

Kernmagnetische Relaxation und Korrelation im System Wasser - Sauerstoff

R. HAUSSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1668—1675 [1965]; eingegangen am 14. September 1965)

The magnetic interaction between the electronic magnetic dipole moment of molecular oxygen dissolved in water and water protons has been investigated by measuring the nuclear magnetic proton relaxation times and their dependence upon oxygen pressure (10^{-2} — 200 at), upon the proton LARMOR frequency (0.45—160 Mc) and upon temperature (20 °C—300 °C). The results are interpreted in terms of microscopic correlation times. The dipolar interaction, which is dominant, appears to be modulated in time mainly by the correlation time τ_S of the O₂ electron spin. At 25 °C we obtain $\tau_S = (1 \pm 0.1) \cdot 10^{-11}$ sec for the O₂ spin correlation time and $d = 2.87 \pm 0.15$ Å for the effective distance of nearest approach between electron and proton spin. The value for the translational correlation time $\tau_D \geq 1.3 \cdot 10^{-11}$ sec at 25 °C, somewhat larger than in pure water, might suggest a weak, short-lived bonding between O₂ and H₂O.

Messungen magnetischer Kernrelaxationszeiten, besonders ihrer Dispersion (Frequenzabhängigkeit), ermöglichen die Bestimmung mikroskopischer Korrelationszeiten und Strukturgrößen der untersuchten Substanz. Läßt diese sich magnetisch als Ensemble unabhängiger Zwei-Spin-Systeme beschreiben, so kann die Auswertung der Messungen recht vollständig durchgeführt werden¹. Wird in einem solchen System die Relaxation des untersuchten Kernspins I ausschließlich durch dipolare Wechselwirkung mit Elektronenspins S_i herbeigeführt, so muß das zur Auswertung zugrunde gelegte dynamische Modell für die Kern-Elektron-Wechselwirkung neben Konstanten noch die zeitabhängigen Verbindungsvektoren $r_{IS_i}(t)$ von Kern- und Elektronenspins sowie die Spinvektoren $S_i(t)$ enthalten¹.

Bei den häufiger untersuchten Protonenrelaxa-

tionszeiten wäßriger Lösungen paramagnetischer Ionen wird das dynamische 2-Phasen-Modell der Abb. 1 verwendet: jedes Proton kann sich entweder in der Hydrathülle eines Ions (Abb. 1 a) oder außerhalb im Lösungsmittel (Abb. 1 b) aufhalten. Im ersten Zustand führt der Verbindungsvektor $r_{IS_1}(t)$ eine statistische Rotation aus (Hauptanteil der Proton-Elektron-Wechselwirkung), während die zu den Ionen außerhalb der betrachteten Hydrathülle führenden Vektoren $r_{IS_i}(t)$ mit $i = 2, 3, \dots$ eine Art Schubkurbelbewegungen beschreiben, die sich aus der schon genannten statistischen Rotation und der durch Diffusion bewirkten Translation der Hydratkomplexe zusammensetzen. Im zweiten Zustand (Abb. 1 b) führen alle Vektoren $r_{IS_i}(t)$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) solche statistischen Schubkurbelbewegungen aus, entsprechend der Rotation des freien Wassermoleküls um seinen Schwerpunkt und der relativen Translation der paramagnetischen Ionen gegen das Wassermolekül. Die Spins $S_i(t)$ sind in beiden Phasen durch Präzession periodisch und durch Umklappprozesse statistisch zeitabhängig. Damit die untersuchte Substanz eine einheitliche Relaxationszeit besitzt, muß zwischen beiden Zuständen der Abb. 1 ein genügend schneller Protonenaustausch stattfinden, z. B. durch statistischen Platzwechsel. Dies ist experimentell nachprüfbar und meistens erfüllt.

Alle statistischen Bewegungen sollen normalen Diffusionsgleichungen gehorchen²; sie werden durch

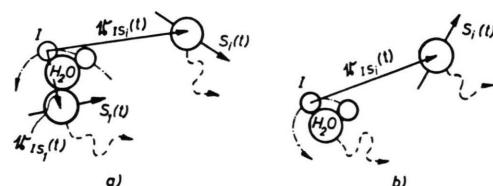


Abb. 1. Bewegungsmodell für Kern-Elektron-Wechselwirkung in Lösungen. 1 a) Rotation um das Zentralion und Schubkurbelbewegung relativ zu dem anderen Elektronenspins. 1 b) Schubkurbelbewegung relativ zu allen Elektronenspins. —— Diffusionswege von I und S_i .

¹ R. HAUSSER U. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].

² A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.



Korrelationszeiten τ_{Rot} (Rotation), τ_{D} (Translation), τ_S (Relaxation von S) und τ_H (statistischer Austausch von Wassermolekülen) gekennzeichnet.

Wie Messungen an Lösungen freier Radikale^{1, 3} ergeben haben, wird dort im Gegensatz zu Ionenlösungen nur eine einzige Phase nach Abb. 1 b benötigt; dies zeigt das Fehlen der Solvatation.

Für den Fall fehlender Umklappprozesse, also für $\tau_S \rightarrow \infty$, sind Intensitätsspektren der in Abb. 1 skizzierten Bewegungen berechnet worden^{1, 2, 4}, für endliche Werte von τ_S liegen dagegen explizite Formeln nur für reine Rotation und reine Translation⁵, nicht für die daraus zusammengesetzte Schubkurbelbewegung vor. Letztere wird vielmehr bei Kern-Elektron-Wechselwirkung allgemein als Translation behandelt; die Vernachlässigung des Rotationsanteils dürfte vielfach nur eine kleine Korrektur ergeben. Nicht berücksichtigt werden außerdem Korrelationen zwischen den Bewegungen der verschiedenen Vektoren vom gleichen Proton zu verschiedenen Elektronenspins; sie können z. B. durch die Translationsbewegung des H₂O-Moleküls in Abb. 1 b, die ja für alle Vektoren r_{ISi} dieselbe ist, teil-

weise korreliert sein. Rechnungen an allerdings speziellen Mehrspinsystemen⁶ zeigen, daß sich nur geringfügige Korrekturen ergeben.

In der vorliegenden Arbeit wird in Wasser gelöster molekularer Sauerstoff als elektronischer Wechselwirkungspartner der Wasserprotonen untersucht. Seine linienverbreiternde Wirkung^{7, 8} ist vor allem in der hochauflösenden Spinresonanz schon lange geläufig; quantitative Untersuchungen liegen von MÜLLER-WARMUTH⁹ für die Elektronenresonanz, von GIULOTTO und Mitarbb.¹⁰ für die Kernresonanz vor.

I. Theoretische Grundlagen

Es wird angenommen, daß in Wasser gelöster Sauerstoff keine mit Ionenlösungen vergleichbar stabile Hydrathülle bildet. Daher wird wie bei Radikallösungen^{1, 3} das Bewegungsmodell der Abb. 1 b in isotroper Form verwendet. Der Rotationsanteil der Schubkurbelbewegung sowie Korrelationen verschiedener Bewegungen bleiben im folgenden unberücksichtigt.

Dann gilt⁵ für die Kernrelaxationszeiten T_1 und T_2 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{2} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \{ 3I(\omega_I) + 7I(\omega_S) \}, \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{2} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar S(S+1) \{ 2I(0) + \frac{3}{2}I(\omega_I) + \frac{1}{2}I(\omega_S) \}. \end{aligned} \quad (1)$$

(γ_I , γ_S , ω_I , ω_S gyromagnetische Verhältnisse und LARMOR-Frequenz von Proton und Elektronenspin S , \hbar PLANCKSche Konstante). Die Intensitätsfunktion $I(\omega)$ lautet⁵:

$$\begin{aligned} I(\omega) = & \frac{8\pi N_S \tau_S^2}{45 d^3 \tau_D (1+\omega^2 \tau_S^2)} \left\{ \frac{2}{3} (v^2 - u^2) + \frac{3u^2 v - v^3}{u^2 + v^2} + \frac{5u^4 v - 10u^2 v^3 + v^5}{(u^2 + v^2)^3} \right. \\ & + e^{-2v} \left[\frac{(3u v^2 - u^3) \sin 2u + (3u^2 v - v^3) \cos 2u}{u^2 + v^2} + 2 \cdot \frac{(4u v^3 - 4u^3 v) \sin 2u - (u^4 - 6u^2 v^2 + v^4) \cos 2u}{(u^2 + v^2)^3} \right. \\ & \left. \left. + \frac{(u^5 - 10u^3 v^2 + 5u v^4) \sin 2u - (5u^4 v - 10u^2 v^3 + v^5) \cos 2u}{(u^2 + v^2)^3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

mit

$$\frac{u}{(v)} = \left[\frac{3\tau_D}{2\tau_S} \left(\sqrt{1 + \omega^2 \tau_S^2} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

(N_S Zahl der Spins S pro cm³, d minimal möglicher Abstand zwischen Proton und Sauerstoffspin, ω Frequenz). Die Korrelationszeit τ_D kann durch

$$\tau_D = d^2 / [3(D_I + D_S)]$$

mit den Diffusionskoeffizienten D_I und D_S von Kern- und Elektronenspin bzw. der zugehörigen Moleküle verknüpft werden⁵; τ_S ist mit der als isotrop angenommenen Relaxationszeit der Elektronenspins identisch.

Gl. (2) wurde bisher nur für die einfachen Grenzfälle der reinen Translation ($\tau_S \rightarrow \infty$), der reinen

⁷ F. BLOCH, W. W. HANSEN u. M. PACKARD, Phys. Rev. **70**, 474 [1946].

⁸ K. H. HAUSSER, Naturwiss. **47**, 251 [1960].

⁹ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **18a**, 1001 [1963].

¹⁰ G. CHIAROTTI, G. CHRISTIANI u. L. GIULOTTO, Nuovo Cim. **1**, 863 [1955].

³ K. H. HAUSSER, G. J. KRÜGER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **20a**, 91 [1965].

⁴ P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **131**, 275 [1963].

⁵ H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961].

⁶ H. SCHNEIDER, Ann. Phys. Leipzig **13**, 313 [1964].

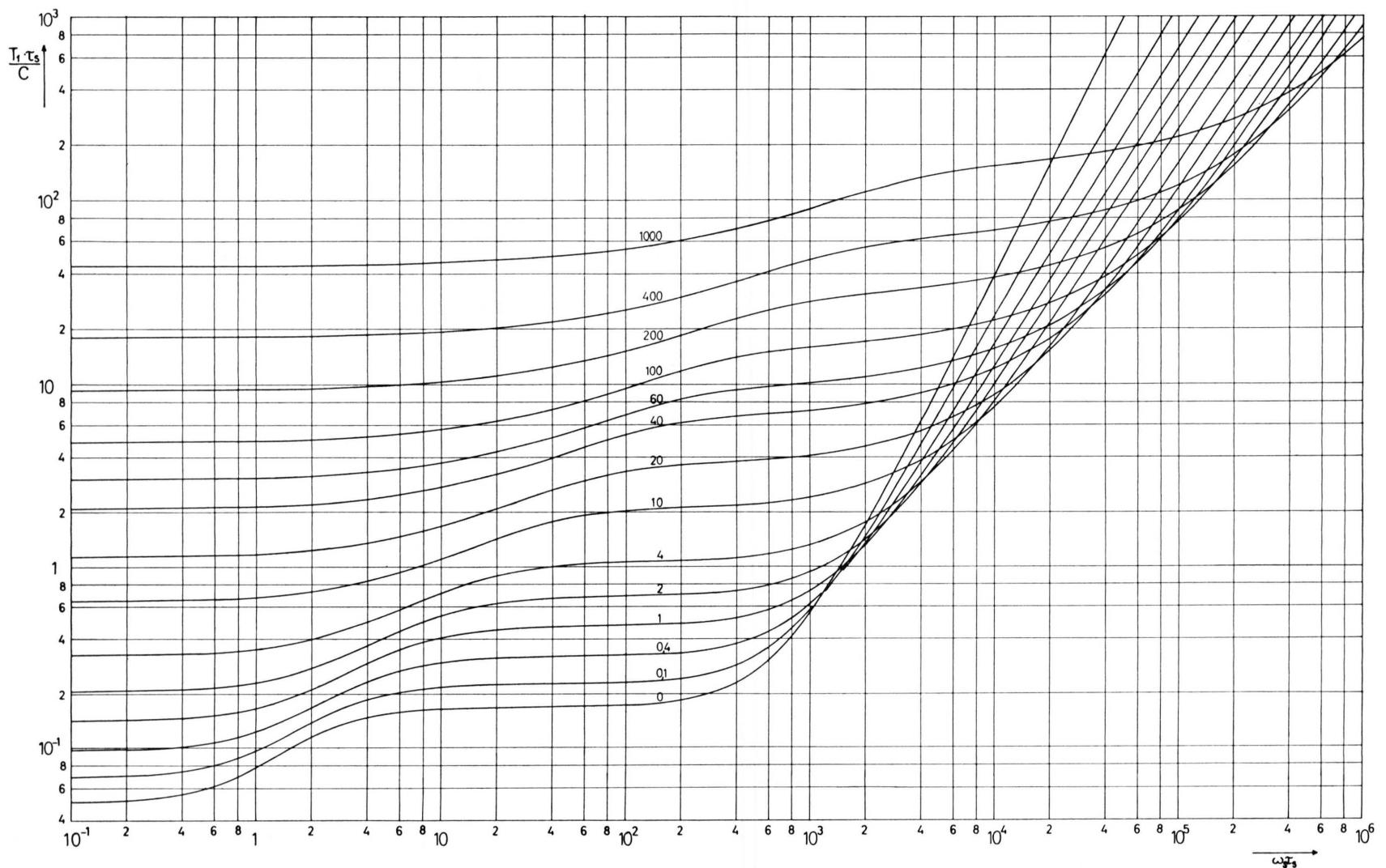


Abb. 2. Darstellung von Gl. (1) mit der Intensitätsfunktion Gl. (2).

Elektronenrelaxation ($\tau_D \rightarrow \infty$) und für $\omega \rightarrow 0$ ausgewertet⁵. Für das hier untersuchte System sind diese Einschränkungen zunächst nicht gerechtfertigt, da τ_S und τ_D in derselben Größenordnung erwartet werden. Es wurde daher mit der Rechenmaschine TR 4 des Recheninstituts der TH Stuttgart die vollständige numerische Auswertung für einen ausreichenden Parameterbereich durchgeführt. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse für T_1 in einer für die Auswertung von gemessenen Kurven geeigneten Form*. Damit sich eine Kurvenschar mit nur einem Parameter, nämlich dem Verhältnis τ_S/τ_D ergibt, wird nicht T_1 gegen ω_I , sondern $T_1 \cdot \tau_S/c$ gegen $\omega_S \tau_S$ aufgetragen. Die Größe c hat die Bedeutung

$$c = \frac{90 d^3}{8 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \pi N_S}. \quad (3)$$

Man erkennt in Abb. 2, wie die ausschließlich durch τ_S erzeugte Dispersionskurve ($\tau_S/\tau_D = 0$) allmählich in die reine Translationskurve ($\tau_S/\tau_D \rightarrow \infty$) übergeht. An Hand von Abb. 2 lassen sich einige für die Auswertung gemessener Dispersionskurven wichtige Feststellungen treffen. Versucht man eine experimentelle Kurve einer theoretischen Kurve zuzuordnen, so ist das wegen des Meßfehlers nicht eindeutig möglich, z. B. sind die Kurven für den Bereich

$\tau_S/\tau_D = 0,4$ bis $\tau_S/\tau_D = 0$ bei dem heute meist angegebenen Fehler von $\pm 4\%$ nicht voneinander unterscheidbar. Die Korrelationszeit τ_S kann dadurch bis zu 60% falsch bestimmt werden, der Spinabstand d bis zu 7%. Soll umgekehrt τ_S im genannten Parameterbereich auf 10% genau gemessen werden, so muß die T_1 -Messung auf mindestens 1% genau sein. Sind höhere Werte von $\omega_S \tau_S$ experimentell zugänglich, so daß man das Dispersionsgebiet an der rechten Seite der Abb. 2 erreicht ($\omega_I \tau_S \approx 1$), so sind die einzelnen Kurven besser unterscheidbar. Bei wäßrigen Lösungen gelingt dies jedoch normalerweise nicht.

II. Experimentelle Ergebnisse

Die Messungen wurden mit konventionellen Impulsverfahren und mit z. Tl. an anderer Stelle¹ beschriebenen Apparaturen ausgeführt. Der Meßfehler für T_1 ist $\pm 5\%$, für T_2 unterhalb 0,1 s $\pm 5\%$, oberhalb $\pm 10\%$, der Temperaturfehler $\pm 1^\circ\text{C}$. Abb. 3 zeigt die Protonenrelaxationszeiten T_1 und T_2 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen. Bei der Umrechnung von O₂-Druck in O₂-Konzentration im Wasser müssen bereits erhebliche Abweichungen vom HENRYSchen Gesetz berücksichtigt werden¹¹⁻¹³,

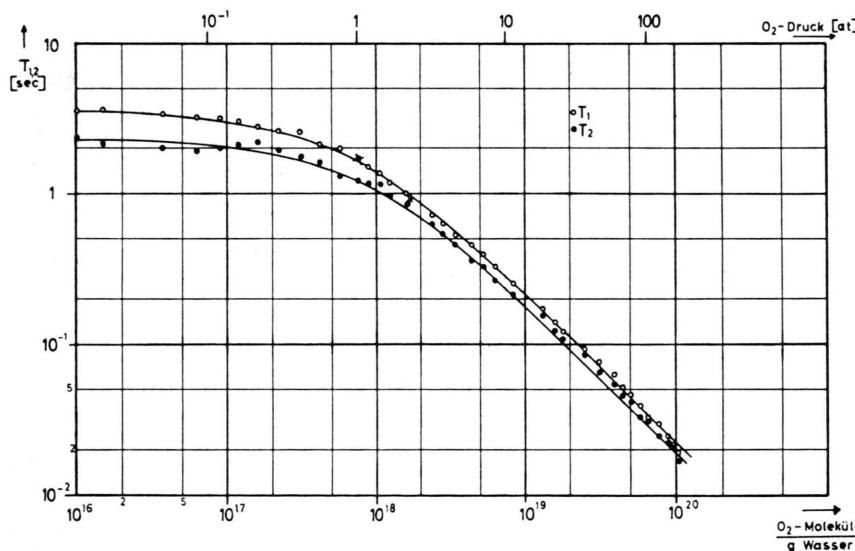


Abb. 3. Abhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten T_1 , T_2 in Wasser vom Sauerstoffgehalt, bei $26 \pm 1^\circ\text{C}$ und 28 MHz. x: Werte von GIROLLO¹⁰, umgerechnet auf 26°C und 28 MHz.

* Ergebnisse für T_2 werden im folgenden nicht in dieser ausführlichen Form benötigt. Tabellen für $I(\omega)$, T_1 und T_2 mit feinerer Abstufung der Parameter stehen einigen Interessenten gerne zur Verfügung.

¹¹ Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Publ. Co., 44th Edition, Cleveland, Ohio.

¹² H. A. PRAY, C. E. SCHWEICKERT u. B. H. MINNICH, Ind. Eng. Chem. **44**, 1146 [1952].

¹³ L. M. ZOSS, S. N. SUCIU u. W. L. SIBBITT, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **76**, 69 [1954].

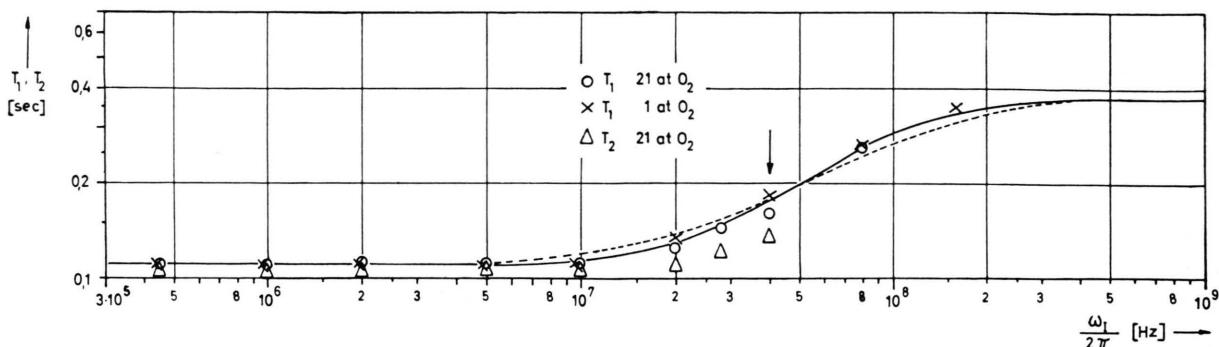


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten T_1 , T_2 in sauerstoffhaltigem Wasser bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Werte sind bezüglich Lösungsmittelrelaxation korrigiert, und, soweit nicht bei 21 at O₂-Druck gemessen, auf diesen Druck umgerechnet. — theoretische Kurve aus Abb. 2 für $\tau_S/\tau_D=0$; - - - für $\tau_S/\tau_D=1$. Der Pfeil gibt die Lage der Dispersionsstufe an ($\omega_S \tau_S=1$).

bei 200 at sind es etwa 30%. Der Sauerstoff wurde durch Kupferrohr in das mit Araldit in ein Kupplungsstück aus Messing eingeklebte Probenglas geleitet. Ausgesuchte Glasrohre mit Außendurchmessern von 8 mm und 2,5 mm Wandstärke ertrugen in dieser Anordnung oft bis 200 at. Bis zur Gleichgewichtseinstellung der O₂-Konzentration im Wasser mußte 5–10 Stunden gewartet werden. Für O₂-Drücke unterhalb 1 at wurden N₂–O₂-Gemische mit höherem Totaldruck verwendet. Der auf der Probe lastende Druck beeinflußt die Relaxationszeiten noch nicht direkt, wie mit N₂-Gas bis 50 at nachgeprüft wurde.

In Abb. 4 ist die Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxation wiedergegeben, alle Werte sind bezüglich der reinen Lösungsmittelrelaxation korrigiert, die bei 1 at O₂ gewonnenen Ergebnisse sind

zum Vergleich mit den bei 21 at gemessenen Werten auf diesen Druck umgerechnet. Wegen der bei niedrigen Frequenzen erforderlichen großen Probenvolumina konnte bei noch höheren Drucken nicht gearbeitet werden.

Die Temperaturabhängigkeit von $T_{1,2}$ (Abb. 5) wurde in einem mit 140 at Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch gefüllten Druckmeßkopf¹⁴ untersucht. Zum Druckausgleich diente eine Kapillaröffnung am Probenröhrchen. Die Einstellung des temperaturabhängigen Lösungsgleichgewichts benötigt jeweils einige Stunden. Der hohe Totaldruck setzt den Siedepunkt herauf und erweitert damit den Meßbereich. Die T_1 -Werte steigen bei hohen Temperaturen steil an, weil der Wasserdampfdruck mit Annäherung an den konstanten Totaldruck das N₂–O₂-Gemisch verdrängt. Um die Temperaturabhängigkeit von T_1 bei konstan-

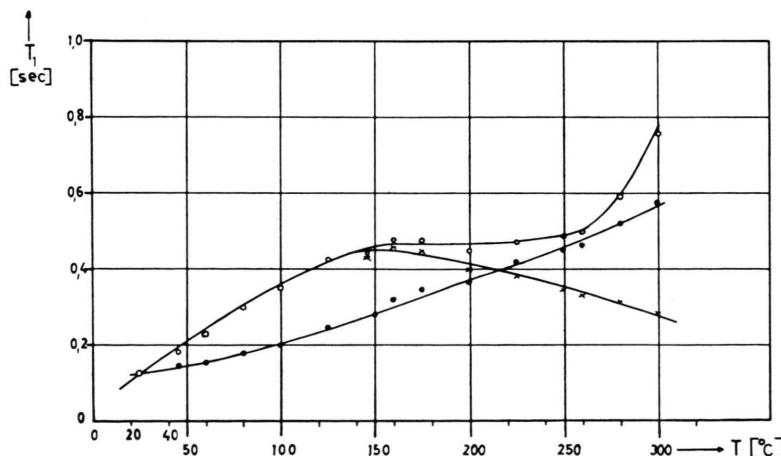


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 in Wasser unter einer N₂–O₂-Atmosphäre von 140 at Totaldruck bei 28 MHz. o Meßwerte; x Meßwerte bezüglich Wasserdampfpartialdruck korrigiert; ● Meßwerte bezüglich Wasserdampfpartialdruck und temperaturabhängiger Löslichkeit auf konstante O₂-Konzentration von $1,7 \cdot 10^{19}$ O₂-Moleküle/cm³ korrigiert.

¹⁴ R. HAUSSER U. F. NOACK, Z. Angew. Phys. **19**, 546 [1965].

tem O₂-Gehalt der Probe zu erhalten, muß sowohl der Einfluß des Wasserdampfdrucks als auch die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit¹⁵ rechnerisch berücksichtigt werden. Das nach der Korrektur bezüglich Wasserdampfdruck erscheinende Maximum von T_1 spiegelt das entsprechende Minimum der O₂-Löslichkeit wider¹⁵. Die in Abb. 5 nicht eingetragenen T_2 -Werte liegen bei tiefen Temperaturen 10–15%, bei hohen Temperaturen 5 bis 10% unterhalb T_1 .

III. Diskussion

Die Meßwerte in Abb. 3 lassen sich in der Form

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= 0,284 + 4,55 \cdot 10^{-19} N_S, \\ 1/T_2 &= 0,455 + 5,26 \cdot 10^{-19} N_S \end{aligned} \quad (4)$$

darstellen (durchgezogene Kurven in Abb. 3), wobei die konzentrationsunabhängigen Terme der reinen Lösungsmittelrelaxation entsprechen. Der bereits für viele Ionen- und Radikallösungen experimentell bestätigte lineare Zusammenhang zwischen $1/T$ und N_S zeigt durch Vergleich mit Gln. (1) und (2), daß auch hier im untersuchten Bereich die maßgeblichen Korrelationszeiten konzentrationsunabhängig sind. Die Zahlenwerte der Konstanten der Gl. (4) werden im folgenden zur Bestimmung von τ_S , τ_D und d mitverwandt.

Die gemessene Dispersionskurve (Abb. 4) wird zur Auswertung auf der berechneten Kurvenschar der Abb. 2 verschoben, bis gute Übereinstimmung mit einer Kurve besteht. Dieses Anpassungsverfahren liefert dann z. B. nach folgendem Schema die drei Systemgrößen τ_S , τ_D und d :

- Der Grenzwert von $T_1 \cdot \tau_S/c$ auf der ausgesuchten theoretischen Kurve für $\omega_S \rightarrow 0$, d. h. das untere Plateau, ergibt zusammen mit dem für $\omega_I \rightarrow 0$ gemessenen T_1 -Wert die Größe τ_S/c .
- Die mit dem Wert $\omega_S \tau_S = 1$ zur Deckung kommende Meßfrequenz $\omega_I/2\pi$ ergibt zusammen mit dem als bekannt angenommenen Wert von γ_S/γ_I die Größe τ_S .
- Der Parameter τ_S/τ_D , der die Form der gemessenen Kurve berücksichtigt, wird an der theoretischen Kurve abgelesen.

Damit hat man drei Gleichungen für τ_S , τ_D und d . Für die numerische Rechnung nehmen wir an, daß

sich die gyromagnetischen Eigenschaften des O₂-Moleküls (Grundzustand $^3\Sigma$) in Wasser durch den g -Faktor 2 und den Spin $S = 1$ beschreiben lassen. Die im Gas dominierende Spin – Rotations-Wechselwirkung, welche andere g -Faktoren ergibt, dürfte durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel unterdrückt sein. Ferner sollen bis auf die LARMOR-Frequenz alle verwendeten Größen vom Magnetfeld unabhängig sein.

$\frac{\tau_S}{\tau_D}$	$\tau_S \cdot 10^{11}$ sec	$\tau_D \cdot 10^{11}$ sec	d Å
0	0,61	∞	3,01
0,4	0,97	2,4	2,84
1,0	1,3	1,3	2,76
2,5	2,0	0,8	2,68

Tab. 1.

Wegen des Meßfehlers kann die gemessene Dispersionskurve den theoretischen Kurven der Parameterwerte 0 bis 1 gleich gut zugeordnet werden. Diese beiden Grenzkurven sind in Abb. 4 eingetragen. Tab. 1 zeigt die für verschiedene Parameterwerte ermittelten Wertetripel. Wir erhalten damit:

$$\begin{aligned} \tau_S &= (1 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ s}, \\ \tau_D &\geqq 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}, \\ d &= 2,87 \pm 0,15 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Um einen Vergleichswert für τ_S zu erhalten, wurde bei Magnetfeldern von 1–5 kG mit einer X-Band-Apparatur nach der Elektronenresonanz des gelösten Sauerstoffs gesucht. Auch bei 50 at O₂-Druck wurde keine Absorptionslinie gefunden, hieraus ergibt sich für eine einzelne LORENTZ-Linie die Abschätzung $\tau_S \leqq 2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$.

Aus den bekannten Diffusionskoeffizienten^{16, 17} D_I , D_S und dem kernmagnetisch ermittelten Wert von d ergibt sich nach $\tau_D = d^2/[3(D_I + D_S)]$ bei 25 °C der Wert $\tau_D = 0,55 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, also etwa die Hälfte des oben angegebenen Mindestwertes. Das kann bedeuten, daß der Diffusionskoeffizient eines H₂O-Moleküls in der Nähe eines O₂-Moleküls kleiner ist als in reinem Wasser, d. h., daß zumindest während 10^{-11} s eine Bindung eintritt und in dieser Zeit eine Art Hydrathülle bestehen kann. Für eine sichere Aussage ist der Unterschied zwischen beiden Zahlenwerten jedoch zu gering.

Vergleichswerte für d ergeben sich aus den Abmessungen der beiden Moleküle. Legen wir für O₂

¹⁵ D. M. HIMMELBLAU, J. Chem. Eng. Data **5**, 10 [1960].

¹⁶ H. SIMPSON u. H. Y. CARR, Phys. Rev. **III**, 1201 [1958].

¹⁷ K. H. GERTZ u. H. H. LOESCHKE, Z. Naturforsch. **9b**, 1 [1954].

einen effektiven Kugelradius von $1,5 \text{ \AA}^{11}$, für H_2O von $1,4 \text{ \AA}^{18}$ zugrunde, so ergibt sich als minimal möglicher Abstand der beiden Molekülmittelpunkte $d_{\text{eff.}} = 2,9 \text{ \AA}$. Die Verwendung des Mittelpunktsabstands als effektiven Abstand der Spins I und S berücksichtigt näherungsweise, daß verschiedene, gleichwahrscheinliche Orientierungen des H_2O -Moleküls relativ zu O_2 möglich sind. Die Übereinstimmung mit dem kernmagnetischen Wert ist gut.

Bei jeder Temperatur liegt im allgemeinen ein anderes Wertetripel τ_S, τ_D, d vor, zu dessen Ermittlung jedesmal eine vollständige Dispersionskurve

gemessen werden müßte. Dies ist nicht möglich, weil sich die Dispersion mit steigender Temperatur zu unzugänglich hohen Magnetfeldern verschiebt. Die in Abb. 5 bei einer einzigen Frequenz gemessenen T_1 -Werte liefern bei jeder Temperatur nur eine Bestimmungsgleichung für 3 Unbekannte. Wir werten daher Abb. 5 sehr vereinfachend so aus, daß wir an die Grenze $\tau_S/\tau_D = 0$ unseres auf Grund von Abb. 2 und 4 zugelassenen Bereichs gehen. Unter der bei Ionenlösungen bis 70°C gut bestätigten¹ Annahme $d = \text{const}$ verbleibt dann nur noch τ_S als unbekannte Systemgröße. Sie kann nach der für

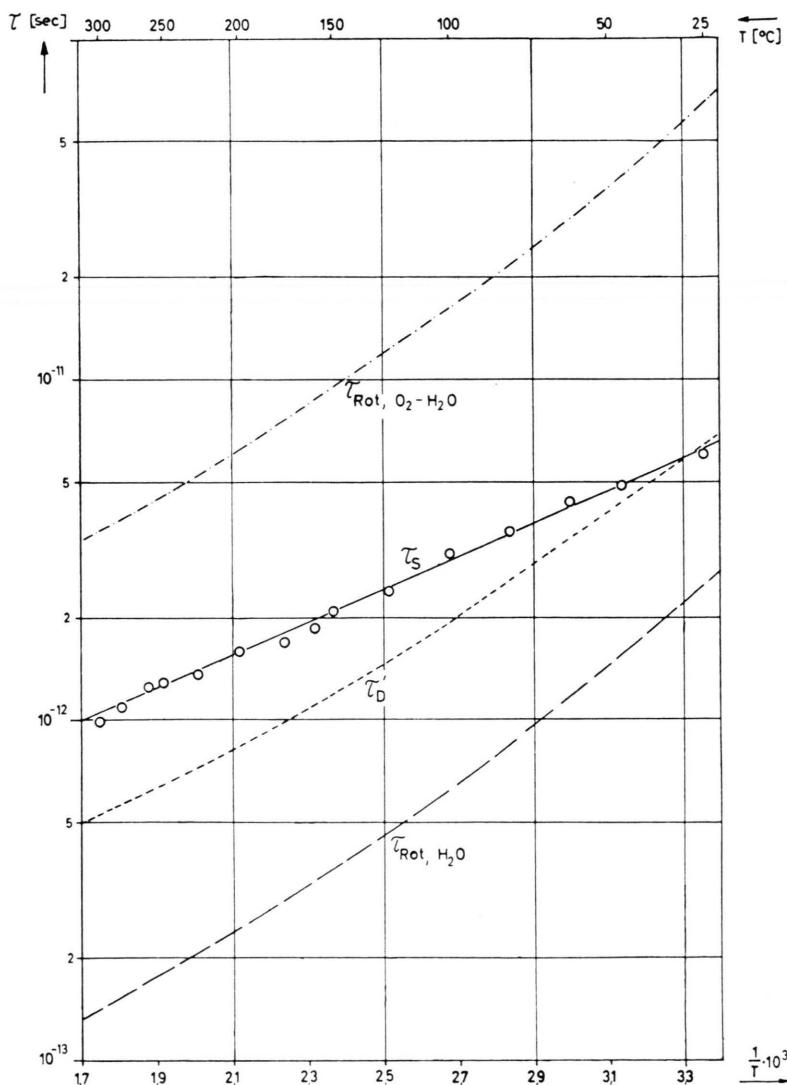


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten. ○ Aus den T_1 -Messungen nach Gl. (5) bestimmte Elektronenrelaxationszeit τ_S . — — — Rotationskorrelationszeit τ_{Rot, H_2O} des freien Wassermoleküls. - - - Translationskorrelationszeit τ_D' des reinen Wassers. - · - · - Rotationskorrelationszeit τ_{Rot, O_2-H_2O} eines $\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes.

¹⁸ O.J. SAMOILOV, Struktur wässriger Elektrolytlösungen, Teubner, Leipzig 1961.

$\tau_S/\tau_D = 0$ aus Gl. (1) und (2) folgenden Gleichung

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi}{45} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1)}{d^3} N_S \left(\frac{3\tau_S}{1+\omega_I^2 \tau_S^2} + \frac{7\tau_S}{1+\omega_S^2 \tau_S^2} \right) \quad (5)$$

aus T_1 bestimmt werden; Abb. 6 zeigt das Ergebnis. τ_S läßt sich durch eine ARRHENIUS-Beziehung $\tau_S = \tau_S^0 \exp\{E/(RT)\}$ mit $E = 2,2$ kcal/Mol und $\tau_S^0 = 1,5 \cdot 10^{-13}$ s beschreiben. Diese Form der Temperaturabhängigkeit von τ_S läßt sich theoretisch erklären¹⁹. Nimmt τ_D stärker als τ_S mit steigender Temperatur ab, so kann τ_D schließlich entgegen unserer Vereinfachung $\tau_S/\tau_D = 0$ zur allein maßgebenden Korrelationszeit werden, so daß Gl. (5) nicht mehr gilt. Unter der sicherlich zutreffenden Annahme, daß wir uns dann nicht mehr im Dispersionsgebiet, sondern auf dem unteren Plateau befinden, hat dann die als τ_S angegebene Zeit die Bedeutung von $\frac{1}{3}\tau_D$. Die vorgenommene Auswertung liefert also trotzdem etwa den richtigen Wert der maßgebenden Korrelationszeit. Zum Vergleich sind in Abb. 6 einige weitere Korrelationszeiten eingetragen. Die nach $\tau_D' = \lambda^2/(6D_I)$ (λ aus der Dichte berechenbarer mittlerer Abstand zweier Wassermoleküle, D_I Selbstdiffusionskoeffizient der Protonen) für das reine Wasser berechnete Translationszeit hat etwa denselben Wert wie τ_S , jedoch eine andere Temperaturabhängigkeit. Die Rotationskorrelations-

zeit $\tau_{\text{Rot}} = 4\pi\eta a^3/(3kT)$ (a Molekülradius, η Viskosität) des H₂O-Moleküls im reinen Wasser um seinen Schwerpunkt, welche für den eingangs vernachlässigten Rotationsanteil der Schubkurbelbewegung maßgebend ist, ergibt sich erheblich kleiner als τ_S . Sollte eine Hydrathülle existieren, so käme als weitere Korrelationszeit die der Rotation des H₂O-O₂-Komplexes dazu, sie kann wieder mit

$$\tau_{\text{Rot}} = 4\pi\eta A^3/(3kT) \quad (A = 4,13 \text{ Å}, \text{ Komplexradius})$$

abgeschätzt werden. Wegen $\tau_S \ll \tau_{\text{Rot}}$ könnte sie jedoch nicht zur Zeitabhängigkeit der Proton-Elektron-Wechselwirkung beitragen¹.

Die gemessenen T_2 -Werte bestätigen die Annahme einer rein dipolaren Wechselwirkung. Nach Gl. (3) gilt bei 28 MHz: $T_1/T_2 = 1,16$; die Abweichung vom theoretischen Wert 1,05 ist zu gering, um noch eine zusätzliche skalare Wechselwirkung einzuführen.

Unser herzlichster Dank gilt Herrn Professor Dr. H. O. KNESER, der diese Arbeit ermöglicht hat. Herr cand. phys. G. HELD hat die Intensitätsfunktion programmiert und ausgewertet, Herr cand. phys. K. GLEMSER die ESR-Messung beigetragen. Herrn Dipl.-Phys. U. HAEBERLEN sei für kritische Diskussionen gedankt. Die Arbeit wurde teilweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

¹⁹ A. ALTSCHULER u. B. M. KOZYREV, Paramagnetische Elektronenresonanz, Harry Deutsch, Zürich 1964, S. 240 ff.