

Zur Protonenrelaxation des Wassers und Benzols

ROBERT KOSFELD und LINTHARD OEHLMANN

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Aachen

(Z. Naturforsch. 21 a, 855—856 [1966]; eingegangen am 14. Mai 1966)

In der magnetischen Kernresonanzspektroskopie sind die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 der Protonen von besonderer Bedeutung. Während bei Zimmertemperatur diese Zeitkonstanten für Wasser und Benzol verschiedentlich bestimmt worden sind¹, ist ihr Temperaturverhalten bisher nur vereinzelt untersucht worden^{2—5}. Die bisher bekannten Ergebnisse sind auch nicht in Übereinstimmung mit den Vorstellungen über den Relaxationsmechanismus bei reinen niedrigviskosen Flüssigkeiten⁶. Es liegt nahe, die Unterschiede auf Wandeffekte⁷, Strahlungsdämpfung⁸ oder auf eine skalare Wechselwirkung zurückzuführen⁵. Eine eingehende Überprüfung der möglichen Störeffekte hat in Übereinstimmung mit Weiss⁵ ergeben, daß innerhalb der derzeitigen Meßgenauigkeit die genannten Störeffekte (Strahlungsdämpfung, Wandeffekte) ohne Bedeutung sind.

Aus diesem Grunde wurde erneut die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen und der transversalen Relaxationszeit von Wasser und Benzol im Temperaturbereich zwischen -20°C und $+140^\circ\text{C}$ mit der Spin-Echo-Methode bestimmt. Die Messungen wurden mit einem BRUKER-Spin-Echo-Spektrometer durchgeführt, wobei ein Elektromagnet mit einem Polschuhdurchmesser von 20 cm verwendet wurde.

Die zeitliche Stabilität des Magnetfeldes H_0 betrug bei den Messungen $2 \cdot 10^{-6}$ pro Stunde. Die Langzeitkonstanz (über 24 Stunden) war besser als 10^{-5} . Hierbei wurde festgestellt, daß Schwankungen des Magnetfeldes H_0 um etwa 10 Gauß die transversale Relaxationszeit T_2 um mehr als 20% verkürzen.

Der Impulsprogrammgenerator ist aus Tecktronix-Einheiten aufgebaut worden, wobei besonders auf die Stabilität der Impulsabstände, die Impulsform und auf die Konstanz der Impulsbreite geachtet wurde⁹. Bei der von uns benutzten Anordnung wurde festgestellt, daß eine Abstandsänderung der π -Impulse innerhalb einer CARR-PURCELL-Folge in jedem Fall zur Verkürzung der transversalen Relaxationszeit T_2 führt⁹.

Der Hochfrequenzsender und die Impulsprogrammeinheit arbeiten nicht synchron miteinander, sondern der Impulsprogrammgenerator erzeugt freischwingend

die geforderten Impulsprogramme. Die im kohärenten, quarzstabilen Oszillator erzeugte Hochfrequenz (60 MHz) wird in einer nachfolgenden Stufe durch die Impulse getastet. Die so erhaltenen hochfrequenten Impulse werden verstärkt und auf die Probenspule (Einspulen-anordnung) gegeben. Es wurde darauf geachtet, daß alle frequenzabhängigen Einheiten quarzgenau auf 60 MHz abgestimmt waren.

Besondere Sorgfalt ist auf die Vorbereitung der Proben verwendet worden, da geringe Mengen paramagnetischer Verunreinigungen (z.B. gelöster Sauerstoff) die Relaxationszeiten verkürzen.

Die Probenröhren wurden an eine Destillationsapparatur¹⁰ angeschmolzen. Zur Entfernung des an der Gefäßwand adsorbierten Sauerstoffs wurden die Probenröhren mehrfach ausgeglüht, evakuiert und anschließend mit Reinstargon gefüllt. Unter einem Argonstrom wird die Probensubstanz in den Vorratsbehälter der Destillationsapparatur gefüllt. Zur Entfernung von niedrig siedenden Verunreinigungen wird ein Teil der Probensubstanz unter Argon in ein Auffanggefäß destilliert und eingefroren. Danach wird das Probenröhren bis unter den Festpunkt der zu untersuchenden Substanz abgekühlt und die Substanz in das Probenröhren destilliert. Die im Vorratsgefäß verbleibende Restsubstanz, die eventuell vorhandene höher siedende Verunreinigungen enthält, wird ebenfalls eingefroren. Zur weiteren Entfernung des noch vorhandenen Sauerstoffs wird die Destillationsapparatur bei eingefrorener Probensubstanz evakuiert und unter Reinstargon vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wurde mit einer $\pi/2 - \pi/2 - \pi$ -Impulsgruppe bestimmt, wobei der zeitliche Abstand zwischen den $\pi/2$ -Impulsen von einigen (~ 10 ms) bis 100 s variiert werden konnte. Der Abstand zwischen dem zweiten $\pi/2$ -Impuls und dem π -Impuls betrug 10 ms und wurde konstant gehalten.

Die transversale Relaxationszeit T_2 wurde mit der von GILL und MEIBOOM¹¹ vorgeschlagenen Modifizierung nach der Methode von CARR und PURCELL¹² bestimmt. Die Folge der π -Impulse betrug bei diesen Messungen 1 kHz.

Die erhaltenen Ergebnisse für T_1 stimmen recht gut mit den in der Literatur bekanntgewordenen Ergebnissen überein^{2, 4, 5, 13}. Die Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2 wurden auf zwei Arten durchgeführt. Einmal wurde die Temperaturabhängigkeit von T_2 für eine Echohalbwertsbreite von 0,1 ms (Inhomogenität des konstanten Magnetfeldes $H_0 \cong 0,4$ Gauß über die Probe) bestimmt und in einer weiteren Meß-

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

² R. HAUSER, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1964.

³ H. PFEIFER, in Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, p. 58 ff.

⁴ J. S. BLICHARSKI, Acta Phys. Polon. 22, 521 [1962].

⁵ K. H. WEISS, Z. Naturforsch. 19 a, 1424 [1964].

⁶ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

⁷ H. PFEIFER u. D. MICHEL, Z. Naturforsch. 20 a, 220 [1965].

⁸ N. BLOEMBERGEN u. R. V. POUND, Phys. Rev. 95, 8 [1958].

⁹ R. KOSFELD u. L. OEHLMANN, Z. Instrumentenk. 74, 115 [1966].

¹⁰ W. DIETRICH, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1965.

¹¹ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instr. 29, 688 [1958].

¹² H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 [1954].

¹³ J. Y. SIMPSON u. H. Y. CARR, Phys. Rev. 111, 1201 [1958].



reihe bei einer Halbwertsbreite von 0,85 ms (Inhomogenität $\approx 0,05$ Gauß über die Probe). Im ersten Fall erhalten wir Werte für die transversale Relaxationszeit T_2 , die mit den in der Literatur bekannten Werten übereinstimmen^{2-5, 14}.

Wird die Probe in den homogensten Bereich des Magnetfeldes angeordnet, so ist über einen weiten

Substanz	Temp. °C	A	B	C
		T_2 s	T_2 s	T_2 s
Wasser	-20	0,7	0,73	—
	0	1,6	1,6	1,4
	30	3,8	3,3	3,0
	50	5,8	4,4	4,0
	80	9,2	5,9	5,3
	110	12,3	7,4	—
	140	13,8	8,9	—
Benzol	-20	8,3	6,0	—
	0	12,5	18,6 *	9,8
	30	20,5		12,3 (20°)
	50	26,0		14,2
	80	35,0		17,7
	110	43,5		20,0
	140	51,4		19,2

Tab. 1. Transversale Relaxationszeit T_2 von Wasser und Benzol im Temperaturbereich zwischen -20 °C und +140 °C: A bei einer Inhomogenität von 0,05 G/cm, B bei einer Inhomogenität von 0,4 G/cm, C nach bekannten Literaturwerten (Wasser^{2, 3}, Benzol⁵). * Transversale Relaxationszeit T_2 bei Zimmertemperatur nach einer privaten Mitteilung von K. H. WEISS, Z. Naturforschg. **21 a**, 853 [1966].

¹⁴ MEIBOOM¹⁵ erklärt die Abweichung vom Verhältnis $T_1/T_2=1$ für Wasser durch den natürlichen Gehalt an ^{17}O (0,037%, Spin $I=1$).

Temperaturbereich $T_1=T_2$ (s. hierzu Tab. 1). Mit Hilfe eines Impulsgruppengenerators in Digitaltechnik wurde von uns bei 15 MHz für Wasser und Benzol bei Zimmertemperatur ebenfalls $T_1=T_2$ gefunden.

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß bei der derzeitigen Meßgenauigkeit von $\pm 5\%$ sowohl für Wasser als auch für Benzol im Temperaturbereich zwischen -20 °C und etwa 100 °C das Verhältnis der Relaxationszeiten $T_1 : T_2 = 1$ ist. Die oberhalb der genannten Temperatur auftretende Abweichung von der Gleichheit beider Relaxationszeiten ist nicht in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen zu diesem Problemkreis. Die experimentellen Untersuchungen weisen darauf hin, daß bei der Bestimmung langer transversaler Relaxationszeiten T_2 die zeitliche Konstanz und die Homogenität des Magnetfeldes H_0 und die Konstanz der CARR-PURCELL-Folge einen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben.

Weitere Untersuchungen zu diesem Problemkreis – vor allem an zyklischen Verbindungen und Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen – sind im Gange. Es soll noch angeführt werden, daß ein deutlicher Unterschied zwischen den Relaxationszeiten T_1 und T_2 bei solchen Flüssigkeiten beobachtet wird, deren Moleküle Atome enthalten, dessen Kernspin $I \geq 1$ ist¹⁶.

Herrn Prof. Dr. U. F. FRANCK, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, danken wir für sein förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu Dank verpflichtet.

¹⁵ S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **34**, 375 [1961].

Ein Beitrag zu den „mirror lines“ im Rotationspektrum von Methanol

H. HARTMANN, R. HOLM und M. MITZLAFF

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **21 a**, 856–857 [1966]; eingegangen am 5. Mai 1966)

Im Mikrowellenspektrum von Methanol treten besondere K-Typ-Dubletts auf, die HUGHES, GOOD und COLES¹ als „mirror lines“ bezeichneten. Auf Grund einer spiegelbildlich liegenden Unsymmetrie der STARK-Komponenten vermuteten die Autoren, daß auch die beiden Linien bei 38 293,5 MHz und 38 452,7 MHz zu diesem Typ gehören.

IVASH und DENNISON² stellten für den betrachteten Übergang nachstehendes Schema auf: Es handelt sich um

¹ R. H. HUGHES, W. E. GOOD u. D. K. COLES, Phys. Rev. **84**, 418 [1951].

² E. V. IVASH u. D. N. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1953].

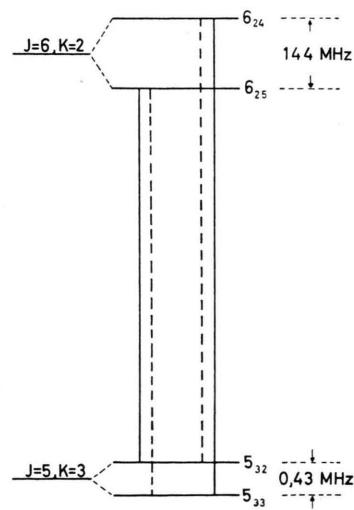


Abb. 1. Termschema des Übergangs $J = 5, K = 3 \rightarrow J = 6, K = 2$ (nach IVASH und DENNISON²) zur Erklärung der „mirror lines“.