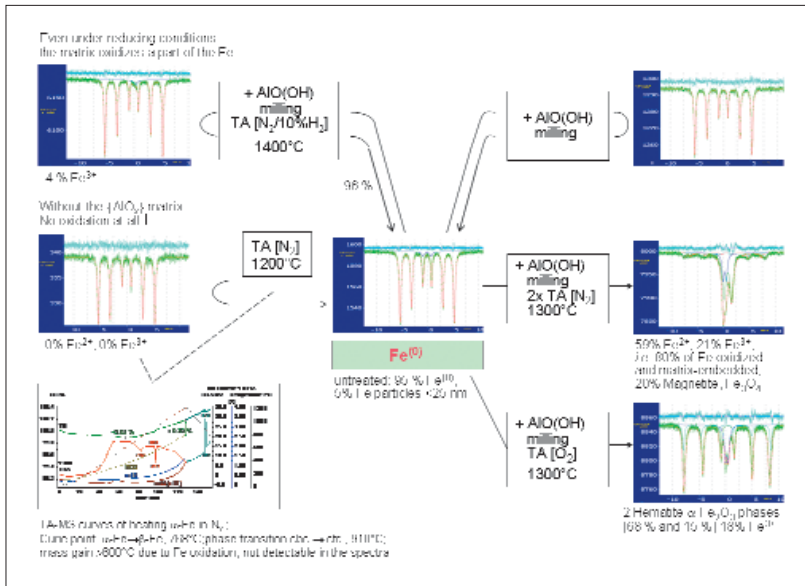


Abb. 2 Mössbauerspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen an Fe/AlOOH-Systemen. Teilnahme von Fe(O)-Spezies an Festkörperreaktionen.

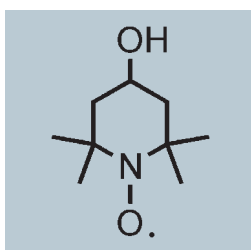


Abb. 3 Spinsonde TEMPOL

mung der Zahl der reaktiven und nichtreaktiven Kollisionen in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration der paramagnetischen Teilchen und der Temperatur. Hier ist zu bemerken, dass Radikalreaktionen in Lösungen im allgemeinen mit hoher Geschwindigkeit verlaufen und die Bestimmung der genannten Parameter mit z. T. erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Verwendet man jedoch sterisch gehinderte Radikale, z.B. TEMPOL (Abb. 3) u. ä. [7], so bleiben die Kollisionen im wesentlichen nicht-reaktiv – der Spinaustausch vollzieht sich infolge der resultierenden schwachen Wechselwirkung und die kinetisch relevanten Parameter lassen sich mit Hilfe der ESR [5–7] bestimmen.

### 2. Austauschwechselwirkung in Matrices mit para-, ferro- und ferrimagnetischen Subsystemen

Die Austauschwechselwirkung in den unter geeigneten Bedingungen erzeugten magnetischen Subsystemen führt hier zu lokal begrenzten, jedoch ausgeprägten para-, ferro- und antiferromagnetischen Bezirken, die sowohl für die Steuerung des Ablaufs spezifischer (u. a. katalytischer) chemischer Reaktionen sowie für die gezielte Veränderung elektrischer und magnetischer Eigenschaften von Festkörpern von Interesse sind. Ein Beispiel für Festkörpersysteme, in denen sich die genannten Magnetismusarten der Subsysteme sowohl in Koexistenz als auch in direkter Wechselwirkung mit der Matrix befinden, wurde auf folgende Art realisiert: Nach gemeinsamer mechanischer Aktivierung einer AlO(OH)-Matrix [9–12] mit Eisenpulvern (bzw. mit oxidischen Eisenverbindungen [13])

wurde die Matrix unter Verwendung verschiedener Gasatmosphären (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) schrittweise thermisch in das stabile α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überführt. Die sich dabei transformierende Matrix wirkt einerseits oxidierend, andererseits schützt sie sowohl Fe(II)- als auch Fe(III)-Spezies durch Inkorporation in das kristallisierende α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor weiteren chemischen Angriffen. Durch geeignete Kombination der matrixinternen mit externen, durch die Gasatmosphären induzierten Redoxprozessen lässt sich nicht nur eine Dotierung der Hauptkomponente, sondern auch der Phasenbestand des Produkts in weiten Grenzen steuern. Symbolisch ist das Ergebnis dieser Prozesse in Abb. 1 zusammengefasst. Das beschriebene Verfahren stellt eine variantenreiche Alternative zu bisher üblichen Prozeduren wie z. B. kontrolliertes Erstarren von Hochtemperaturschmelzen, Ionenimplantation u. ä. dar. Analytisch lassen sich die beteiligten Prozesse mit Hilfe der Mössbauer- und ESR-Spektroskopie sowie der thermischen Analyse verfolgen (Abb. 2) [9 13].

Wie die Mössbauer-Spektren ausweisen, lässt sich die magnetische Ordnung im Fe<sup>0</sup>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie im Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und entsprechenden Mischphasen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eindeutig anhand der charakteristischen magnetischen Aufspaltung und der z. T. erheblichen Hyperfeinfelder im Bereich 33 bis 51 T nachweisen [12, 13].

### 3. Nachweis und Quantifizierung des Spinaustauschs

3.1 Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren, aufgenommen bei den Mikrowellenfrequenzen 1.4, 9.3 und 34 GHz

Die Abb. 4 zeigt bis in den Temperaturbereich von etwa 400 K das erwartete Verhalten [5]: Mit Zunahme der thermisch induzierten Reorientierungsgeschwindigkeit der Spinsonde werden die anisotropen Hyperfein- und g-Anteile des TEMPOL sowohl in n-Octanol als auch in der ionischen Flüssigkeit ausge-

mittelt. Erstaunlicherweise verschwindet die  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstruktur bei weiterer Temperaturerhöhung in der n-Octanollösung für alle drei Frequenzbänder. Ursache dafür ist der Spinaustausch in der Flüssigkeit, der anhand der Austauschgeschwindigkeiten und der dazugehörigen Aktivierungsenergien quantifiziert werden konnte [5]. Im Unterschied zum n-Octanol bewirkt der Spinaustausch in der ionischen Flüssigkeit infolge der größeren Viskosität und der stärkeren Neigung zur Kompartiment- bzw. Käfigbildung zwar eine deutliche Linienverbreiterung der Hyperfeinübergänge, jedoch findet kein Kollaps zu einer Einzellinie statt. Ausgehend von diesen Befunden konnte quantitativ die spezifische Dynamik des Gelösten, gesteuert durch die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sowie der Temperatur, bestimmt werden. Die so ermittelten dynamischen Parameter sind geeignet, als Ausgangspunkt für das Verständnis des Ablaufs chemischer Reaktionen in speziellen Lösungsmitteln, wie z. B. ionische Flüssigkeiten [3, 5, 7], zu dienen.

3.2 Nachweis des Spinaustauschs anhand des Hyperfeinmusters der Methylprotonen der Sonden Parallel zu den charakteristischen Veränderungen der  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstruktur der Spinsonden kann auch die betragsmäßig wesentlich kleinere  $^1\text{H}$ -Hyperfeinstruktur der Methylprotonen der Sonden genutzt werden. Bei Zutritt von  $^3\text{O}_2$  tritt hier eine deutliche Linienverbreiterung infolge des Heisenbergschen Spinaustauschs zwischen den Sondenmolekülen und dem  $^3\text{O}_2$  auf. Diese Verbreiterung wird zur quantitativen Bestimmung von  $p_{\text{O}_2}$  in Lösungen sowie in Biosystemen genutzt. In sauerstofffreien Systemen resultieren Linienverbreiterungen und -verschiebungen infolge des Spinaustauschs zwischen den Sondenmolekülen. Diese vergleichsweise kleinen Effekte lassen sich nach einer Fourier-Analyse deutlich in den ESR-Leistungsspektren [7] identifizieren und zeigen sehr empfindlich, z.B. un-

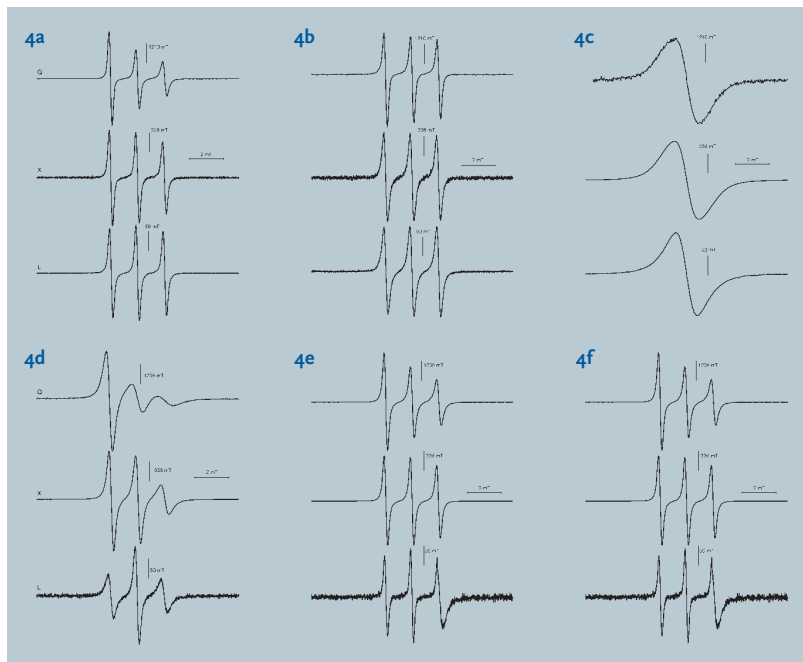


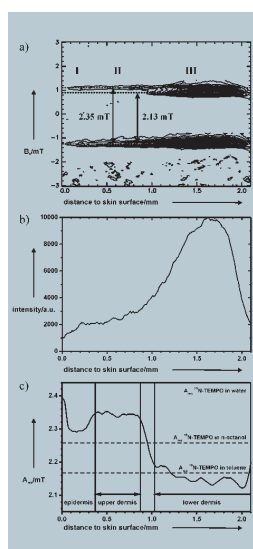
Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von TEMPOL in n-Octanol (a–c), bzw. in einer ionischen Flüssigkeit (d–f) [5], aufgenommen im L-, X-, bzw. Q-Band (a) und d) bei 293 K; b) und e) bei 353 K; c) bei 428 K; f) bei 420 K.

ter Verwendung unterschiedlich polarer Sonden, Käfigeffekte in ionischen Flüssigkeiten bereits bei kleinen Spinkonzentrationen an [5, 7].

#### 4. Spinaustausch und Matrixpolarität in fluiden und organisierten Systemen

Die ESR-Spektroskopie bezieht einen großen Teil ihrer Spezifik aus der Tatsache, dass aufgrund des Vektorcharakters des Spins, des Bahnmoments und der äußeren magnetischen Induktion anisotrope magnetische Eigenschaften resultieren. Dadurch wird es möglich, paramagnetische Moleküle und ihre Beeinflussung durch die Eigenschaften einer fluiden Matrix und nicht zuletzt durch die Konzentration des Gelösten bei unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten. Dabei kommt der Polarität des Lösungsmittels besondere Bedeutung zu [5, 7].

Der Mechanismus der ESR-Polaritätsbestimmung basiert darauf, dass sich die Spindichteverteilung [1, 2] innerhalb einer Spinsonde und damit die Hyperfeinkopplungskonstante durch die Wechselwirkung mit der Matrix in Abhängigkeit von deren Eigenschaften ändert. Im einfachsten Fall nimmt dabei die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung polarer Grenzstrukturen, z.B. in einem System hoher DK, zu und der Betrag der Kopplungskonstante steigt. Somit kann aus den experimentell bestimmten Kopplungskonstanten direkt auf die Polarität geschlossen werden, wenn durch die experimentellen Bedingungen bzw. durch entsprechende Simulationen [5, 7] der Effekt des Spinaus-



**Abb. 5**  
Penetration der Spinsonde  $^{15}\text{N}$ -TEMPO in humane Haut. (a) Konturplot der tomografischen Aufnahme, (b) Verteilungsprofil 30 Minuten nach der Inkubation mit einer 30 mM wässrigen Lösung, und (c) der Zuordnung der Hyperfeinaufspaltungen  $A_{\text{HJT}}$  zu verschiedenen Hautschichten (die Hyperfeinaufspaltungen der Sonde in den Lösungsmitteln Wasser, n-Octanol und Toluol sind markiert).

tauschs von Polaritäts- und Reorientierungseffekten separiert wurde.

In Kombination mit der ESR-Tomographie [7] lässt sich dann basierend auf Polaritätsunterschieden auf eine bevorzugte Lokalisierung der Sonde in einer heterogenen Matrix, wie z. B. beim In-vitro-Experiment an menschlicher Haut (siehe Abb. 5) schließen. Eine weitere Differenzierung ergibt sich, wenn Sonden verschiedener Struktur direkt oder an Pharmaka gebunden eingesetzt werden, und somit auf nichtinvasivem Wege der Aufenthaltsort und die lokale Konzentration zeitlich verfolgt werden können. Als Voruntersuchungen für diese Anwendung der ESR-Tomographie dienen gewöhnliche Experimente zur lateralen Diffusion von Spinsonden in verschiedenen fluiden Medien, wie z. B. ionische Flüssigkeiten bzw. Öl/Wasser-Systeme [7]. Schließlich soll noch eine direkte Anwendung des Spinaustauschs bei In-vivo-Untersuchungen angeführt werden, bei denen die Lebensdauer von Micellen, gefüllt mit spinaustauschenden Spinsonden als Wirkstoffmodelle, im Organismus von Mäusen ESR-spektroskopisch verfolgt werden konnte [14].

### Literatur

- [1] a) R. McWeeny: Coulson's Valence, Oxford University Press 1979.  
b) R. McWeeny, B. T. Sutcliffe: Methods of molecular quantum mechanics, Academic Press, London 1969.
- [2] Yu. Molin, K. M. Salikhov, K. Zamaraev: Spin exchange, Springer, Berlin, Heidelberg 1980.
- [3] K. M. Salikhov: *Appl. Magn. Reson.* (2010) 38, 237–256.
- [4] E. E. Roden, A. Kappler, I. Bauer, J. Jang, A. Paul, R. Stößer, H. Konishi, H. Xu: *Nature Geoscience* (2010) 3, 417–421.

- [5] R. Stößer, W. Herrmann, U. Marx, A. Brückner: *J. Phys. Chem. A* (2011) 115, 2939–2952.
- [6] R. Stößer, U. Marx, W. Herrmann, J. K. Jabor, A. Brückner: *J. Am. Chem. Soc.* (2010) 132, 9873–9880.
- [7] R. Stößer, W. Herrmann, A. Zehl, A. Laschewski, V. Strehmel: *Z. Phys. Chem.* (2006) 220, 1309–1342.
- [8] R. Stößer, M. Feist, K. Patzwald, M. Menzel, F. Emmerling: *J. Phys. Chem. Solids* (2011) 72, 794–799.
- [9] R. Stößer, M. Feist: *J. Phys. Chem. C* (2008) 112, 16438–16444.
- [10] R. Stößer, M. Nofz, M. Feist, G. Scholz: *J. Solid State Chem.* (2006) 179, 645–657.
- [11] R. Stößer, G. Scholz, J.-Y. Buzaré, G. Silly, M. Nofz, D. Schultze: *J. Am. Ceram. Soc.* (2005) 88, 2913–2922.
- [12] R. Stößer, M. Feist, M. Menzel, M. Nofz: *J. Am. Ceram. Soc.* (2010) 93, 1447–1456.
- [13] R. Stößer, M. Menzel, M. Feist: *Hyperfine Interactions* (2009) 190, 43–49.
- [14] K.-P. Moll, R. Stößer, W. Herrmann, H.-H. Borchert, H. Utsumi: *Pharm. Res.* (2004) 21, 2017–2024.

### Prof. Dr. Reinhard Stößer

Jg. 1939. Studium der Chemie 1960–1965; Promotion 1969; Habilitation 1975; Professor für Physikalische und Theoretische Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin seit 1993; Seniorprofessor an der Humboldt-Universität seit 2008.

### Dr. Werner Herrmann

Jg. 1952. Studium Chemie/Mathematik 1973–1977; Promotion 1983; Mitarbeiter an der FU Berlin seit 2003.

### Dr. Michael Feist

Jg. 1953. Studium der Chemie 1971–1975; Promotion 1980; wiss. Mitarbeiter an der Humboldt-Universität zu Berlin seit 1980.

**Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie**