

Kernmagnetische Relaxation von Dreispinmolekülen im flüssigen oder adsorbierten Zustand bei anisotroper Bewegung

VON HORST SCHNEIDER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig
(Z. Naturforschg. **19 a**, 510—512 [1964]; eingegangen am 19. März 1964)

Die durch die Wirkung der intramolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung hervorgerufene kernmagnetische longitudinale und transversale Relaxation von Molekülen im flüssigen und adsorbierten Zustand, die drei gleiche Kerne mit dem Spin $1/2$ in beliebiger Anordnung enthalten, wird mit Hilfe der erweiterten REDFIELDschen Theorie berechnet. Dabei werden besonders die Abweichungen von einer reinen Exponentialfunktion und der Einfluß der anisotropen Diffusion untersucht.

Für verschiedene Untersuchungen (z. B. an Mehrphasensystemen) ist es von Interesse, inwieweit die kernmagnetische Relaxation von Mehrspinmolekülen schon im Einphasensystem von einer Exponentialfunktion abweicht. Diese Untersuchungen wurden bisher nur für den Fall durchgeführt, daß die thermische Bewegung der Moleküle durch die klassische Rotationsdiffusion der Moleküle nach FURRY¹ beschrieben wird²⁻⁵.

In der vorliegenden Arbeit werden die Differentialgleichungen für die longitudinale und transversale Magnetisierung von Dreispinmolekülen beliebiger Anordnung im flüssigen und adsorbierten Zustand unter Verwendung der halbklassischen Theorie der Relaxation nach REDFIELD^{6,7} und der von PFEIFER⁸ angegebenen Ergänzung (Imaginärterme der Spektraldichtefunktion) berechnet. Hierfür müssen die Voraussetzungen erfüllt sein, daß die Korrelationszeiten der Bewegung klein gegen die Relaxationszeiten (im Vergleich zur LARMOR-Frequenz aber beliebig) und die Linienbreiten klein gegen den Abstand der Resonanzlinien voneinander sind. Die intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung der drei starr miteinander verbundenen identischen Kerne mit dem Spin $1/2$ sei die einzige Ursache für den Relaxationsvorgang. Die thermische Bewegung der Moleküle werde durch eine anisotrope, aber rotationssymmetrische Diffusion der Moleküle beschrieben^{9,10}.

1. Berechnung der Korrelationsfunktionen für anisotrope Bewegung bei Mehrspinmolekülen

Die Berechnung wird analog zu der in den beiden Arbeiten von WOESSNER^{9,10} durchgeführt. — Wir betrachten die Korrelationsfunktionen bezüglich zweier Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , die miteinander einen konstanten Winkel φ bilden. Für die entsprechenden Spektraldichten gilt dann¹¹

$$J_i(\omega) = \int_0^{\infty} \langle F_i^*[\mathbf{r}_2(t+\tau)] F_i[\mathbf{r}_1(t)] \rangle \cdot \exp(j\omega\tau) d\tau. \quad (1)$$

a) Bevorzugte Rotation um eine Achse⁹:

Die internuklearen Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 bilden mit der Rotationsachse die Winkel Δ_1 und Δ_2 , die Differenz der entsprechenden Azimutwinkel φ' folgt aus Δ_1 , Δ_2 und φ . Damit erhalten wir für die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \langle F_i^*[\mathbf{r}_2(t+\tau)] F_i[\mathbf{r}_1(t)] \rangle &= K_i' (A' \cdot \exp\{-\tau/\tau_{c1}\} + B' \cdot \exp\{-\tau/\tau_{c2}\} \\ &\quad + C' \cdot \exp\{-\tau/\tau_{c3}\}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{mit } K_0' = \frac{1}{5}, \quad K_{\pm 1}' = \frac{1}{30}, \quad K_{\pm 2}' = \frac{1}{15}, \quad (3)$$

τ_c = Korrelationszeit der Rotation um die bevorzugte Achse, τ_{c1} = Korrelationszeit der isotropen Rotation, $\tau_{c2}^{-1} = (\tau_{c1}^{-1} + \tau_c^{-1})$,

$$\tau_{c3}^{-1} = \begin{cases} \tau_{c2}^{-1} & \text{für stochastische Sprünge um} \\ & \text{die Rotationsachse zwischen} \\ & \text{drei äquidistanten Gleichgewichtslagen,} \\ (\tau_{c1}^{-1} + 4\tau_c^{-1}) & \text{für eine stochastische Diffusion} \\ & \text{um die Rotationsachse} \\ & \text{zwischen unendlich vielen} \\ & \text{Gleichgewichtslagen,} \end{cases} \quad (4)$$

$$A' = (3 \cos^2 \Delta_1 - 1) (3 \cos^2 \Delta_2 - 1),$$

$$B' = 3 \cdot \sin 2 \Delta_1 \cdot \sin 2 \Delta_2 \cdot \cos \varphi', \quad (5)$$

$$C' = 3 \cdot \sin^2 \Delta_1 \cdot \sin^2 \Delta_2 \cdot \cos 2 \varphi'.$$

b) Anisotrope Rotation¹⁰:

\mathcal{R}_i ($i=1, 2, 3$) seien die Rotations-Diffusionskoeffizienten um die Hauptachsen eines molekülfesten Ellipsoids, die zugleich Achsen eines Koordinatensystems darstellen, mit dessen z-Achse \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die Winkel Δ_1 und Δ_2 bilden. Die Differenz der entsprechenden Azimutwinkel sei φ' . Wir betrachten den rotationssymmetrischen Fall ($\mathcal{R}_2 = \mathcal{R}_3$) und erhalten für die Korrelationsfunktion wieder Gl. (2) mit (3), (5) und

$$\tau_{c1}^{-1} = 6 \mathcal{R}_2, \quad \tau_{c2}^{-1} = \mathcal{R}_1 + 5 \mathcal{R}_2, \quad \tau_{c3}^{-1} = 4 \mathcal{R}_1 + 2 \mathcal{R}_2. \quad (6)$$

c) Spezieller Fall:

Wir nehmen an, daß die Kerne in einer Ebene angeordnet sind und die Achse der besonderen Rotation senkrecht dazu steht. Dann erhält man für die Korrelationsfunktion den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle F_i^*[\mathbf{r}_2(t+\tau)] F_i[\mathbf{r}_1(t)] \rangle &= K_i' (\exp\{-\tau/\tau_{c1}\} + 3 \cos 2 \varphi \exp\{-\tau/\tau_{c3}\}), \end{aligned} \quad (7)$$

wobei $0 \leq \tau_{c3}/\tau_{c1} \leq 1$ für die bevorzugte Rotation um eine Achse und $0 \leq \tau_{c3}/\tau_{c1} \leq 3$ für die rotationssymmetrische anisotrope Bewegung ist.

¹ W. H. FURRY, Phys. Rev. **107**, 7 [1957].

² P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **109**, 1153 [1958].

³ G. W. KATTAWAR u. M. EISNER, Phys. Rev. **126**, 1054 [1962].

⁴ P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **128**, 650 [1962].

⁵ H. SCHNEIDER, Ann. Phys., Lpz., im Druck.

⁶ A. G. REDFIELD, IBM Journal **1**, 19 [1957].

⁷ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, Kap. VIII, S. 276 ff.

⁸ H. PFEIFER, Ann. Phys., Lpz., im Druck.

⁹ D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **36**, 1 [1962].

¹⁰ D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **37**, 647 [1962].

¹¹ Untere Grenze des Integrals siehe ⁸.



2. Aufstellung eines Differentialgleichungssystems für ein allgemeines Dreieck

Die Berechnung erfolgt nach der erweiterten REDFIELDschen Theorie, deren Resultate in ⁸ nachzulesen sind. Die Bestimmung der Anfangsbedingungen und der Gleichungen für die Berechnung der Magnetisierung aus den Elementen der Dichtematrix erfolgt wie in ⁵.

Der Berechnung werden Eigenfunktionen zugrunde gelegt, die sowohl zu I^z als auch zu I^2 Eigenfunktionen sind. Dann läßt sich der Formalismus von HUBBARD [4, Formeln (23) bis (25)] anwenden. Das führt dazu, daß nur noch sechs verschiedene Korrelationsfunktionen in den Differentialgleichungen auftreten. Die Berechnung der transversalen Komponente der Magnetisierung führt zunächst auf ein System von 15 linearen, homogenen Differentialgleichungen 1. Ordnung, für den longitudinalen Anteil ergeben sich 20 Gleichungen. Durch das Auftreten der Imaginärterme der Spektraldichtefunktion lassen sich letztere nicht sofort auf 14 Gleichungen reduzieren (wie in ²), können aber durch die Anwendung von Symmetriebeziehungen für die Spektraldichtefunktionen (Vertauschung der Indizes) auf ein System gleicher Größe mit reellen Koeffizienten umgeformt werden. Durch Benutzung weiterer Symmetriebeziehungen (Vertauschung der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ in den Eigenfunktionen) lassen sich noch einige Größen zusammenfassen und man erhält Systeme mit 10 (longitudinal) und 9 (transversal) Gleichungen. Die Koeffizienten der Gleichungen sind Linearkombinationen der Real- und Imaginärteile von Spektraldichtefunktionen für $\omega=0$, ω_0 , $2\omega_0$, multipliziert mit dem Gewichtsfaktor $r_0^6 \cdot r_1^{-3} \cdot r_2^{-3}$. Durch Einsetzen der sechs Korrelationsfunktionen erhält man das Differentialgleichungssystem für das jeweilige Dreieck. Das wurde für folgende Anordnungen durchgeführt (in Klammern dahinter die Anzahl der Gleichungen für die longitudinale und die transversale Komponente der Magnetisierung):

1. Rechtwinkliges Dreieck
(Winkel 30° , 60° , 90°) (10/9)

Gleichschenklige Dreiecke:

2. „Spitzes“ Dreieck
(Winkel $\rightarrow 90^\circ$, $\rightarrow 90^\circ$, $\rightarrow 0^\circ$) (6/6)
3. Gleichseitiges Dreieck (3/3)
4. „Flaches“ Dreieck
(Winkel 30° , 30° , 120°) (6/6)
5. Lineares Molekül (6/6)

(Die Anordnungen 1., 3. und 4. könnten z. B. die drei Isomere des Trichlorbenzols sein.)

3. Schlußfolgerungen aus den Differentialgleichungen ⁵

Hat man das Differentialgleichungssystem so umgeformt, daß

$$\dot{x} = -(a_{ki})x \quad (8)$$

gilt, wobei alle Anfangswerte außer dem von x_1 verschwinden und die Magnetisierung proportional zu x_1

bzw. $\text{Re}(x_1)$ ist, so kann man folgende TAYLOR-Entwicklung aufschreiben:

$$x_1(t) = 1 - a_{11}t + \frac{1}{2}(a_{11}t)^2 + \sum_{k=1} a_{1k} a_{k1} \cdot \frac{1}{2}t^2 - \dots \quad (9)$$

Als ein Maß für die Abweichung des Verlaufes der Magnetisierung von einer Exponentialfunktion, die man aus einer gewichteten Mittelung der Resultate des Zweispinsystems erhält (a_{11} ist eben dieser Mittelwert ⁵), definieren wir

$$g = a_{11}^{-2} \sum_{k=1} a_{1k} a_{k1} \quad (10)$$

Natürlich stellt g nur ein Maß für die Abweichung in dem Teil der Exponentialkurve dar, der nicht mehr linear ist, in dem aber die kubischen Anteile noch keinen wesentlichen Einfluß haben. So ist z. B. die Abweichung nach einer halben Relaxationszeit, d. h., wenn die Exponentialfunktion auf etwa das 0,6-fache ihres Anfangswertes abgefallen ist, ungefähr gleich $g/5$. Für den Fall $\omega_0 \tau_{c1} = 0$ und $\tau_{c3} = \tau_{c1}$ (isotrope Rotation) wurde der Faktor g für das allgemeine Dreieck berechnet. Daraus erhält man für die einzelnen Anordnungen:

Nr.	1	2	3	4	5
$1/g$	2,28	2	320	7,88	2,60
h (s. u.)	—	0	1	$\sqrt{3}$	2

Schreibt man g allgemein als Funktion der drei Winkel des Dreiecks auf, so erhält man gemischte Potenzen bis zur 28. Ordnung im Zähler und bis zur 24. im Nenner. Günstiger ist, g für ein gleichschenkliges Dreieck allgemein auszudrücken. Dann folgt eine Gleichung als Funktion des Verhältnisses h der Grundlinie zu einem Schenkel, die im Zähler 20. und im Nenner 12. Ordnung ist und deren Verlauf zwischen den physikalisch interessanten Grenzwerten $0 \leq h \leq 2$ durch einen Rechenautomaten vom Typ ZRA 1 berechnet wurde und in Abb. 1 dargestellt ist.

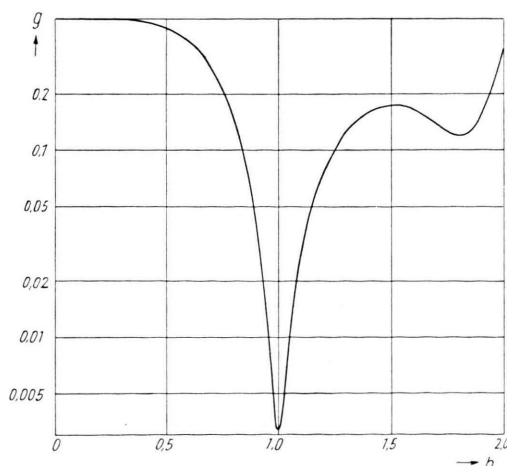


Abb. 1. Abweichung des Verlaufes der Magnetisierung bis zur 2. Näherung von einer Exponentialfunktion (gleichschenkliges Dreieck).

Anschaulich läßt sich aus diesem Verhalten eine der Ursachen für das Auftreten mehrerer Exponentialkurven bei Mehrspinsystemen erklären. Wird ein Spinsystem aus dem thermischen Gleichgewicht gebracht, so relaxieren die Kerne alle wieder zu ihrem Gleichgewichtswert. Die Geschwindigkeit dieser Relaxation hängt dabei von der Größe der Wechselwirkung mit den anderen Kernen ab. Ist das Spinsystem unsymmetrisch, so relaxieren die Kerne verschieden schnell. Wir registrieren eine Überlagerung von Exponentialkurven mit sehr verschiedenen Zeitkonstanten, und die Abweichung von einer Exponentialkurve ist groß. Im Grenzfall (ein Kern unendlich weit entfernt) erhalten wir einen konstanten Beitrag (für den weit entfernten Kern) und nur noch eine Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante die Relaxationszeit des Zweispinsystems ist. Dennoch ergibt sich ein davon abweichender gewichteter Mittelwert, der mit dem erhaltenen Resultat wieder bis zur 1. Näherung übereinstimmt. Beim symmetrischsten Fall, dem gleichseitigen Dreieck, ist dagegen die Abweichung von einer Exponentialkurve am geringsten.

4. Erste Resultate

Bisher liegen nur numerische Lösungen der Differentialgleichungssysteme für den Verlauf der longitudinalen Magnetisierung des gleichseitigen Dreiecks vor, die ebenfalls mit dem Rechenautomaten vom Typ ZRA 1 berechnet wurden. Um die resultierende Überlagerung dreier Exponentialkurven darstellen zu können, wurde die Magnetisierung nach einer mittleren Relaxationszeit berechnet und die Zeitkonstante der Exponentialfunktion festgestellt, die zum genannten Zeitpunkt denselben Wert annimmt. In Abb. 2 sind jene Zeitkonstanten nur eingetragen, wenn eine (stets positive) Abweichung von mehr als 1% von den dort dargestellten Relaxationszeiten auftritt, die sich aus einer gewichteten Mittelung

der Resultate des Zweispinsystems ergeben. Das ist nur für $n = \tau_{c3}/\tau_{c1} = 0$ und 0,1 für alle $m = \omega_0 \tau_{c1}$ und für $m \geq 5$ für alle n der Fall.

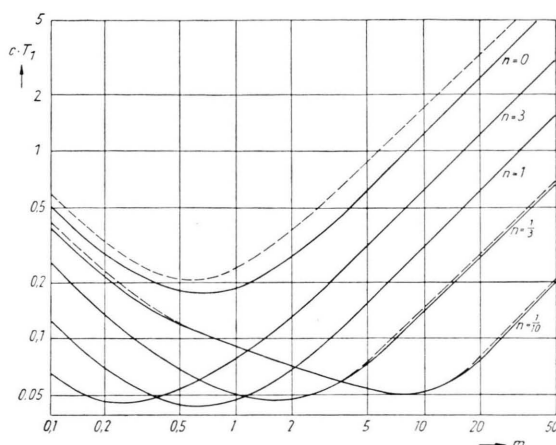


Abb. 2. Gleichseitiges Dreieck: Gewichtete Mittelung der Relaxationszeiten des Zweispinsystems ————. Im Text definierte Zeitkonstanten des Dreispinsystems ————. $C = (3 \gamma^4 \hbar^2) / (80 \omega_0 r_0^6)$.

Man kann keine allgemeine Aussage treffen, ob T_1 beim Auftreten zusätzlicher Rotation um eine Achse ($n < 1$) verkürzt oder verlängert wird. Es läßt sich nur feststellen, daß T_1 für $m \leq 0,62$ und $n < 1$ länger ist als für $n = 1$. Für alle anderen m erhält man das n mit der kürzesten Relaxationszeit aus der Beziehung $n_{\min} = 0,62/m$. Das absolute Minimum für T_1 liegt bei $m = 0,62$ und $n = 1$ (isotroper Fall).

Herrn Prof. Dr. PFEIFER möchte ich für viele Anregungen und wertvolle Hinweise und Herrn D. FENZKE für zahlreiche helfende Diskussionen danken. Dem Rechenzentrum der Universität Leipzig und besonders Frau GIRLICH danke ich für die numerische Lösung der Probleme am ZRA 1.

Rotationsspektrum, r_0 -Struktur und Dipolmoment von Dimethylsulfoxyd

Von H. DREIZLER und G. DENDL

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. 19 a, 512—514 [1964]; eingegangen am 23. März 1964)

Es wurden die überaus linienreichen Rotationsspektren von Dimethylsulfoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, und Dimethylsulfoxyd- d_6 im Frequenzbereich von 5,5 GHz bis 55 GHz untersucht. Von den ca. 120 genau vermessenen und zugeordneten Linien bis zu einem maximalen $J = 27$ bringt Tab. 1 nur eine Auswahl von Linien mit niedrigem J ¹. Da die b-Übergänge weit intensiver als die c-Übergänge sind, beschränkten wir uns auf jene. Die anfängliche Zuordnung erwies sich als sehr schwierig,

obwohl wir versuchten, die Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Serien der Q-Übergänge $J_{K-} K_+ - J_{K-}' K_+'$ auszunutzen. Wir verfahren dabei so, daß wir mit den Frequenzen von Linien, deren Zugehörigkeit zu einer Serie wir vermuteten, ein Differenzenschema aufstellten, durch Extrapolation weitere Linien vorausberechneten und im Spektrum suchten. Gestützt wurde das Verfahren durch die Gesetzmäßigkeiten des STARK-Effekts innerhalb einer Serie. Die Frequenzablagen der STARK-Satelliten von ihrer Linie $\Delta\nu$ ordnen sich für konstant gewählte STARK-Spannungen und gleiches M in gesetzmäßige Punktfolgen, wie Abb. 1 zeigt. Dadurch ist es möglich, selbst bei Störung des Musters der STARK-Satelliten einer Linie durch Nachbarlinien oder andere STARK-Satelliten die Zugehörigkeit von Linien zu einer Serie empirisch zu sichern. Als eine Prüfung der Zuordnung wurde das spektroskopische Kombinationsprinzip gewählt:

$$\begin{aligned} \nu_{2_{02}-2_{11}} + \nu_{2_{11}-3_{22}} - \nu_{2_{02}-3_{13}} - \nu_{3_{13}-3_{22}} &= 0, \\ \nu_{2_{12}-2_{21}} + \nu_{2_{21}-3_{12}} - \nu_{2_{12}-3_{03}} - \nu_{3_{03}-3_{12}} &= 0, \end{aligned}$$

¹ Die vollständigen Meßergebnisse wollen wir zusammen mit einer Analyse der Zentrifugalaufweitung veröffentlichen.