

Abb. 16. Äquipotentiallinienfeld eines inhomogenen CdS-Kristalls.

Elektroden Abweichungen von einer Ohmschen Charakteristik verursachen. Die Äquipotentiallinien verschieben sich in diesen Bereichen mit Richtung und Größe der angelegten Spannung.

Einige ergänzende Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Physics Department, Radiation and Solid States Laboratorium, University New York, durchgeführt und einer der Autoren möchte für die Unterstützung durch die kurzfristige Bereitstellung von Mitteln und Geräten Herrn Prof. Dr. H. KALLMANN und Herrn Prof. Dr. W. BRANDT herzlich danken.

## Messungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten von Flüssigkeiten im schwachen Magnetfeld. $T_2$ in organischen Lösungsmitteln

Von J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 17 a, 405—410 [1962]; eingegangen am 19. März 1962)

Durch Kombination der erzwungenen transversalen Präzession von Protonenspins im schwachen Magnetfeld mit einer „schnellen“ Modulationsnachweistechnik lassen sich die Kernrelaxationszeiten auf einfache und empfindliche Weise messen. Für eine Reihe von reinen Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel für freie Radikale eine Rolle spielen, werden  $T_2$ -Werte bei  $H_0=15$  Oersted,  $H_1=0,7$  m Oe und einer Temperatur von 20 °C angegeben.

Für die magnetische Kernresonanzspektroskopie spielt die Messung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  eine bedeutende Rolle. Diese Zeitkonstanten sind ein Maß für den Übergang der Kernmagnetisierungs komponenten ins Gleichgewicht und bestimmen wesentlich Form und Stärke der Resonanzsignale. Wenn sich die Untersuchungsprobe in einem magnetischen Gleichfeld  $H_z=H_0$  befindet, so charakterisiert  $T_1$  die exponentielle Annäherung von  $M_z$  an den thermischen Gleichgewichtswert

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad (1)$$

(Kernsuszeptibilität  $\chi_0$ ) nach Einschalten des Magnetfeldes und  $T_2$  den exponentiellen Abfall von  $M_x$  und  $M_y$ . Für die Messung von  $T_2$  besteht die Schwierigkeit, daß sich Inhomogenitäten des Magnetfeldes scheinbar ähnlich auf den Zerfall der Transversalmagnetisierung auswirken, wie die die Lebensdauer von Spinzuständen begrenzenden typischen Proben eigenschaften, die studiert werden sollen. Man ist

deshalb im allgemeinen auf Meßverfahren angewiesen, die diesen Einfluß ausschalten, wie Spin-Echos<sup>1</sup> oder erzwungene transversale Präzession<sup>2, 3</sup>. Bei der zweiten für die Messung längerer Relaxationszeiten in Flüssigkeiten zu bevorzugenden Methode wird der Magnetisierungsvektor in die zum äußeren Magnetfeld senkrechte Ebene gedreht und dann der Abfall in Gegenwart eines gegenüber den Feldinhomogenitäten starken hochfrequenten Wechselfeldes gemessen, das in Frequenz und Umlaufsinn der Larmorfrequenz der untersuchten Kerne entspricht. Der Kernmagnetisierungsvektor wird entweder durch einen 90°-Impuls<sup>2</sup> oder durch Abstoppen eines schnellen adiabatischen Durchgangs in Resonanzmitte<sup>3</sup> in die  $x, y$ -Ebene gekippt, nachdem er sich durch genügend langen Aufenthalt der Probe im Magnetfeld in  $z$ -Richtung aufgebaut hat. In der vorliegenden Arbeit wird eine abgewandelte Methode zur Messung der Relaxationszeiten auch in schwachen Magnetfeldern beschrieben und an Hand von

<sup>1</sup> E. HAHN, Phys. Rev. 80, 580 [1950]. — H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 [1954]. — S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. 29, 688 [1958].

<sup>2</sup> J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris 248, 92 [1959].  
<sup>3</sup> G. BONERA, L. CHIODI, L. GIULOTTO u. G. LANZI, Nuovo Cim. 14, 119 [1959].



Beispielen demonstriert, die nicht nur wesentlich kleineren Aufwand als die Verfahren<sup>2</sup> und<sup>3</sup> erfordert, sondern außerdem eine Reihe weiterer Vorteile besitzt. Die Verbindung von erzwungener transversaler Präzession mit der schnellen Modulations-Nachweistechnik<sup>4</sup> gestattet es, die Relaxationszeiten mit einem beliebigen Kernresonanzspektrometer zu messen.

Die in Anm.<sup>3</sup> ausführlich beschriebene  $T_2$ -Messung mittels erzwungener transversaler Präzession benötigt zur Erfassung der mit dem Hochfrequenzfeld in Phase befindlichen Magnetisierungskomponente eine Blochsche Zweispulenanordnung bzw. ein Brückennachweisverfahren mit direkt gekoppelten Verstärkern, welche bei kleinen Änderungen des Gleichgewichtes stark drifteten. Damit der schnelle Durchgang wirklich genau in Resonanz angehalten und eine Präzisionsmessung von  $T_2$  möglich wird, mußte ein komplizierter Diskriminatorkreis vorgenommen werden. Die Gegenwart einer „schnellen Modulation“ gestattet in der vorliegenden Arbeit indessen die Verwendung eines empfindlichen, auf den Nachweis von Kernresonanzabsorption beschränkten entdämpften Q-Meters<sup>5</sup> mit phasenempfindlichem Detektor. Aus diesem Grunde können die Messungen trotz der  $H_0^{3/2}$ -Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses in einem nur mit Luftspulen erzeugten Magnetfeld erfolgen, in welchem die Resonanzeingestellung ohne zusätzlichen Aufwand reproduzierbar möglich ist. Weil das schwache Feld im allgemeinen homogener ist, kommt man mit sehr kleinen Hochfrequenzfeldern aus. Es läßt sich damit  $T_2$  für kleinste Feldwerte angeben.

Die Möglichkeit einer Messung der Relaxationszeiten im starken und im schwachen Magnetfeld besitzt darüber hinaus ein prinzipielles Interesse für die Überprüfung der Theorie der Kernrelaxation in Flüssigkeiten. Denn im gleichen Arbeitsgang kann – wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit –  $T_1$  gemessen werden, indem man der Kernmagnetisierung vor dem Resonanzdurchgang mehr oder weniger Zeit gibt sich aufzubauen. Schließlich interessiert das Relaxationsverhalten von schwach konzentrierten freien Radikal-Lösungen, bei denen sich der OVERHAUSER-Polarisationseffekt zu einer beträchtlichen Empfindlichkeitssteigerung ausnutzen läßt.

## Beschreibung der Methode

Die Flüssigkeitsprobe mit Atomkernen, die ein gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$  besitzen und deren Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden sollen, befindet sich in einem Magnetfeld

$$\begin{aligned} H_z &= H_0 + h + H_m \cos \omega_m t, \\ H_x &= 2 H_1 \cos \omega_m t, \\ H_y &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Es bedeuten:  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz  $\gamma H_0$ ,  $h$  die Abweichung des Gleichfeldes von Resonanz und  $\omega_m$  bzw.  $H_m$  Frequenz und Amplitude der schnellen Modulation. Wenn  $T_2^*$  die für die Linienbreite verantwortliche „Relaxationszeit“ (unter Einschluß der Feldinhomogenitäten) bezeichnet, so muß gelten

$$\omega_m, \gamma H_m \gg (1/T_2^*).$$

Die Inhomogenitätsbreite im benutzten Magnetfeld beträgt etwa  $\delta H_0 = 0,12$  mOe oder  $T_2^* = 0,3$  sec. Transversale Relaxationszeiten, die dagegen kurz sind, werden direkt aus der Linienbreite bestimmt. Für längere  $T_2$  wird ein Wert  $h = h^*$  außerhalb der Zentrallinie eingestellt, genügend lange (gegenüber  $T_1$ ) gewartet, bis sich eine starke Kernmagnetisierung aufgebaut hat, und dann schnell adiabatisch in die Zentralresonanz ( $h = 0$ ) hineingegangen. Nahezu der volle Magnetisierungsvektor wird somit in die Transversalebene gebracht, wo er in Phase mit  $H_1$  präzidiert. Dieses Wechselfeld ist stark genug, um auch bei Feldinhomogenitäten die infinitesimalen Anteile mit verschiedener Frequenz umlaufender Kernspins zu synchronisieren. Der Abfall der Magnetisierung liefert daher das echte  $T_2$ . Folgende weitere Bedingungen müssen erfüllt werden:

für das HF-Feld

$$H_1 J_0(x) \gg \delta H_0, \quad (3a)$$

für die Gleichfeldänderung beim Hineingang in Resonanz

$$\frac{1}{T_2} \ll \left| \frac{1}{H_1 J_0(x)} \right| \frac{dh}{dt} \ll |\gamma H_1 J_0(x)|. \quad (3b)$$

Das Auftreten von  $J_0(x)$ , der BESSEL-Funktion 0-ter Ordnung vom Argument  $x = \gamma H_m / \omega_m$  erklärt sich aus der Verwendung der Feldmodulation<sup>4</sup>. Die für das Zustandekommen einer Zentralresonanz um  $h = 0$  herum bzw. der ersten Seitenresonanz um

<sup>4</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARikh, Z. Naturforschg. **16a**, 1063 [1961].

<sup>5</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforschg. **13a**, 194 [1958].

$h = \pm \omega_m/\gamma$  herum verantwortlichen Hochfrequenzfeldstärken sind dabei nämlich  $H_1 J_0(x)$  bzw.  $H_1 J_1(x)$ .

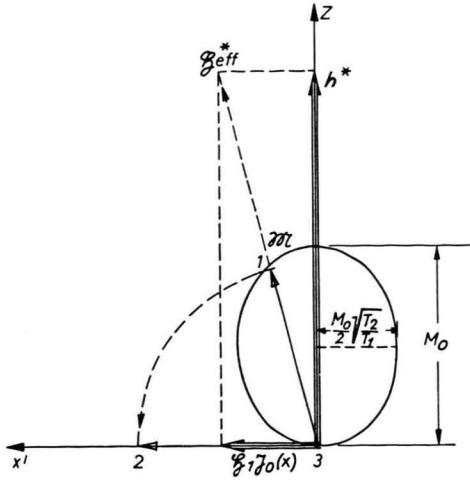


Abb. 1. Bewegungsablauf des makroskopischen Kernmagnetisierungsvektors im mitrotierenden Koordinatensystem. Die  $y'$ -Komponente ist durch das starke  $H_1$ -Feld weggeseättigt. Beim langsam Durchgang bewegt sich die Vektorspitze auf der Ellipse. Beim schnellen adiabatischen Hineingang wird die Magnetisierung in die Beobachtungsebene gekippt. Weitere Erklärung im Text.

Abb. 1 zeigt den Bewegungsablauf der Kernmagnetisierung  $\mathfrak{M}$  in einem mit der Frequenz  $\omega_0$  rotierenden Koordinatensystem. Wegen der benachbarten Seitenbänder lässt man die Anfangsmagnetisierung sich in einer Richtung „1“ aufbauen, die nicht genau in  $z$ -Richtung zeigt.  $\mathfrak{M}$  hat also eine kleine Komponente  $u$  in  $x'$ -Richtung. Die Komponente  $v$  in  $y'$ -Richtung ist infolge des starken  $H_1$ -Feldes praktisch weggeseättigt. Der adiabatische Hineingang in die Zentralresonanz lässt  $\mathfrak{M}$  dem effektiven Feld  $\mathfrak{H}_{\text{eff}} = \vec{h} + \mathfrak{H}_1 J_0$  folgen. In Resonanz, Stellung „2“, ist  $h = 0$ . Von „2“ nach „3“ verkürzt sich der Vektor mit der Zeitkonstanten  $T_2$ . In „3“ ist  $u$  gleich Null, durch Sättigung ist  $M_z$  fast Null und  $v$  sehr klein. Wenn der Magnetfeldwert wieder auf  $h^*$  (Stellung „1“) zurückgenommen wird, wächst  $\mathfrak{M}$  wieder aus der Sättigung heraus. Ein Maß für  $T_1$  erhält man durch Beobachtung der Anfangsamplituden in „2“ als Funktion der Wartezeit in „1“.

Für eine präzise und getrennte Messung der Relaxationszeiten muß neben den Bedingungen (3 a)

und (3 b) sichergestellt sein, daß  $\mathfrak{M}$  in Anfangsstellung „1“ wirklich in Richtung des effektiven Feldes zeigt, dem es beim Umkip-Prozeß folgt, und daß Beimengungen der anderen Relaxationszeit in der Meßkurve vernachlässigbar sind. Aus den BLOCH-schen Gleichungen<sup>6</sup> für die Zentralresonanz<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} \dot{u} - \gamma h v + (u/T_2) &= 0, \\ \dot{v} + \gamma h u - \gamma H_1 J_0 M_z + (v/T_2) &= 0, \\ \dot{M}_z + \gamma H_1 J_0 v + (M_z - M_0)/T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

ergibt sich stationär für Stellung „1“ von Abb. 1, wenn zur Erfüllung von (3) gilt

$$\gamma^2 H_1^2 J_0^2(x) T_1 T_2 \gg 1: \quad (5)$$

$$\begin{aligned} v_0 &\ll u_0, \quad M_{z0} \quad \text{und} \\ \frac{u_0}{M_{z0}} &= \frac{\gamma^2 h^* H_1 J_0(x) T_2^2}{1 + \gamma^2 h^{*2} T_2^2} \approx \frac{H_1 J_0(x)}{h^*} \end{aligned} \quad (6 \text{ a})$$

sowie

$$M \approx \sqrt{u_0^2 + M_{z0}^2} \approx \frac{\sqrt{1 + (H_1^2 J_0^2/h^{*2})}}{1 + (H_1^2 J_0^2/h^{*2}) (T_1/T_2)} M_0. \quad (6 \text{ b})$$

Das bedeutet: die Anfangseinstellung  $h = h^*$  muß erfüllen

$$\gamma^2 h^{*2} T_2^2 \gg 1, \quad (7)$$

eine Forderung, die mit

$$\gamma^2 h^{*2} \ll \omega_m^2 \quad (8)$$

in Einklang zu bringen ist (das erste Seitenbandsignal darf nicht stören).

Für die  $T_1$ -Messung aus  $M(t)$ , dem Betrag von  $\mathfrak{M}$  zur Zeit  $t$  Sekunden nach der Zurückstellung des Magnetfeldes von  $h = 0$  auf  $h^*$  ergibt sich aus (4) unter der Voraussetzung  $u(t), M_z(t) \gg v(t)$  die Zeitabhängigkeit

$$\begin{aligned} \frac{dM(t)}{dt} &= - \frac{h^{*2}}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{M(t)}{T_1} \\ &\quad - \frac{H_1^2 J_0^2(x)}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{M(t)}{T_2} + \frac{h^* M_0}{\sqrt{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}}} \frac{1}{T_1}. \end{aligned}$$

$M(t)$  wächst also von praktisch Null mit der Zeitkonstanten

$$\frac{1}{\tau} = \frac{h^{*2}}{H_1^2 J_0^2 + h^{*2}} \cdot \frac{1}{T_1} + \frac{H_1^2 J_0^2(x)}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{1}{T_2} \quad (9)$$

auf einen Maximalwert  $M(\infty)$ , der durch (6 b) gegeben ist.

<sup>7</sup> Wegen des dauernd vorhandenen  $H_1$ -Feldes nach (3 a) tritt die Gleichfeldinhomogenität in keiner der folgenden Beziehungen mehr in Erscheinung.

<sup>6</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. **70**, 464 [1946].

Der Fehler schließlich, der bei der  $T_2$ -Messung entsteht, wenn der adiabatische Durchgang nicht genau in Resonanz angehalten wird, ist bereits in der Literatur angegeben worden<sup>3</sup>.

### Apparat und experimentelle Durchführung

Die wesentlichen Bestandteile des Kernresonanzspektrometers für schwache Magnetfelder wurden bereits in einem anderen Zusammenhang beschrieben<sup>8</sup>. Inzwischen wurden einige Verbesserungen eingeführt, vor allem was die Empfindlichkeit anbetrifft. Zur Messung von  $T_1$  und  $T_2$  finden zusätzlich ein Modulationsgerät, das gleichzeitig die für den adiabatischen Durchgang erforderlichen Feldänderungen und die Modulation erzeugt, und ein geeignetes Nachweissystem Verwendung. Das Probenvolumen beträgt 10 ml. Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild der Anordnung, Abb. 3 die Schaltung des Modulationsgerätes. Dieses ist im Prinzip ein Stromregler, auf den Wechsel- und Gleichfeldänderungen als Sollwert gegeben werden. Dadurch wird höchste Präzision erreicht. Im Wechselspannungspfad können Phase und Amplitude der schnellen Modulation, im Gleichspannungspfad Hub und Zeitkonstante für die adiabatische Feldänderung eingestellt werden. Der phasenempfindliche Detektor arbeitet mit kleinen Zeitkonstanten (0,03 und 0,3 sec). Er steuert einen Oszilloskop mit Bildspeicherung<sup>9</sup>, auf dem der exponentielle

Abfall der Kernmagnetisierung direkt erscheint und über Tage festgehalten werden kann. Die Zeitmessung erfolgt durch Dunkelsteuerung mit einer bekannten Frequenz, die Amplitudenmessung mit Hilfe bekannter einblendbarer Spannungen. Zur Kontrolle von Kernresonanz- und Modulationsphaseneinstellung wird auf einem zweiten Oszilloskop die LISSAJOUS-Figur zwischen Signal- und Vergleichsspannung beobachtet. Zur Sicherstellung der während des Meßvorganges erforderlichen Stabilität des mit HELMHOLTZ-Spulen erzeugten Gleichfeldes dient ein elektronischer Regler mit einer Stromkonstante von fast  $1 : 10^6$  (s. Anm.<sup>10</sup>). Äußere Magnetfeldstörungen sind auszuschalten.

Die Modulationsfrequenz  $\omega_m$  wird zum Vermeiden von Modulationsbrumm und besonders, damit man  $h^*$  in (6 b), (7) und (9) trotz (8) groß genug machen kann, möglichst hoch gewählt. Andererseits erscheinen die Signale als Amplitudenmodulation der relativ niedrigen Protonenresonanzfrequenz. Zur höchsten Empfindlichkeit will man im Q-Meter eine schmale Durchlaßkurve einstellen<sup>5</sup>. Die durch die Amplitudenmodulation bedingten Seitenfrequenzen dürfen aber noch nicht wesentlich geschwächt werden. Aus diesen Gründen wurde bei  $\omega_m = 2\pi \cdot 130$  Hz gearbeitet. Die günstigste Einstellung der Modulation ist aus der betreffenden Originalarbeit<sup>4</sup> zu ersehen.

Die experimentell eingestellten Parameter übersieht man am besten aus einem langen Resonanzdurchgang, Abb. 4, unter den gleichen Bedingungen, mit denen die Relaxationszeitmessungen erfolgen. Aus dem

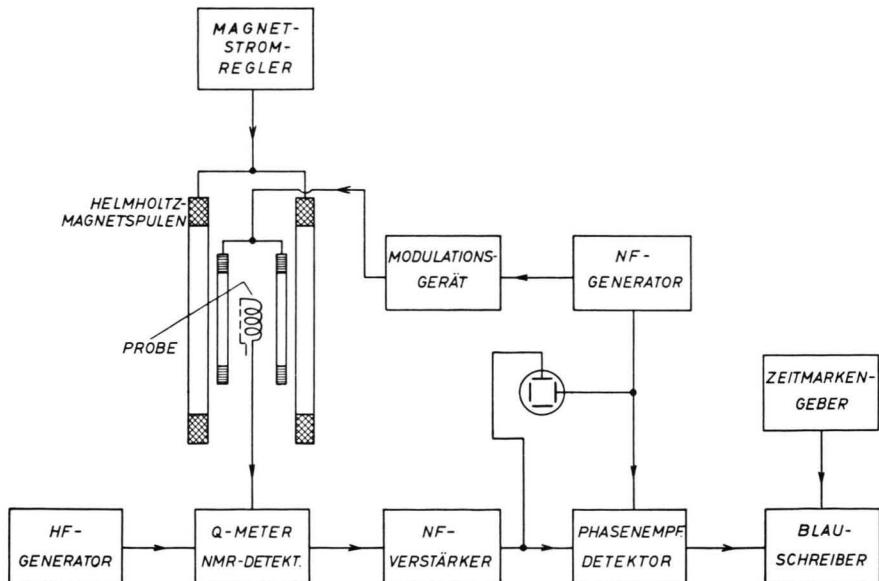


Abb. 2. Blockschaltbild der Meßanordnung.

<sup>8</sup> W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **15a**, 927 [1960].  
<sup>9</sup> „Blauschreiber“ von Firma Wandel und Goltermann, Reutlingen.

<sup>10</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. angew. Phys. **13**, 348 [1961].

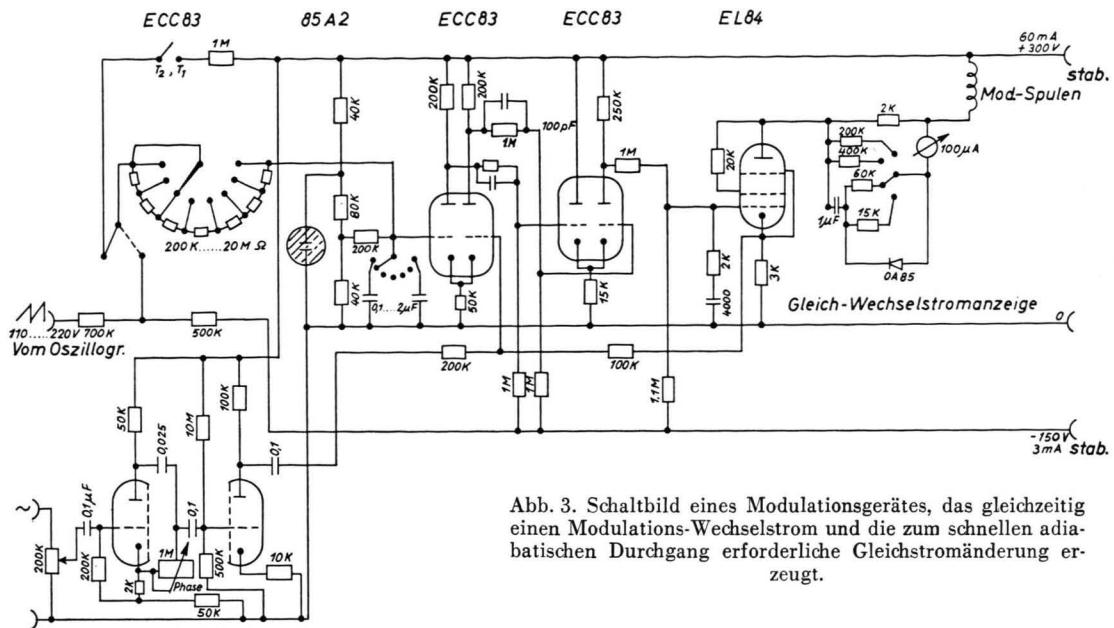


Abb. 3. Schaltbild eines Modulationsgerätes, das gleichzeitig einen Modulations-Wechselstrom und die zum schnellen adiabatischen Durchgang erforderliche Gleichstromänderung erzeugt.

gegebenen Abstand zwischen Zentral- und Seitenresonanzen (=Modulationsfrequenz) entnimmt man

$$H_1 J_0 = 2,5 \text{ mOe} \quad (\approx \text{Linienbreite}),$$

sowie für Stellung „1“  $h^* = 16,5 \text{ mOe}$ . Diese Werte erfüllen die Forderungen (3 a), (5) und (7). (8) ist soweit gesichert, daß die Seitenlinie nur unwesentlichen Einfluß ausübt, zumal der Modulationsparameter  $x$  auf eine möglichst geringe Sättigungsverbreiterung der Seitenresonanzen eingestellt werden kann. Weiterhin zeigen (6 b) und (9) mit diesen Zahlenwerten, daß wirklich nahezu der volle Magnetisierungsvektor zur Verfügung steht und dieser sich mit  $T_1$  aufbaut. Zur Erfüllung von (3 b) können die Zeitkonstanten für  $dh/dt$  im Modulationsgerät passend eingestellt werden.

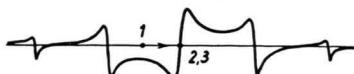


Abb. 4. Protonenresonanz beim langsamen Durchgang bei den gleichen Bedingungen, unter denen die  $T_2$ -Messung mit schnellem Hineingang erfolgt. Erklärung im Text.

Beispiele für durchgeführte Messungen zeigen die Abb. 5 und 6.

### Meßergebnisse für $T_2$

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Kern- und Elektronenrelaxation in Lösungen von freien Radikalen waren Angaben der Relaxationszeiten in reinen Lösungsmitteln und in schwach konzentrierten Radikallösungen erwünscht. Zu diesem Zweck wurde  $T_2$  für eine Reihe von niederviskosen Flüssig-

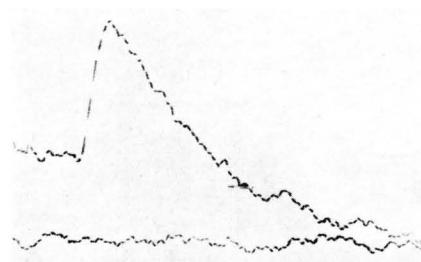


Abb. 5. Beispiel einer  $T_2$ -Messung. Substanz: nicht entgastes Wasser, Protonenresonanzfrequenz: 65 kHz, Zeitskala: 10 Punkte = 1 sec, Apparatezeitkonstante: 0,3 sec.

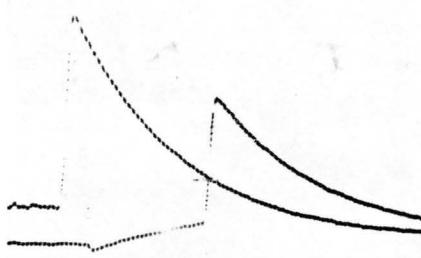


Abb. 6.  $T_2$ - und  $T_1$ -Messung an Tetrahydrofuran mit Phenanthren-Ionen. Erhöhte Empfindlichkeit durch Anregung der Elektronenresonanz (OVERHAUSER-Effekt). Daten wie Abb. 5, nur Zeitkonstante 0,03 sec. Für die  $T_1$ -Messung entspricht die linke Kurve  $M(\infty)$ , die rechte  $M(t)$ , wobei  $t$  von der kleinen Auslenkung der Nulllinie unten links an zu zählen ist.

keiten gemessen (Tab. 1), da die Literatur hierüber verhältnismäßig wenig Auskunft gibt. Alle Daten beziehen sich auf ein Magnetfeld von etwa 15 Oe und

	$T_2$ (sec)		Literaturwerte	
	an Luft	entgast	$T_2$ (sec)	$T_1$ (sec)
Wasser	2,3	3,0	2,7 ( 0,7; 25°) <sup>11</sup> 2,7 ( 0,5; 20°) <sup>13</sup> 3,1 (1650 ; 23°) <sup>14</sup> 2,65 (6500 ; 24°) <sup>15</sup>	3,6 ( 250; 25°) <sup>11</sup> 3,2 (1650; 23°) <sup>14</sup> 3,3 (6500; 24°) <sup>15</sup>
	3,1	11	11 ( 0,7; 25°) <sup>11</sup> 16 ( 0,5; 20°) <sup>13</sup> 10 (7000; ) <sup>16</sup> 18,5 (6500; 24°) <sup>15</sup>	18 ( 250; 25°) <sup>11</sup> 19 (1650; 20°) <sup>17</sup> 18,5 (6500; 24°) <sup>15</sup>
	3,7	10	—	15 (1650; 20°) <sup>17</sup>
Methanol	2,5	5,8	2,5 ( 0,7; 25°) <sup>11</sup> 6,5 (1650; 22°) <sup>14</sup>	2,5—8,5 (250; 25°) <sup>11</sup> 7,5 (1650; 22°) <sup>14</sup>
Äthanol	1,7	2,9	2,3 ( 0,7; 25°) <sup>11</sup> 3,1 (1650; 22°) <sup>14</sup>	2,2 ( 250; 25°) <sup>11</sup> 3 (1650; 22°) <sup>14</sup>
Äther	4,1	11	—	14,5 (1650; 20°) <sup>17</sup>
Dioxan	2,6	4,0	—	—
Dimethylglykol	3,1	6,8	—	—
Tetrahydrofuran	3,3	12	—	—

Tab. 1. Gemessene  $T_2$ -Werte für verschiedene organische Flüssigkeiten ( $H_0=15$  Oe,  $H_1=7$  mOe,  $t=20$  °C) und Vergleichswerte aus der Literatur (die Klammerangaben beziehen sich auf das jeweils benutzte Magnetfeld und die Temperatur).

eine Temperatur von 20 °C. Die Empfindlichkeit der  $T_1$ -Messung reichte in den meisten Fällen nicht aus, eine verbesserte Apparatur ist in Vorbereitung. Daraus wurden zum Vergleichen die von anderen Autoren in größerer Zahl veröffentlichten  $T_1$ -Werte herangezogen. Um sicherzustellen, daß die nicht zum ersten Mal beobachteten Abweichungen<sup>11</sup> der beiden Relaxationszeiten voneinander nicht auf den Einfluß kleiner Reste von paramagnetischen Gasen zurückzuführen sind, wurden besonders beim Benzol eine Reihe verschiedener Methoden zur Entgasung erprobt. Die Meßergebnisse erwiesen sich jedoch als reproduzierbar. Nach der Theorie<sup>12</sup> erwartet man  $T_1=T_2$ , da die Korrelationszeiten  $\tau_c$  in der Größenordnung  $10^{-10}$  bis  $10^{-12}$  sec liegen und  $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$

<sup>11</sup> J. G. POWLES u. D. CUTLER, Nature, Lond. **184**, 1123 [1959] und 8. Coll. Ampere **12**, 135 [1959].

<sup>12</sup> J. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955]. — R. KUBO u. K. TOMITA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 888 [1954]. — J. SOLOMON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **25**, 261 [1956].

<sup>13</sup> G. HOCHSTRASSER, Helv. Phys. Acta **34**, 189 [1960].

ist. Als mögliche Erklärung könnte eine genügend langsam schwankende Skalarkopplung zwischen den Protonenspins in Frage kommen. Damit ist allerdings noch nicht die Abweichung zu den Ergebnissen erklärt, die direkt aus der Linienbreite im Erdfeld erhalten wurden<sup>13</sup>. Diese weist auf eine  $H_1$ -Abhängigkeit hin. Die  $T_2$ -Werte der ersten Spalte, bei dem sich die Flüssigkeiten in Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft befanden, weichen nicht viel voneinander ab, außerdem ist hier  $T_1 \approx T_2$ . Wesentlicher Relaxationsmechanismus ist dabei in allen Lösungsmitteln die Wechselwirkung der Protonenspins mit den gelösten O<sub>2</sub>-Molekülen. Zur weiteren Diskussion sind genauere Vergleichsmessungen von  $T_1$  und  $T_2$  vorgesehen.

<sup>14</sup> G. BONERA, L. CHIODI, G. LANZI u. A. RIGAMONTI, Nuovo Cim. **17**, 198 [1960].

<sup>15</sup> J. SOLOMON, J. Phys. Rad. **20**, 768 [1959].

<sup>16</sup> S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

<sup>17</sup> G. CHIAROTTI, G. CHRISTIANI u. L. GIULOTTO, Nuovo Cim. **1**, 863 [1955].