

# Wandeffekte bei der kernmagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten

D. MICHEL und H. PFEIFER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **20 a**, 220—226 [1965]; eingegangen am 3. November 1964)

Die Verkürzung der kernmagnetischen Relaxationszeiten von Flüssigkeitsmolekülen an Festkörperoberflächen infolge der Bewegungsbehinderung oder einer Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren führt bei makroskopischen Proben zu einer Abhängigkeit der resultierenden Relaxationszeiten vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis, da stets ein gewisser Austausch zwischen dem Probeninneren und der Wandzone stattfindet.

Es wird gezeigt, daß die bekannte Zweiphasenformel, angewandt auf das System freie Flüssigkeit—monomolekulare Wandschicht, den Wandeinfluß überbewertet, und zwar um so mehr, je kleiner das Oberflächen-Volumen-Verhältnis ist. Die Anwendung einer entsprechend korrigierten Formel stößt aber auf Schwierigkeiten, da die Experimente zeigen, daß die tatsächliche Oberfläche infolge der Existenz von Mikroporen um ein Vielfaches größer als die bekannte geometrische Oberfläche ist (bei dem verwendeten Glas mindestens um den Faktor 20).

Die Behandlung des Problems durch Lösung der Diffusionsgleichung mit der Randbedingung, daß die Magnetisierung an der Wand stets den Gleichgewichtswert besitzt, führt bei nicht zu großen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen überraschenderweise zu einer quantitativen Übereinstimmung mit dem Experiment, obwohl diese Randbedingung äquivalent zu der Forderung  $\tau_W \gg T_{lW}$  ist, die im Gegensatz zu der experimentell gesicherten Ungleichung  $\tau_W \ll T_{lW}$  steht ( $\tau_W$  = mittlere Aufenthaltszeit der Flüssigkeitsmoleküle an der Wand,  $T_{lW}$  = zugehörige Relaxationszeit). Zur Deutung dieses Sachverhalts lassen sich wieder die Mikroporen an der Wand heranziehen, und man findet, daß die Lösung der Diffusionsgleichung mit der genannten Randbedingung auf jeden Fall eine obere Grenze für die Größe des Wandeinflusses liefert.

Infolge der Bewegungsbehinderung oder einer Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren werden die kernmagnetischen Relaxationszeiten von Flüssigkeitsmolekülen an Festkörperoberflächen verkürzt<sup>1</sup>. Dies wirkt sich auch auf die resultierenden Relaxationszeiten einer makroskopischen Flüssigkeitsprobe aus, da ein ständiger Austausch zwischen der monomolekularen Wandschicht und der freien Flüssigkeit im Inneren der Probe stattfindet. Erste Hinweise auf einen derartigen Wandeffekt finden sich bei SOLOMON<sup>2</sup> sowie BONERA, RIGAMONTI und Mitarbeitern<sup>3</sup>, deren Resultate aber nur qualitativ zu werten sind, da sowohl das angegebene asymptotische Verhalten der Relaxationszeiten bei größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnissen als auch die Gleichheit der beiden Relaxationszeiten des Wassers nicht zutreffend ist. Eine quantitative Behandlung des Wandeffektes geben GARWIN und REICH<sup>4</sup> im Zusammenhang mit Untersuchungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten von He<sup>3</sup> an, allerdings ohne auf den Gültigkeitsbereich und die Problematik dieses Verfahrens (s. unten) hinzuweisen.

Wir fassen die Probe zunächst als ein Zweiphasensystem auf, das aus den Teilchen in der freien Flüssigkeit (Index F) und den Teilchen in der monomolekularen Wandschicht (Index W) besteht. Demgemäß nennen wir die Relaxationszeiten  $T_{lF}$  und  $T_{lW}$  ( $l=1$  bedeutet longitudinale und  $l=2$  transversale Relaxationszeit) und die Wahrscheinlichkeiten, ein Teilchen in den einzelnen Bereichen zu finden,  $p_F$  und  $p_W$ . Unter der Bedingung

$$p_W \ll p_F \quad (1)$$

ergibt sich dann für die mittlere Relaxationszeit  $T_{l\text{eff}}$  (vgl. Anhang I)

$$\frac{1}{T_{l\text{eff}}} = \frac{1}{T_{lF}} + \frac{p_W}{\tau_W + (1/T_{lW} - 1/T_{lF})^{-1}}, \quad (2)$$

oder, da außer der Bedingung (1) bei den folgenden Experimenten stets auch

$$T_{lW} \ll T_{lF} \quad (3)$$

erfüllt ist,

$$\frac{1}{T_{l\text{eff}}} = \frac{1}{T_{lF}} + 2 r_M \frac{O/V}{\tau_W + T_{lW}}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> H. WINKLER, Bull. Amp., 10<sup>e</sup> année, fasc. spéc. 220 [1961].

<sup>2</sup> I. SOLOMON, J. Phys. Radium **20**, 768 [1959].

<sup>3</sup> G. BONERA, L. CHIODI, G. LANZI u. A. RIGAMONTI, 9<sup>e</sup> Coll. Amp., Arch. Sci. **13**, 445 [1960].

<sup>4</sup> R. L. GARWIN u. H. A. REICH, Phys. Rev. **115**, 1478 [1959].



$r_M$  bezeichnet dabei den Radius der Teilchen und  $O/V$  das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Probe. Bei dieser Behandlung ist die entscheidende und oft übersehene Voraussetzung gemacht worden, daß jedes Teilchen der Phase F die *gleiche* Wahrscheinlichkeit für einen Austausch mit den Teilchen der Phase W besitzt. Das trifft aber offensichtlich nicht zu. Wie wir im folgenden zeigen werden, liefert die Zweiphasenformel (4) eine zu kurze effektive Relaxationszeit, d. h. sie überbewertet den Einfluß der Wand, und zwar um so mehr, je kleiner das Oberflächen-Volumen-Verhältnis ist.

Anschaulich läßt sich diese Tatsache folgendermaßen erklären: Bei der Behandlung als Zweiphasensystem werden die vom Wandrelaxationsmechanismus dem Gleichgewichtszustand näher gebrachten Teilchen gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt, während sie sich in Wirklichkeit, bedingt durch die Diffusionsbewegung, in unmittelbarer Nähe der Wand anreichern. Für den weiteren Austausch mit der Wandschicht kommen dann aber bevorzugt solche Teilchen in Frage, die sich schon einmal in Kontakt mit der Wand befanden. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für unwirksame Sprünge größer, d. h. für solche, bei denen ein Teilchen, das sich durch wiederholte Berührung mit der Wand schon im Gleichgewichtszustand befindet, noch einmal zur Wand zurückkehrt. Es dauert dann also länger, bis alle Teilchen den Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Zur mathematischen Begründung dieses Sachverhalts bezeichnen wir die Differenz zwischen der Magnetisierung der Probe an der Stelle  $x$  zur Zeit  $t$  und ihrem Gleichgewichtswert mit  $m$  und lösen die eindimensionale Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial m(x, t)}{\partial t} = -\frac{m(x, t)}{T_l(x)} + D(x) \cdot \frac{\partial^2 m(x, t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

für den Bereich der freien Flüssigkeit ( $|x| < x_0$ ) und das Gebiet der Wandrelaxation ( $x_0 < |x| < x_1$ ), die durch

$$T_l(x) = T_{lF}, \quad D(x) = D_F \quad \text{für } |x| < x_0 \quad (6)$$

und

$$T_l(x) = T_{lW}, \quad D(x) = D_W \quad \text{für } x_0 < |x| < x_1 \quad (7)$$

gekennzeichnet werden, wobei  $T_l$  die Relaxationszeiten und  $D$  den Diffusionskoeffizienten bezeichnet. (Auf die Problematik der Anwendung von Gl. (5) für den Fall, daß das Gebiet  $x_0 < |x| < x_1$  auf eine Molekülschicht zusammenschrumpft, wollen wir hier nicht näher eingehen.)

Wie im Anhang II gezeigt wird, ergibt sich in der Näherung durch die niedrigste Ordnung für die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Magnetisierung

$$(1/T_{lF} + \alpha_1^2 D_F)^{-1}, \quad (8)$$

wobei  $\alpha_1$  die Lösung einer transzendenten Gleichung ist, die sich unter den Voraussetzungen

$$(x_1 - x_0)^2 \ll D_W T_{lW} \quad (9)$$

und

$$T_{lW} \ll (\alpha_1^2 D_F)^{-1} \quad (10)$$

vereinfacht als

$$(\alpha_1 x_0) \tan(\alpha_1 x_0) = [x_0(x_1 - x_0)] / (D_F T_{lW}) \quad (11)$$

schreiben läßt. Es ist also die Größe  $\alpha_1^2 D_F$  mit dem entsprechenden Ausdruck der Zweiphasenformel [Gl. (4)]  $(x_1 - x_0) / [x_0(\tau_W + T_{lW})]$  zu vergleichen. Der Quotient dieser beiden Größen zeigt für die transversale Relaxationszeit von Wasser bei Zimmertemperatur ( $T_{2W} \approx 5 \cdot 10^{-4}$  s,  $D_F \approx 2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $x_1 - x_0 \approx 3 \cdot 10^{-8}$  cm,  $\tau_W \ll T_{2W}$ , s. unten) als Funktion von  $x_0$  das in Abb. 1 dargestellte Verhalten. Man sieht, daß erst bei  $x_0 = 10^{-1}$  cm, das entspricht etwa  $3 \cdot 10^6$  monomolekularen Wasserschichten, die Zweiphasenformel einen um 10% zu hohen Beitrag liefert, der allerdings dann sehr stark anwächst.

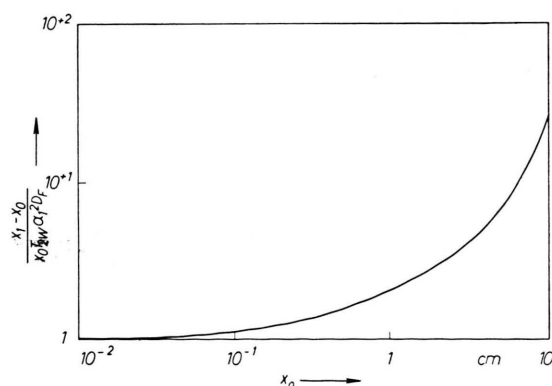


Abb. 1. Zur Gültigkeit der Zweiphasenformel.

Bevor wir die Zweiphasenformel mit entsprechenden Experimenten vergleichen, wollen wir noch die Methode von GARWIN und REICH<sup>4</sup> darstellen und auf verschiedene geometrische Anordnungen anwenden.

Wir gehen von der auf drei Dimensionen erweiterten Gl. (5) aus und lösen sie mit der Randbedingung

$$m(\text{Wand}, t) = 0. \quad (12)$$

Geometrie	$a_K$	$\bar{a}_K^r$	$b_K$	Bezeichnungen
ebene Geometrie	$\frac{4 M_0}{(2 K + 1) \pi} \cdot \sin \frac{(2 K + 1) \pi x}{l}$	$\frac{8 M_0}{(2 K + 1)^2 \pi^2}$	$\frac{(2 K + 1)^2 \pi^2 D_F}{l^2}$	$l =$ Wandabstand
Kreiszylinder	$\frac{2 M_0}{v_K J_1(v_K)} \cdot J_0\left(\sqrt{\frac{v_K}{D_F}} r\right)$	$\frac{4 M_0}{v_K^2}$	$\frac{v_K^2 D_F}{\varrho^2}$	$\varrho =$ Zylinderradius, $v_K =$ Argument der $K$ -ten Nullstelle der BESSEL-Funktion 0-ter Ordnung, $J_i =$ BESSEL-Funktion $i$ -ter Ordnung
Kugel	$(-1)^{K+1} \frac{2 R M_0}{K \pi} \sin \frac{K \pi r}{R}$	$\frac{6 M_0}{K^2 \pi^2}$	$\frac{K^2 \pi^2 D_F}{R^2}$	$R =$ Kugelradius

Tab. 1. Koeffizienten der Gln. (13) und (14) in einigen einfachen Fällen.

Es ergibt sich für die Differenz zwischen der Magnetisierung an der Stelle  $\mathbf{r}$  zur Zeit  $t$  und ihrem Gleichgewichtswert

$$m(\mathbf{r}, t) = \sum_{K=1}^{\infty} a_K \exp[-b_K t] \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_F}\right] \quad (13)$$

und nach der Mittelung über das gesamte Probenvolumen

$$m(t) = \overline{m(\mathbf{r}, t)}^r = \sum_{K=1}^{\infty} \bar{a}_K^r \exp[-b_K t] \exp\left[-\frac{t}{T_F}\right]. \quad (14)$$

Die Größen  $a_K$ ,  $\bar{a}_K^r$  und  $b_K$  sind von der Geometrie der Probe abhängig und für das ebene Problem, den unendlich ausgedehnten Kreiszylinder und die Kugel in Tab. 1 dargestellt, wobei  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung bezeichnet.

Die Relaxationsfunktion [Gl. (14)] besteht also aus einer Überlagerung von unendlich vielen Exponentialkurven. Da deren Amplituden und Zeitkonstanten aber mindestens wie  $1/K^2$  abnehmen, kann man sich mit dem Beitrag der niedrigsten Ordnung ( $K=1$ ) begnügen. Sehr kritisch ist bei dieser Behandlung die Annahme (12); denn sie entspricht der Forderung, daß die mittlere Verweilzeit  $\tau_W$  eines Teilchens an der Wand groß gegen die Relaxationszeit  $T_{1W}$  sein muß, während aber, wie die folgenden Überlegungen zeigen, gerade umgekehrt

$$\tau_W \ll T_{1W} \quad (15)$$

gilt. Setzt man nämlich  $\tau_W$  etwa gleich der Korrelationszeit  $\tau_{rW}$  der Teilchen an der Wand, die man ebenso wie  $T_{1W}$  aus Messungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten monomolekularer Schichten kennt<sup>1</sup>, so folgt mit  $\tau_{rW} \approx 5 \cdot 10^{-9} \dots 10^{-7}$  s und  $T_{1W} > T_{2W} \approx 5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-2}$  s die Ungleichung (15). Aber auch ohne Kenntnis dieser Zahlenwerte ergibt sich

Ungleichung (15), da eine Flüssigkeitsmenge von wenigen Molekülschichten (so daß die Makroporen noch nicht gefüllt werden) ein einphasiges Relaxationsverhalten zeigt<sup>1</sup>. Dies bedeutet einen schnellen Austausch zwischen der ersten und den darüberliegenden Schichten, d. h.  $\tau_W \ll T_{1W}$ . Es gibt also zunächst keine Berechtigung für die Randbedingung (12) und damit für die Methode von GARWIN und REICH<sup>4</sup>.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der effektiven transversalen Relaxationszeit  $(1/T_{2F} + b_1)^{-1}$  mit  $T_{2F} = 2,95$  s für Proben unterschiedlicher Form als Funktion des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses. Außerdem sind die Resultate der Zweiphasenformel ( $T_{2W} \gg \tau_W$ ,  $T_{2W} = 5 \cdot 10^{-4}$  s,  $2 r_M = 3 \cdot 10^{-8}$  cm) eingezeichnet und experimentelle Werte für entgastetes Wasser in zylindrischen Glasröhrchen (0,3 mm bis 2 mm Radius) bei 20 °C und 16 MHz angegeben. Eine Betrachtung dieser Darstellung läßt die folgenden wichtigen Tatsachen erkennen:

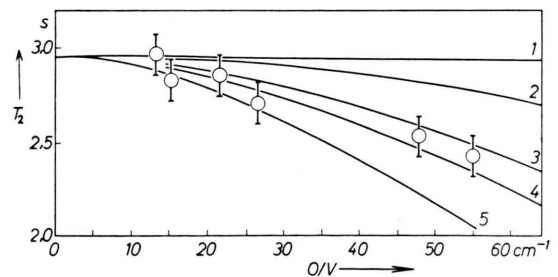


Abb. 2. Einfluß der Wandrelaxation bei Proben verschiedener Form ( $T_{2F} = 2,95$  s). 1 Zweiphasenformel ( $r_M = 1,5 \cdot 10^{-8}$  cm,  $T_{2W} = 5 \cdot 10^{-4}$  s), 2 Zwischenraum zwischen drei Kreiszylindern, die parallel zueinander liegen und sich berühren; 3 Kugel, 4 Kreiszylinder, 5 ebene Geometrie,  $\circ$  experimentelle Werte für entgastetes Wasser in Glasröhrchen (20 °C, 16 MHz).

1. Unterschiedliche Probenformen mit dem gleichen Quotienten  $O/V$  können ganz verschiedene effek-

tive Relaxationszeiten ergeben. Es genügt also nicht, zur Abschätzung eines Wandeffektes nur das Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu kennen.

2. Der Effekt ist wesentlich stärker als man nach der Zweiphasenformel erwartet. Dies steht im Widerspruch zu der oben begründeten Tatsache, daß die Zweiphasenformel den Wandeffekt überbewertet.

3. Es zeigt sich eine quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die man unter Verwendung der sicher nicht richtigen Annahme  $m(\text{Wand}, t) = 0$  erhält. Ausgenommen sind vielleicht die Resultate für die größten Werte von  $O/V$  in dieser Abbildung.

Die erste Tatsache ist plausibel, da bei dieser Art der Behandlung nicht die Relaxationsrate an der Wand (die auf Grund der Bedingung (12) als sehr groß angenommen wird, nämlich  $T_{1W} \ll \tau_W$ ), sondern der Diffusionsprozeß als zeitbestimmender Faktor für die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zum Tragen kommt.

Die beiden anderen Tatsachen erweisen sich als *scheinbare* Widersprüche zwischen den theoretischen Überlegungen und den Experimenten, wenn man die Existenz von Mikroporen in der Glaswand annimmt.

Auf diese Weise erhält man nämlich mit der Zweiphasenformel einen entsprechend stärkeren Einfluß, da in Gl. (4) die *wahre* Oberfläche einzusetzen ist. Um insbesondere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten der Abb. 2 zu erhalten, muß der Quotient aus wahrer und geometrischer Oberfläche *mindestens* den Wert 20 besitzen. Dies stimmt mit einem Hinweis von SHERESHEFSKY und WEIR<sup>5</sup> überein, die für analog vorbehandeltes Glas den Faktor 50 angeben. Aber auch der Widerspruch zwischen der experimentell gesicherten Beziehung (15) und der Annahme (12), die zu richtigen Resultaten führt (wenigstens in den Fällen, die in Abb. 2 dargestellt sind; wegen Abweichungen s. unten), läßt sich durch die Existenz eines Mikroporensystems in der Wand erklären.

Anschaulich kann man dies folgendermaßen verstehen: Bei einer geometrisch glatten Wand würde jedes Teilchen während der kurzen Verweilzeit an der Wand nur um einen sehr kleinen Betrag relaxieren ( $\propto \exp[-\tau_W/T_{1W}]$ ) und anschließend wieder in die freie Flüssigkeit eintreten. Seinen Platz an der Wand nimmt ein Teilchen aus dem Flüssigkeitsinneren ein, so daß von einer sprunghaften Änderung der Magnetisierung beim Übergang vom Inne-

ren der Flüssigkeit zur Wandschicht, wie sie in dem Ansatz (12) zum Ausdruck kommt, keine Rede sein kann. Befindet sich aber hinter der geometrischen Wand ein Mikroporensystem, so ist die Verweilzeit eines Teilchens in diesem Gebiet ein Vielfaches von  $\tau_W$  und seine Magnetisierung wird bei der Rückkehr in das Flüssigkeitsinnere dem Gleichgewichtswert je nach Beschaffenheit des Mikroporensystems mehr oder minder nahe gekommen sein. In demselben Maße ist also dann auch die Bedingung  $m(\text{Wand}, t) = 0$  für die geometrische Wand erfüllt (vgl. Abb. 3).

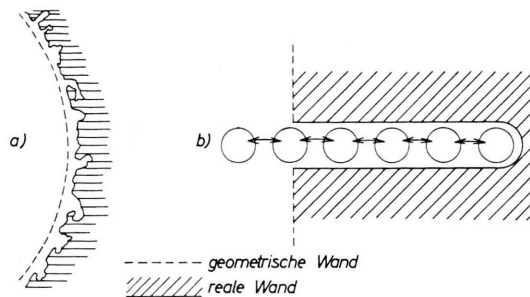


Abb. 3. a) Zum Begriff der geometrischen und der realen Wand. b) Vereinfachtes Modell für eine Mikropore. Die Pfeile deuten den Platzwechsel der Flüssigkeitsmoleküle an, der mit der Frequenz  $\approx 1/\tau_W$  erfolgt.

Zur rechnerischen Behandlung dieses Tatbestandes zerlegen wir die Probe in zwei Gebiete, nämlich in das Gebiet der freien Flüssigkeit bis zur geometrischen Wand und das der Flüssigkeit im Bereich des Mikroporensystems. Im ersten Gebiet ist der Diffusionsmechanismus der zeitbestimmende Faktor für die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes. Im zweiten Gebiet dagegen, das wesentlich kleiner ist, kann man in guter Näherung (vgl. Abb. 1) mit der Zweiphasenformel rechnen, d. h. wir können es als einen Bereich mit der ortsunabhängigen Relaxationsrate

$$\frac{1}{T'_{1W}} = \frac{1}{T_{1F}} + 2 r_M \cdot \frac{O/V'}{T_{1W}} \quad (16)$$

auffassen, wobei  $V'$  das Volumen dieses Gebietes und  $O$  die reale Oberfläche bezeichnet. Unter der Voraussetzung, daß die Diffusionslänge (s. unten) klein gegen die Dicke des Mikroporensystems ist, läßt sich ein Zusammenhang zwischen der effektiven Relaxationszeit der Gesamtprobe und  $T'_{1W}$  ableiten: Wir gehen wieder aus von der auf drei Dimensionen erweiterten Gl. (5) und wollen sie für eine zylindrische Probe mit dem (geometrischen) Radius  $\varrho$

<sup>5</sup> J. L. SHERESHEFSKY u. C. E. WEIR, J. Phys. Chem. **60**, 1162 [1956].

lösen. Wir nehmen also an:

$$T_l(r) = T_{lF}, \quad D(r) = D_F \quad \text{im Gebiet } 0 \leq r < \varrho, \quad (17)$$

$$T_l(r) = T'_{lW}, \quad D(r) = D'_W \quad \text{im Gebiet } r > \varrho, \quad (18)$$

wobei  $D'_W$  einen effektiven Diffusionskoeffizienten für die Flüssigkeit im Mikroporensystem darstellt. Wenn die Diffusionslänge  $\sqrt{2 D'_W \cdot T'_{lW}}$  klein gegen die radiale Ausdehnung des Mikroporensystems ist, dann braucht man von den Lösungen für das Gebiet  $r > \varrho$  nur die mit  $r$  abnehmende zu berücksichtigen, und es folgt aus den Grenzbedingungen an der Stelle  $r = \varrho$  (analog zum Anhang II) als Eigenwertgleichung

$$\alpha_1 \varrho \cdot \frac{J_1(\alpha_1 \varrho)}{J_0(\alpha_1 \varrho)} = \frac{D_W}{D_F} \cdot \beta_1 \varrho \cdot \frac{K_1(\beta_1 \varrho)}{K_0(\beta_1 \varrho)} \quad (19)$$

$$\text{mit } \beta_1 = \sqrt{\frac{1}{D'_W} \left( \frac{1}{T'_{lW}} - \frac{1}{T_{lF}} \right) - \alpha_1^2 \cdot \frac{D_F}{D'_W}}, \quad (20)$$

wobei  $J_i$  die BESSEL-Funktion und  $K_i$  die modifizierte BESSEL-Funktion zweiter Art  $i$ -ter Ordnung darstellt. Die Größe

$$(1/T_{lF} + \alpha_1^2 D_F)^{-1} \quad (21)$$

gibt dann wieder (in der Näherung durch die niedrigste Ordnung) die effektive Relaxationszeit der Gesamtprobe. Mit dem Wert 2,5 s für die effektive Relaxationszeit der Gesamtprobe bei  $(O/V)_{\text{geom.}} = 48 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 2) und  $T_{lF} = 2,95 \text{ s}$  sowie  $D_F = D'_W = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\varrho = 0,042 \text{ cm}$  folgt beispielsweise  $T'_{lW} \approx 75 \text{ ms}$ . Die Ungenauigkeit der Relaxationszeitmessungen wirkt sich aber auf dieses Resultat so stark aus, daß ihm nur qualitative Bedeutung zukommt.

Die Existenz der Mikroporen bewirkt also, daß die von der geometrischen Oberfläche in das Gebiet der freien Flüssigkeit hinein diffundierenden Teilchen eine Magnetisierung besitzen, die dem Gleichgewichtswert viel näher ist als der Wert, den man erhält, wenn sich an der Stelle der geometrischen Oberfläche eine glatte Wand befände. Bei relativ kleinen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen, d. h. einer großen Menge freier Flüssigkeit, wird demnach die Annahme (12) eine relativ gute Näherung liefern, was in Übereinstimmung mit Abb. 2 steht. Bei großen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen, d. h. einer kleinen Menge freier Flüssigkeit, sollte die Tatsache, daß die Teilchen nicht mit  $m = 0$  von der Wand wegdiffundieren, zu merklichen Unterschieden zwischen dem durch Gl. (14) beschriebenen Verhalten und dem Experiment führen; denn in diesen Fällen wird

ja die endliche Relaxationsrate an der Wand (bzw. im Mikroporensystem) und nicht der Diffusionsprozeß geschwindigkeitsbestimmend für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Gesamtprobe sein.

Um diese Vermutung experimentell zu prüfen, wurde ein Probengefäß hergestellt, mit dem es möglich ist, die gleiche Flüssigkeit bei einem sehr großen und einem relativ kleinen Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu messen. Dieses Probengefäß (vgl. Abb. 4) besteht aus einem zylindrischen Glasröhrchen, das in der Mitte verjüngt ist und auf der einen Seite (b) ca.

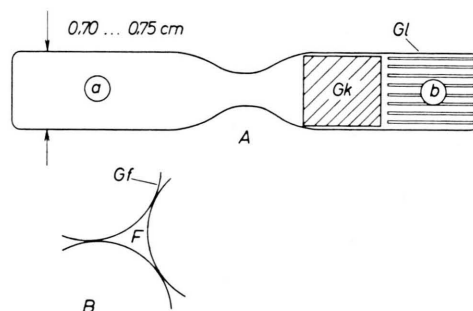


Abb. 4. A) Probengefäß zur Messung derselben Flüssigkeit bei einem sehr großen [Bereich (b) etwa  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] und einem relativ kleinen [Bereich (a) etwa  $6 \text{ cm}^{-1}$ ] Oberflächen-Volumen-Verhältnis. B) Teilausschnitt des Querschnittes von Bereich (b). F Flüssigkeit, Gf Glasfaden, Gk Glaskörper, Gl etwa 300 bis 350 Glasfäden.

300 bis 350 zylindrische Glasfäden enthält. Der in Abb. 4 schraffiert dargestellte Glaskörper soll dabei lediglich verhindern, daß auf der Seite (b) durch die überstehende Flüssigkeit ein Störsignal erzeugt wird. Bei Füllung des Gefäßes mit entgastem, d. h. sauerstofffreiem Benzol, ergaben sich die folgenden Meßwerte ( $20^\circ \text{C}$ , 16 MHz): Im Bereich (a):

$$T_{1F} = (17,0 \pm 0,5) \text{ s}, \quad T_{2F} = (11,6 \pm 0,5) \text{ s}$$

und im Bereich (b):

$$T_1 = (11,0 \pm 0,6) \text{ s}, \quad T_2 = (3,2 \pm 0,5) \text{ s}.$$

Dies bedeutet, daß der Beitrag der Wand

$$(1/T_l - 1/T_{lF})^{-1}$$

zur longitudinalen Relaxation 31 s und zur transversalen Relaxation 4,4 s ausmacht. Berechnet man diesen Beitrag durch Lösung der Diffusionsgleichung mit der Randbedingung (12) – dabei wurde wegen der speziellen Probenform, vgl. Abb. 4 B, ein graphisches Verfahren verwendet<sup>6</sup> – so ergibt sich

$$(1/T_l - 1/T_{lF})^{-1} = 0,04 \text{ s},$$

<sup>6</sup> D. MICHEL, Diplomarbeit Leipzig 1964.

$D_F \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
$\varrho = 0,4 \text{ cm}$	2,16	1,98	1,80	1,62	1,44	1,26	1,08	0,90	0,72	0,54	0,36	0,18
0,3	3,85	3,50	3,20	2,90	2,60	2,25	1,92	1,60	1,28	0,96	0,64	0,32
0,2	8,65	7,95	7,20	6,50	5,80	5,05	4,35	3,60	2,90	2,16	1,44	0,72
0,18	10,70	9,80	8,00	8,00	7,15	6,25	5,35	4,45	3,66	2,68	1,78	0,88
0,16	13,50	12,40	11,30	10,40	9,05	7,90	6,80	5,65	4,52	3,40	2,26	1,13
0,14	17,70	16,20	14,75	13,30	11,80	10,30	8,85	7,40	5,90	4,42	2,95	1,48
0,12	24,10	22,00	20,00	18,05	16,05	14,05	12,00	10,00	8,02	6,00	4,01	2,00
0,10	34,60	31,70	28,80	26,00	23,10	20,20	17,30	14,40	11,50	8,65	5,77	2,88

Tab. 2. Zeitkonstante  $[(\nu_1^2 D_F)/\varrho^2] \cdot 10^3 [\text{s}^{-1}]$  in Abhängigkeit vom Radius  $\varrho$  und dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_F$ .

also ein wesentlich stärkerer Einfluß. Die Tatsache, daß bei der transversalen Relaxation der Unterschied zum experimentellen Resultat um etwa eine Größenordnung geringer ist (4,4 s zu 0,04 s) als bei der longitudinalen Relaxation (31 s zu 0,04 s), steht in Übereinstimmung mit unserer Vermutung, da  $T_2$  in der Wandschicht stärker als  $T_1$  verkürzt wird<sup>1</sup>. Eine künstliche Erhöhung der Wandrelaxationsrate durch Imprägnieren der Glasfäden mit Eisennitrat gab bei den gleichen Meßwerten im Bereich (a) eine Verkürzung der Relaxationszeiten im Bereich (b) auf

$$T_1 = (1,1 \pm 0,1) \text{ s}, \quad T_2 = (0,53 \pm 0,03) \text{ s},$$

obwohl (wegen der dickeren Glasfäden) das Oberflächen-Volumen-Verhältnis um mehr als die Hälfte geringer war. Es kann also als gesichert angesehen werden, daß bei großen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen der Einfluß der Mikroporen nicht ausreicht, um die Bedingung (12) zu rechtfertigen.

Der tatsächliche Einfluß der Wand wird damit geringer als aus der Lösung der Diffusionsgleichung mit der Randbedingung (12) für die geometrische Wand folgt. Auf jeden Fall gibt aber dieses Resultat [Gl. (14)] eine obere Grenze für den Wandeinfluß an. Zur schnellen Orientierung über die zu erwartenden Relaxationszeiten ist deshalb in Tab. 2 die Zeitkonstante  $(\nu_1^2 D_F/\varrho^2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  für zylindrische Proben mit dem Radius  $\varrho$  und dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_F$  dargestellt. Als kleinsten Wert für die resultierende Relaxationszeit erhält man damit bei einer Flüssigkeit mit der wahren Relaxationszeit  $T_{lF}$

$$[1/T_{lF} + (\nu_1^2 D_F)/\varrho^2]^{-1}.$$

Wir danken den Herren Dr. H. WINKLER und Dipl.-Phys. K.-H. WEISS für Diskussionen und Frl. R. JORDAN für die Durchführung einiger Messungen.

### Anhang I

Es existiere ein System gleicher Spins in zwei verschiedenen Phasen W und F, die durch die dazu gehörigen Relaxationszeiten  $T_{lW}$  und  $T_{lF}$  gekennzeichnet werden. Dann gilt für die Differenz aus der Gesamtmagnetisierung und ihrem Gleichgewichtswert<sup>7</sup>

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}(0) \left( p'_W \exp \left[ -\frac{t}{T'_{lW}} \right] + p'_F \exp \left[ -\frac{t}{T'_{lF}} \right] \right)$$

mit den Beziehungen

$$p'_W/T'_{lW} + p'_F/T'_{lF} = p_W/T_W + p_F/T_F, \quad p'_W = 1 - p'_F$$

und

$$p'_F = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{(p_W - p_F)(1/T_{lW} - 1/T_{lF}) + c_W + c_F}{[(1/T_{lW} - 1/T_{lF} + c_W - c_F)^2 + 4 c_W c_F]^{1/2}},$$

$$\frac{1}{T'_{l(F)}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{T_{lW}} + \frac{1}{T_{lF}} + c_W + c_F \right\} + \left[ \left( \frac{1}{T_{lW}} - \frac{1}{T_{lF}} + c_W - c_F \right)^2 + 4 c_W c_F \right]^{1/2}.$$

- $\mathbf{m}(t)$ : Differenz aus der Gesamtmagnetisierung und ihrem Gleichgewichtswert zur Zeit  $t$ ,  
 $p_W, p_F$ : Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Spins in den Bereichen W, F,  
 $c_W$ : sekundliche Übergangswahrscheinlichkeit von W nach F,  
 $c_F$ : sekundliche Übergangswahrscheinlichkeit von F nach W,  
 $T_{lW}, T_{lF}$ : Relaxationszeiten der Bereiche W, F ( $l = 1$  longitudinal,  $l = 2$  transversal),  
 $p'_W, p'_F$ : scheinbare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten,  
 $T'_{lW}, T'_{lF}$ : scheinbare Relaxationszeiten.

<sup>7</sup> J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

Ersetzt man die sekundlichen Übergangswahrscheinlichkeiten  $c_F$  und  $c_W$  durch die reziproken mittleren Aufenthaltszeiten  $\tau_F^{-1}$  und  $\tau_W^{-1}$  und beachtet man

$$1/\tau_F = (p_W/p_F) (1/\tau_W) = x \cdot (1/\tau_W),$$

so ergibt sich

$$\frac{2}{T'_{l(F)}} = \frac{1}{\tau_W} (1+x) + \frac{1}{T_{lW}} + \frac{1}{T_{lF}} (+) \left[ \left( \frac{1}{\tau_W} (1-x) + \frac{1}{T_{lW}} - \frac{1}{T_{lF}} \right)^2 + 4x \cdot \frac{1}{\tau_W^2} \right]^{1/2}.$$

Für  $x \ll 1$  und  $1/\tau_W + 1/T_{lW} - 1/T_{lF} \neq 0$  folgt daraus

$$\begin{aligned} \frac{2}{T'_{l(F)}} &\approx \frac{1}{\tau_W} (1+x) + \frac{1}{T_{lW}} + \frac{1}{T_{lF}} (+) \left[ \frac{1}{\tau_W} + \frac{1}{T_{lW}} - \frac{1}{T_{lF}} + \frac{x}{\tau_W} \cdot \frac{1/\tau_W - 1/T_{lW} + 1/T_{lF}}{1/\tau_W + 1/T_{lW} - 1/T_{lF}} \right] \\ &= \frac{1}{\tau_W} + \frac{1}{T_{lW}} + \frac{1}{T_{lF}} (+) \left[ \frac{1}{\tau_W} + \frac{1}{T_{lW}} - \frac{1}{T_{lF}} \right] + x \left[ \frac{1}{\tau_W} (+) \frac{1/\tau_W - 1/T_{lW} + 1/T_{lF}}{1/\tau_W + 1/T_{lW} - 1/T_{lF}} \right], \end{aligned}$$

$$\text{d. h.} \quad \frac{1}{T'_{lW}} = \frac{1}{T_{lF}} + \frac{x}{\tau_W} \cdot \frac{1/T_{lW} - 1/T_{lF}}{1/\tau_W + 1/T_{lW} - 1/T_{lF}}, \quad \frac{1}{T'_{lF}} = \frac{1}{\tau_W} + \frac{1}{T_{lW}} + \frac{x}{\tau_W} \cdot \frac{1/\tau_W}{1/\tau_W + 1/T_{lW} - 1/T_{lF}}.$$

Unter Beachtung von  $p_W = x/(1+x) \approx x \ll 1$  und  $p_F = 1/(1+x) \approx 1$  erhalten wir außerdem  $p'_W \approx 1$  und  $p'_F \approx 0$  und damit schließlich

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}(0) \cdot \exp \left[ - \left( \frac{1}{T_{lF}} + \frac{x}{\tau_W + (1/T_{lW} - 1/T_{lF})^{-1}} \right) t \right].$$

## Anhang II

Es ist die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial m}{\partial t} = - \frac{m}{T_l(x)} + D(x) \cdot \frac{\partial^2 m}{\partial x^2}$$

in den beiden Gebieten  $|x| < x_0$  (freie Flüssigkeit) und  $x_0 < |x| < x_1$  (Wandgebiet) zu lösen. Die beiden Bereiche werden wie folgt gekennzeichnet:

$$|x| < x_0: \quad \frac{1}{T_l(x)} = \frac{1}{T_{lF}}, \quad D(x) = D_F,$$

$$x_0 < |x| < x_1: \quad \frac{1}{T_l(x)} = \frac{1}{T_{lW}}, \quad D(x) = D_W,$$

wobei  $T_l(x)$  die Relaxationszeiten und  $D(x)$  die Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Wir setzen

$$m(x, t) = f(t) \cdot u(x),$$

an und erhalten unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $u(x)$  an der Stelle  $x=0$  symmetrisch sein muß,

$$f_{K_i}(t) = f_{K_i}(0) \cdot \exp[-K_i t],$$

und für  $|x| < x_0$

$$u(x) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cos \alpha_i x,$$

wobei  $\alpha_i = \sqrt{1/D_F} \sqrt{K_i - 1/T_{lF}}$  = reell gilt,

da die Gesamtrelaxationsrate größer sein muß als die der freien Flüssigkeit, und für  $x_0 < |x| < x_1$

$$u(x) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \exp[-\beta_i x] + \sum_{i=1}^{\infty} c_i \exp[+\beta_i x],$$

wobei  $\beta_i = \sqrt{1/D_W} \sqrt{1/T_{lW} - K_i}$  = reell gilt,

da die Wandrelaxationsrate größer sein muß als die Gesamtrate. Wir nähern durch die Terme niedrigster Ordnung ( $i=1$ ) an und bestimmen den Eigenwert  $K_1$  mit Hilfe der Anschlußbedingungen an der Stelle  $|x|=x_0$  und der Randbedingungen an der Stelle  $|x|=x_1$ .

Die Anschlußbedingungen an der Stelle  $|x|=x_0$  sind

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} u(x_0 - \varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} u(x_0 + \varepsilon)$$

(stetiger Übergang der Lösung)

$$\text{und} \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_F \cdot \frac{du}{dx} \Big|_{x_0 - \varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_W \cdot \frac{du}{dx} \Big|_{x_0 + \varepsilon}$$

(stetiger Übergang des Magnetisierungsstromes).

Da sich bei  $|x|=x_1$  die Probenwand befindet, erhalten wir als Randbedingung an dieser Stelle

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_W \cdot \frac{du}{dx} \Big|_{x_1 - \varepsilon} = 0,$$

und für die Eigenwertgleichung folgt nach einer einfachen Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} \alpha_1 x_0 \tan \alpha_1 x_0 = x_0 \Big/ \frac{D_W}{D_F} \Big/ \sqrt{\frac{1}{D_F T_{lW}} - \alpha_1^2 - \frac{1}{D_F T_{lF}}} \\ \cdot \tan h \left\{ \frac{x_1 - x_0}{\sqrt{D_W/D_F}} \Big/ \sqrt{\frac{1}{D_F T_{lW}} - \alpha_1^2 - \frac{1}{D_F T_{lF}}} \right\}. \end{aligned}$$