

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

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 $1/T_{\text{inh}}$ infolge der Magnetfeldinhomogenität berücksichtigt, und zwar unter der Annahme, daß diese ebenfalls auf eine LORENTZ-Verteilung führt. Nach ABRAGAM ⁴ 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 MUETTERTIES ⁵ bei NbF_6^- ($I_{\text{Nb}} = 9/2$) der Abb. 2 a gehörende 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 Arbeit ¹ 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 MAIER ² 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 GILL ³, CUTLER ⁴, von HAUPT und MÜLLER-WARMUTH ⁵ 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 Deuterongehalt) — 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 in ¹ 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 PURCELL ⁶ (modifiziert nach MEIBOOM und GILL ³) 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 NOACK ⁷ vermuteten Strahlungsdämpfungseinfluß ganz sicher zu begegnen, wurden die bereits in ¹ 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].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Durch Entdämpfen des die Probe enthaltenden Schwingungskreises (Einspulenordnung) war es möglich, bei Güten zwischen 40 und 1300 zu messen. In dem gesamten Intervall ergaben sich jedoch immer die gleichen T_2 -Werte, was den Einfluß einer Strahlungsdämpfung sicher ausschließt. Bei Verstimmung der H_0 -Feldstärke bzw. der Frequenz der am Eingang des Spektrometers angelegten 16-MHz-Spannung (Mutteroszillator) um $\pm 6\%$ änderten sich die T_2 -Werte um weniger als 3%. Gegenüber Fehljustierungen der π -Impulsbreiten bzw. des Abstandes zwischen dem $\pi/2$ -Impuls und den nachfolgenden π -Impulsen der CARR-Gruppe um $\pm 10\%$ erwiesen sich die T_2 -Messungen als gänzlich unempfindlich.

Einen starken Einfluß zeigten hingegen geringfügige periodische Phasenmodulationen des Mutteroszillators. Und zwar genügte bei sinusförmiger Modulation mit Modulationsfrequenzen zwischen 0,1 Hz und etwa 10 kHz Phasenhübe der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} , um die ursprünglich exponentiellen Echoserien stark nichtmonoton und sehr rasch abklingen zu lassen. Solche Phasenmodulationen ließen sich aber im Ausgang der als Mutteroszillator verwendeten Normalfrequenzanlage CFQ BN 775 D nachweisen. In Übereinstimmung damit ergab sich eine T_2 -Verlängerung bei Übergang zu einem Sender, der diese Modulationen nicht besitzt. Als unabhängig von der Wahl des Mutteroszillators erwies sich jedoch die relativ große Streuung der Einzelwerte, die sich stets auf die gleiche Weise unsymmetrisch um ihren häufigsten Wert gruppierten und nicht etwa eine GAUSS-Verteilung bildeten, wie man es bei rein zufälligen Abweichungen erwarten sollte. Diese Verteilung mußte demnach wesentlich apparativ bedingt sein und ließ sich schließlich durch die Annahme statistischer Schwankungen der π -Impulsbreiten und -abstände der Größenordnung 10^{-3} , wie sie bei Impulsgeneratoren mit analogen Schaltungen zu erwarten sind⁸, quantitativ erklären⁹. Es zeigte sich, daß die

statistischen Schwankungen der genannten Impulsparameter immer Verkürzungen der gemessenen T_2 -Werte zur Folge haben und daß bei einer Standardabweichung von $1,7 \cdot 10^{-3}$ und einem wahren $T_2 = 20$ s etwa nur 20% aller Einzelmessungen in das Intervall zwischen T_2 und $0,9 \cdot T_2$ fallen. Für eine Standardabweichung von $1 \cdot 10^{-3}$ und verschiedene T_2 sind die entsprechenden Bruchteile in Tab. 1 zusammengestellt.

T_2 [s]	p
3	99%
10	96%
20	71%
40	35%
60	20%
80	12%
100	9%

Tab. 1. Bruchteil p der in das Intervall $T_2 \dots 0,9 \cdot T_2$ fallenden Einzelmessungen bei einer relativen Standardabweichung der π -Impulsbreiten und -abstände von $1 \cdot 10^{-3}$ für verschiedene T_2 .

Insbesondere folgt hieraus, daß aus einer Vielzahl von Einzelmessungen die längsten T_2 -Werte viel mehr dem wahren T_2 entsprechen als die am häufigsten gemessenen. Auf diese Weise gelang es uns, bei 23 °C und 16 MHz die transversale Relaxationszeit des Benzols zu $T_2 = (18,7 \pm 0,3)$ s zu bestimmen und damit ihre Übereinstimmung mit der longitudinalen Relaxationszeit $T_1 = (19,5 \pm 1)$ s nachzuweisen. Entsprechende Messungen führten wir an dem von SPRINZ¹⁰ beschriebenen Spin-Echo-Spektrometer bei 40 kHz aus und fanden auch hier die Gleichheit beider Relaxationszeiten (zwischen 20 °C und 90 °C)^{10a}. Kontrollmessungen von T_1 und T_2 an Wasser zwischen 20 °C und 200 °C ergaben Übereinstimmung mit den bereits früher veröffentlichten Werten^{11, 12}.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER möchte ich für seine stete Unterstützung und für die vielen Hinweise während des gesamten Verlaufes dieser Arbeit herzlich danken. Danken möchte ich auch allen meinen Kollegen, mit denen mich in den vergangenen Jahren eine angenehme Zusammenarbeit verband.

⁸ H. SCHÄFER, Intern. Elektron. Rundschau **9**, 485 [1965].

⁹ K.-H. WEISS, Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Leipzig (1966).

¹⁰ H. SPRINZ, Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Leipzig (1966).

^{10a} Nach einer privaten Mitteilung vom 18.2.1966 fanden KOSFELD und OEHLMANN (Aachen) ebenfalls die Gleichheit beider Relaxationszeiten T_1 und T_2 in Benzol, und zwar

bei 60 MHz und in dem Temperaturintervall zwischen -20 °C und 140 °C. — Vgl. R. KOSFELD u. L. OEHLMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 855 [1966].

¹¹ H. PFEIFER, in Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 58 ff.

¹² R. HAUSSE, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart (1964).