

## The Versatile Electron Spin Polarization of *t*-Butyl Radicals in Solution\*

By G.-H. Goudsmit, F. Jent and H. Paul

Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstr. 190,  
CH-8057 Zürich, Switzerland

### *Chemically induced electron polarization (CIDEP) | Electron-nuclear cross-relaxation | Transient radicals | Time-resolved ESR-spectroscopy*

Transient *t*-butyl radicals  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  are generated in solution by laser flash and cw-photolysis and examined by time-resolved as well as steady-state ESR-spectroscopy. The electron spin polarization of the radical ensemble exhibits an initial E/A pattern which changes sign to an A/E polarization at later times. The ratio of the magnitudes of both polarizations and the times at which sign reversal occurs depend on solvent, temperature, and hyperfine state. A simultaneous computer simulation of the six inner line groups of the ESR-spectrum in dependence on time shows most of the phenomenon to be explainable by transformation of nuclear spin polarization in the radicals into electron spin polarization via electron-nuclear cross-relaxation with  $\Delta M = 0$ . In aqueous solution the effect is particularly pronounced, pointing to a rather small CIDEP. At low temperatures strongly different times of sign reversal for different hyperfine states indicate that, besides radical pair mechanism and cross-relaxation, additional mechanisms contribute to the electron spin polarization of *t*-butyl radicals.

Transiente *t*-Butylradikale  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  in Lösung wurden durch Laserblitz- und kontinuierliche Photolyse erzeugt und mittels zeitaufgelöster wie auch stationärer ESR Spektroskopie untersucht. Die Elektronenspinpolarisation des Radikalensembles weist anfänglich ein E/A Muster auf, das sich später in ein A/E Polarisationsmuster umwandelt. Das Intensitätsverhältnis beider Polarisationen und die Zeiten, zu welchen die Signalumkehr auftritt, hängen ab von Lösungsmittel, Temperatur und Hyperfeinzustand. Eine simultane Computersimulation der sechs inneren Liniengruppen des ESR-Spektrums in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, daß das Phänomen weitgehend durch eine Elektron-Kernspin-Kreuzrelaxation mit  $\Delta M = 0$  bedingte Umwandlung von Kernspinpolarisation der Radikale in Elektronenspinpolarisation erklärt werden kann. In wäßriger Lösung ist der Effekt besonders ausgeprägt, was auf einen kleinen CIDEP Effekt hinweist. Bei niedrigen Temperaturen zeigen stark unterschiedliche Signalumkehrzeiten für verschiedene Hyperfeinzustände an, daß neben Radikalpaar- und Kreuzrelaxationsmechanismus noch weitere Mechanismen zur Elektronenspinpolarisation der *t*-Butylradikale beitragen.

\* Presented as an Invited Lecture at the International Symposium "Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena", 26–31 July 1992, Konstanz, Germany.