

Linienform der Protonenresonanzsignale von GeH_4

E. SACKMANN

Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen

H. DREESKAMP

Laboratorium für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 21 a, 852–853 [1966]; eingegangen am 11. Mai 1966)

In einer früheren Arbeit¹, die sich mit dem Studium des Mechanismus der indirekten Kernspinkopplung der Hydride der IV. Hauptgruppe befaßt, wurde auch das Protonenresonanzspektrum von GeH_4 gemessen. Ge besitzt in natürlicher Häufigkeit von 7,6% als einziges magnetisch aktives Isotop den Kern Ge^{73} mit dem Spin $9/2$.

Im allgemeinen ist im hochaufgelösten Protonenresonanzspektrum eine Aufspaltung durch eine Kopplung mit Kernen X, die einen Spin größer als $1/2$ besitzen, nicht beobachtbar, da zu schnelle Übergänge zwischen den Spinzuständen von X infolge Quadrupolrelaxation stattfinden. Beim GeH_4 wird die Aufspaltung gefunden (siehe Abb. 2 von¹), da die Quadrupolwechselwirkung infolge Tetraedersymmetrie fast verschwindet. Die zu den verschiedenen Quantenzahlen $m_{\text{Ge}} = -9/2, -7/2, \dots, +9/2$ gehörenden Protonensignale zeigen unterschiedliche Linienbreite (s. Abb. 1), und zwar nimmt diese von $m_{\text{Ge}} = +9/2$ nach $m_{\text{Ge}} = 1/2$ kontinuierlich zu.

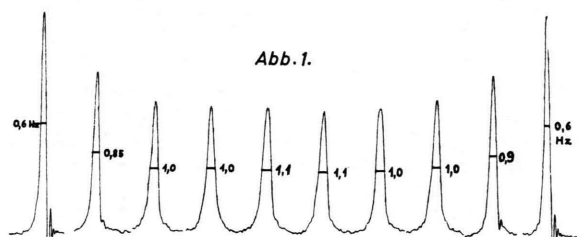


Abb. 1. Kernresonanzsignale der mit Ge^{73} koppelnden Protonen in GeH_4 . Kopplungskonstante $J_{\text{GeH}} = 97,6$ Hz.

Das Spektrum von GeH_4 wurde mit einem Varian DP 60-Spektrometer bei -60°C gemessen, wobei auf genügend langsame Registriergeschwindigkeit und kleine Hochfrequenzamplitude besonders geachtet wurde. Eine Veränderung der Linienbreite wurde im Temperaturbereich von -60° bis -30°C nicht beobachtet. Das in Abb. 1 nicht angegebene zentrale Hauptsignal besitzt unter gleichen experimentellen Bedingungen eine Breite von 0,3 Hz.

Die verschiedene Halbwertsbreite der Satelliten des GeH_4 wird gedeutet als Folge der Multipolrelaxation des Ge-Kernes, welche durch geringe Abweichung des

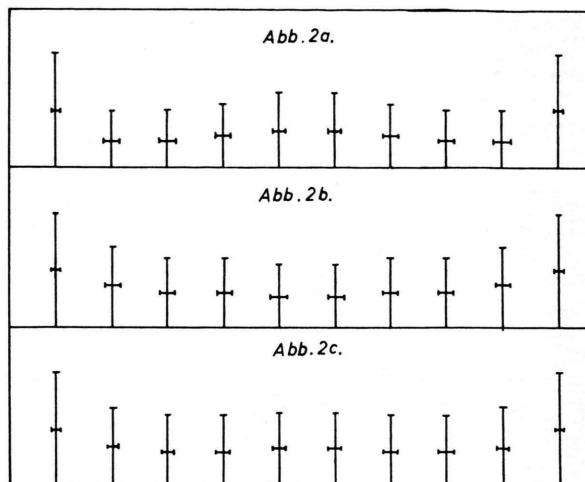


Abb. 2. Theoretische Halbwertsbreiten. a) Quadrupolrelaxation bei unsymmetrischer elektrischer Feldverteilung. (Übergänge $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ erlaubt.) b) wie a), bei C_{3v} - bzw. D_{2h} -Symmetrie ($\Delta m = \pm 2$ erlaubt). c) Hexadecapolrelaxation bei tetraedrischer Feldverteilung (Übergang $\Delta m = \pm 4$ erlaubt).

elektrischen Feldes am Ort des Ge-Kernes von der Tetraedersymmetrie hervorgerufen wird. Die Halbwertsbreite eines Protonensignals der Frequenz $\omega_m = \omega_0 + J_{\text{Ge-H}} m_{\text{Ge}}$ ist nach der allgemeinen Theorie von Pople² bzw. Kubo und Suzuki³ im Falle von Lorentz-Linien gegeben durch:

$$1/T_2 = 1/T_2' + 1/\tau_m.$$

Dabei ist $1/T_2'$ der Beitrag der Dipol-Dipol-Relaxation der Protonen zur Linienbreite und $1/\tau_m$ die reziproke Lebensdauer eines Zustandes m des Ge-Kernes. Es ist $1/\tau_m = \sum_{m''} P_{mm''}$, wenn $P_{mm''}$ die Übergangswahrscheinlichkeit von m nach m'' ist. Im Falle starker Multipolwechselwirkung kann $1/\tau_m$ über $1/T_2'$ dominieren und die Linienbreite allein bestimmen. Dies ist bei GeH_4 der Fall. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{mm''}$ ist für fluktuierende elektrische Felder der Flüssigkeiten nach Pople² gegeben durch

$$P_{mm''} = 2 \langle \langle m | F | m'' \rangle \rangle^2 \tau_c \hbar^{-2},$$

falls die Korrelationszeit τ_c klein gegen die reziproke Resonanzfrequenz ν_0 ist.

Der Operator der Multipolwechselwirkung ist

$$F_a = \sum_{-q}^{+q} (-1)^q Q_a^q B_a^q.$$

Dabei ist Q_a^q der Operator des Kernmultipols (Quadrupol: $a=4$, Hexadecapol: $a=16$). Die B_a^q sind die dazu gehörenden höheren Ableitungen der elektrischen Feldstärke, die allgemein gegeben sind durch:

¹ H. DREESKAMP, Z. Naturforsch. 19 a, 139 [1964].

² J. A. POPLÉ, Mol. Phys. 1, 168 [1958].

³ M. SUZUKI u. R. KUBO, Mol. Phys. 7, 201 [1964].



$$B_4^q \sim \int (\rho_e/r_e^3) Y_2^q d\tau_e; \quad B_{16}^q \sim \int (\rho_e/r_e^5) Y_4^q d\tau_e,$$

wobei ρ_e die Ladungsdichte der den Kern umgebenden Elektronen und Y_n^q die Kugelflächenfunktionen sind.

Nach ² und ³ erhält $1/\tau_m$ die Form

$$\frac{1}{\tau_m} \sim \sum_q (\langle m | F | m \pm q \rangle)^2 = \sum_q C_\alpha(I, m, m \pm q) \cdot B_\alpha^q.$$

Die Form und Breite der Protonenlinien wird dann wesentlich durch die Faktoren $C(I, m, m \pm q)$ bestimmt. Für das GeH_4 ergeben sich daraus die Folgerungen:

1. Im Falle reiner Tetraedersymmetrie des elektrischen Feldes verschwinden alle Gradienten B_4^q aus Symmetriegründen. Eine Quadrupolverbreiterung erfordert also eine Zerstörung der Symmetrie, was durch Stöße mit der Umgebung geschehen könnte. Bei einer vollständigen Zerstörung der Symmetrie sind alle Übergänge $\Delta m_{\text{Ge}} = \pm 1, \pm 2$ möglich. Die Koeffizienten C verhalten sich dann wie 720 : 1488 : 1460 : 1368 : 1200 für $m_{\text{Ge}} = 9/2$ bis $m_{\text{Ge}} = 1/2$, und man erhält die Linienformen der Abb. 2 a, die mit den beobachteten nicht übereinstimmen.

2. Falls das fluktuierende elektrische Feld am Ort des Ge eine C_{3v} - oder D_{2h} -Symmetrie hat, zeigt die Gruppentheorie, daß nur die Komponenten $B_4^{\pm 2}$ nicht verschwinden. Die zugeordnete Quadrupolkomponente führt nur zu Übergängen $\Delta m = \pm 2$. Es verhalten sich die $C(I, m, m \pm 2)$ wie 144 : 336 : 648 : 936 : 1104,

und man erhält die Linienbreiten der Abb. 2 b, die mit der Beobachtung übereinstimmen.

3. Eine Hexadecapolwechselwirkung würde auch im Falle der Tetraedersymmetrie Übergänge $\Delta m = \pm 4$ geben. Die $C(I, m, m \pm 4)$ führen dann zu den Linienbreiten der Abb. 2 c, die mit den experimentellen übereinstimmen. Allerdings zeigt eine Abschätzung, daß die Hexadecapolwechselwirkung um den Faktor 10^{-8} kleiner ist als die Quadrupolwechselwirkung und zu Relaxationszeiten von $T_2 \sim 10^{12}$ s führen würde. Bei den Abb. 2 a, 2 b, 2 c wurde die zusätzliche Verbreiterung $1/T_2^{\text{inh}}$ infolge der Magnetfeldinhomogenität berücksichtigt, und zwar unter der Annahme, daß diese ebenfalls auf eine LORENTZ-Verteilung führt. Nach ABRAGAM⁴ ist dann die beobachtete Halbwertsbreite gegeben durch:

$$1/T_2 = 1/T_2' + 1/T_2^{\text{inh}} + 1/\tau_m.$$

Es wurde angenommen $1/T_2' \approx 0$, $1/T_2^{\text{inh}} \approx 0,5$ Hz.

Im Gegensatz zum GeH_4 wurde von PACKER und MUETTERTIES⁵ bei NbF_6^- ($I_{\text{Nb}} = 9/2$) der Abb. 2 a gehorchende Linienbreiten beobachtet, die mit der Annahme totaler Symmetriezerstörung^{2,3} erklärt werden können.

Herrn Prof. Dr. Th. FÖRSTER möchten wir für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung herzlich danken.

⁴ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1960.

⁵ K. J. PACKER u. E. L. MUETTERTIES, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3035 [1963].

Zur Protonenrelaxation des Benzols

K.-H. WEISS

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **21 a**, 853—854 [1966]; eingegangen am 2. Mai 1966)

Nach Veröffentlichung der Arbeit¹ im Jahre 1964 sind von mehreren Autoren longitudinale Relaxationszeiten T_1 von Benzol gemessen worden, welche sämtlich die bis dahin in der Literatur vorliegenden Ergebnisse bestätigen. Als Beispiel seien die Resultate von HAEBERLEN, HAUSSER, NOACK und MAIER² genannt, die im Frequenzintervall zwischen 50 kHz und 100 MHz bei 25 °C T_1 -Werte von etwa 19,5 s fanden. Im Gegensatz dazu wurden in dem genannten Zeitraum keine weiteren transversalen Relaxationszeiten T_2 von Benzol publiziert.

Da der von MEIBOOM und GILL³, CUTLER⁴, von HAUPT und MÜLLER-WARMUTH⁵ und von uns gleichermaßen ge-

fundene Unterschied zwischen T_1 und T_2 bei Benzol weder durch eine Wechselwirkung innerhalb des Benzols (insbesondere mit dem natürlichen Deuteronengehalt) — noch durch Wandeneinflüsse erklärt werden konnte, haben wir alle in Frage kommenden apparativen Bedingungen systematisch variiert und dabei die im folgenden angeführten Ergebnisse gefunden.

Die Untersuchungen wurden mit dem gleichen Spektrometer wie in¹ durchgeführt. Der verwendete Elektromagnet besaß eine Stabilität von mindestens 10^{-5} pro Stunde. Durch Veränderung der π -Impulsfrequenz N innerhalb der Impulsgruppe nach CARR und PURCELL⁶ (modifiziert nach MEIBOOM und GILL³) und durch die Wahl unterschiedlicher H_0 -Feldgradienten G haben wir zunächst den Selbstdiffusionseinfluß abgeschätzt und für unsere Meßbedingungen ($G = 0,5$ Gauß/cm, $N = 500$ Hz) mit Sicherheit ausgeschlossen. Um einem von HAUSSER und NOACK⁷ vermuteten Strahlungsdämpfungseinfluß ganz sicher zu begegnen, wurden die bereits in¹ erwähnten Experimente wesentlich erweitert.

¹ K.-H. WEISS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1424 [1964].

² U. HAEBERLEN, R. HAUSSER, F. NOACK u. G. MAIER, Phys. Letters **12**, 306 [1964].

³ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instr. **29**, 688 [1958].

⁴ D. CUTLER, Thesis, London (1960).

⁵ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17 a**, 405 [1962].

⁶ H. Y. CARR u. R. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

⁷ R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **19 a**, 1521 [1964].