

erfaßten Bereich von $\kappa = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ bis $\kappa = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ ist nicht zu beobachten. Eine Messung der Breite des direkten Neutronenstrahls mit und ohne Probe ergab gleichfalls keinen Hinweis dafür, daß für $\kappa < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ eine Kleinwinkelstreuung in der erwarteten Größe vorliegt.

Ferner kann aus dem Meßergebnis geschlossen werden, wie groß der Dichteunterschied sein müßte, damit der resultierende Streuquerschnitt für sehr kleine Winkel an Hand unserer Meßkurve gerade noch zu beobachten wäre. Wir finden für Kugeln einheitlicher Größe $\Delta\rho/\rho > 2\%$ und für Kugeln unterschiedlicher Größen (Fall II) $\Delta\rho/\rho > 5\%$.

Der auf $\vartheta = 0$ extrapolierte experimentell ermittelte kohärente Streuquerschnitt von etwa $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ist etwa 10-mal größer als der mit der Beziehung

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\vartheta \rightarrow 0} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N^2 \beta K T \quad (3)$$

errechnete ⁶ (β isotherme Kompressibilität). Das Resultat ist natürlich im Hinblick auf die Abschätzung des

inkohärenten Streuanteils und des Einflusses der Energieänderungen bei der Streuung (s. o.) etwas unsicher; es ist jedoch nicht leicht zu verstehen, daß diese Fehler so groß sein sollten. Andererseits beruht die Ableitung der Formel (3) auf verschiedenen vereinfachenden Annahmen und gilt nur für homogene Einkomponentensysteme ohne Orientierungskorrelation.

Eine Weiterverfolgung dieses letzten Punktes wäre von Interesse. Dabei wären besser RÖNTGEN-Strahlen als Neutronen zu verwenden, weil dann die genannten Schwierigkeiten (Inkohärenz, Unelastizität) entfallen. Demgegenüber dürfte die Absolutangabe des Streuquerschnitts bei RÖNTGEN-Strahlen schwieriger als bei Neutronen sein.

Herrn Dr. T. SPRINGER verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit. Ihm und Herrn Dr. H. H. STILLER danke ich für wertvolle Diskussionen. Für die im Reaktorzentrum Mol/Belgien gewährte Gastfreundschaft bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Zur Protonenrelaxation des Benzols

Von K.-H. WEISS

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1424–1425 [1964]; eingeg. am 3. September 1964)

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 der Protonen des Benzols wurden schon mehrmals bei Zimmertemperatur gemessen¹. Auch die Temperaturabhängigkeit von T_1 wurde im Temperaturbereich von 0–100 °C untersucht².

Trotz der teilweise sehr widersprüchlichen Resultate (vgl. die Zusammenstellung in ¹) scheint aber ein Unterschied zwischen T_1 und T_2 gesichert zu sein, der im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen über den Relaxationsmechanismus in reinen Flüssigkeiten steht³. Als mögliche Ursachen für diese Diskrepanz könnte man zunächst die Strahlungsdämpfung, eine skalare Wechselwirkung (z. B. mit den Deuteronen infolge der natürlichen Isotopenzusammensetzung) und die Wandrelaxation in Erwägung ziehen.

Um den Einfluß der Strahlungsdämpfung, der bei den Spin-Echo-Methoden ohnehin nur in höherer Ordnung wirksam werden könnte³, sicher auszuschließen, haben wir die transversale Relaxationszeit bei verschiedenen Güten des die Probe enthaltenden Schwingungskreises (Einspulenordnung) gemessen. Trotz einer Verringerung der Kreisgüte auf ein Drittel ihres Maximalwertes ($Q_{\text{max}} = 40$) blieben aber die gemessenen T_2 -Werte innerhalb der Fehlergrenzen (hier 5%) konstant, so daß die Strahlungsdämpfung als Erklärung für den Unterschied zwischen T_1 und T_2 ausscheidet.

¹ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17 a**, 405 [1962]; dort auch weitere Literatur.

² J. S. Blicharski, Acta Phys. Polon. **22**, 521 [1962].

³ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

Auch eine skalare Wechselwirkung mit den Deuteronen kann nicht die Ursache sein; denn aus Messungen an einfach deuteriertem Benzol bei Zimmertemperatur (vgl. Abb. 1) fanden wir für das $T_1 : T_2$ -Verhältnis $1,2 \pm 0,1$ statt $1,5 \pm 0,2$ für undeutertes Benzol. Die Vergrößerung der Relaxationszeiten selbst ist auf die geringere Dipol-Dipol-Wechselwirkung infolge des fehlenden Protons im Benzolmolekül zurückzuführen.

Da auch die Wandrelaxation bei unseren Messungen keinen entscheidenden Beitrag zu den Relaxationsraten liefern kann (s. u.), müssen wir einen bisher noch unbekannten Wechselwirkungsmechanismus annehmen. Um den experimentellen Befund zu sichern und möglichst Hinweise auf die Art dieses Mechanismus zu erhalten, wurden T_1 - und T_2 -Messungen an reinem Benzol zwischen 20 und 200 °C ausgeführt. Die zur Messung verwendeten Proben wurden durch mehrfaches Einfrieren und Abpumpen und anschließende Vakuumdestillation sorgfältig entgast. Die T_2 -Werte haben wir mit der durch MEIBOOM und GILL⁴ modifizierten $\pi/2, \pi, \pi, \pi \dots$ -Impulsgruppe nach CARR-PURCELL⁵ und die T_1 -Werte mit jeweils zwei $\pi/2, \pi, \pi, \pi \dots$ -Impulsgruppen gemessen, wobei die erste Gruppe die Probe sättigte und die zweite Gruppe nach der Zeit t die Magnetisierung $M_z(t)$ nachwies. Die Meßresultate sind in der Abb. 1 zusammengestellt.

Die transversale Relaxationszeit hat unterhalb 100 °C ein Maximum, während die longitudinale Relaxationszeit nahezu linear mit der Temperatur ansteigt. Auffällig ist das starke Anwachsen des $T_1 : T_2$ -Verhältnisses mit der Temperatur. Auch ein angenommener Selbstdiffusionseinfluß auf die T_2 -Messungen⁶ liefert keinen qualitativ anderen Verlauf von T_2 . Als obere

⁴ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

⁵ H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

⁶ H. C. TORREY, Phys. Rev. **104**, 563 [1956].



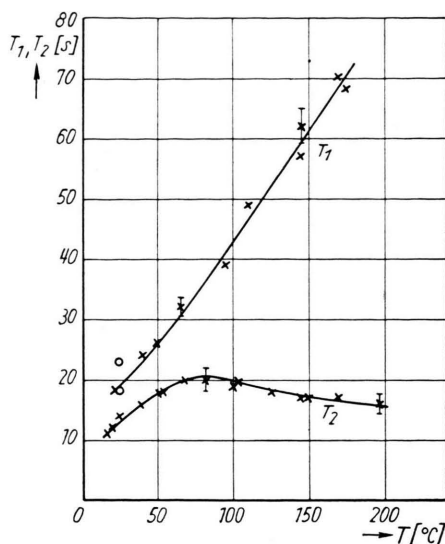


Abb. 1. Die transversale Relaxationszeit T_2 und die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Protonen des Benzols bei 16 MHz als Funktion der Temperatur. ○ einfach deuteriertes Benzol.

Schranke für den H_0 -Feldgradienten wurde durch Variation der π -Impulsabstände 0,5 Gauß/cm gefunden. Die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten folgte mit der STOKES-EINSTEIN-Beziehung aus Viskositätswerten. Die damit ermittelten Korrekturen sind bis 160 °C immer kleiner als 20%. Ebenfalls Wandrelaxationseffekte, auch wenn sie nur für die transversale Relaxationszeit als wirksam angesehen werden, scheiden für eine Erklärung aus. Abschätzungen nach PFEIFER und MICHEL⁷, die unter der Annahme einer unendlichen Wandrelaxationsrate eine obere Schranke für den Wandeinfluß liefern, heben die T_2 -Kurve bei 160 °C um weniger als 25% an. Um eine Aussage über eine eventuelle Wechselwirkung zwischen den Protonenspins des Benzolringes und den im Benzolmolekül relativ frei beweglichen π -Elektronen⁸ zu erhalten, sind entsprechende Messungen bei 24 und 36 MHz vorgesehen.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER sei für seine stete Unterstützung und seine vielen Anregungen aufrichtig gedankt.

⁷ H. PFEIFER u. D. MICHEL, Veröffentlichung in Vorbereitung. — R. L. GARWIN u. H. A. REICH, Phys. Rev. **115**, 1478 [1959].

⁸ M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle (Übersetzung aus dem Russischen), B. G. Teubner-Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960.

Total ESR Absorption Intensities of Polycrystalline Substances with Large g -Anisotropy

By ROLAND AASA and TORE VÄNNGÅRD

Institute of Physics, University of Uppsala, Uppsala, Sweden
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1425—1426 [1964]; eingeg. am 31. August 1964)

The problem of calculating the concentrations of transition metals from the measured ESR intensities is of great importance, for instance, in some biochemical applications of ESR. When comparing the integrated absorption of two compounds with different g -values one has to take into account the dependence of the transition probability on the g -value¹. It is possible to derive an expression for the total absorption intensity in the special case of an effective spin $S' = \frac{1}{2}$, axial symmetry and small hyperfine structure energy compared to the ZEEEMAN energy.

If N is the total number of spins, ϑ the angle between the magnetic field and the molecular axis and g_1^2 the transition probability, which in the case of small hyperfine structure energy depends only on ϑ , the total absorption, assuming completely random orientation, is

proportional to²

$$\begin{aligned} V &= \sum_{M_I=-I}^I \frac{N}{2I+1} \int_0^\infty \int_0^\infty g_1^2 \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dB} S(B-B') dB dB' \\ &= \sum_{M_I=-I}^I \frac{N}{2I+1} \int_0^\infty g_1^2 \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dB} dB \\ &= N \int_0^{\pi/2} g_1^2 \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned}$$

For the integration over B' we assume that the line shape function $S(B-B')$ is normalized to unity. Thus, the total absorption is independent of the presence of small hyperfine structure.

BLEANEY¹ obtained for the transition probability the following expression:

$$g_1^2 = \frac{1}{2} g_\perp^2 [(g_\parallel/g)^2 + 1]$$

and using this the integration over ϑ can easily be performed. One gets

$$V = N g_\perp^2 \tau \quad (1)$$

¹ B. BLEANEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **75**, 621 [1960].

² T. VÄNNGÅRD and R. AASA, Proc. 1st Intern. Congr. on Paramagnetic Resonance, Jerusalem 1962, Academic Press, New York 1963, p. 509.