

Kernresonanzuntersuchungen an Elektrolyt-Lösungen

III. Bestimmung des Formfaktors von kugelförmigen Probengläsern^{1, 2}

W. HASENFRATZ, P. IHLENBURG und O. LUTZ

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 585–586 [1967]; eingegangen am 20. März 1967)

Bei Kernresonanzuntersuchungen an paramagnetischen Substanzen in den üblichen zylindrischen Probengefäßern ist die durch die Form der Probe bedingte Korrektur³ ein gewisses Problem, da häufig die Suszeptibilität der untersuchten Flüssigkeit nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist. Bei idealen Kugelproben (Formfaktor $\alpha = 4\pi/3$) entfällt eine solche Korrektur. Allerdings sind die meist verwendeten, an Glaskapillaren angeschmolzenen Kugeln nicht ideal, d. h. $\alpha \neq 4\pi/3$. Um mit solchen nicht idealen Kugeln eine Messung durchführen zu können, muß der Formfaktor bekannt sein. FROST und HALL⁴ haben ein Verfahren zur Messung dieses Faktors angegeben und durchgeführt. Es ergaben sich Abweichungen bis zu 3% vom Wert $4\pi/3$.

Dieses Meßverfahren war im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da die Kugelproben mit 5 mm Durchmesser (die in anderen Experimenten Verwendung finden sollten^{1, 2}) ein Referenzsystem erfordert hätten, das im benutzten Spektrometer nicht einsetzbar war. Aus diesem Grund wurde folgendes Verfahren durchgeführt: Es wird die Änderung der Resonanzfrequenz einer Kernresonanzlinie, die auf Grund der Form der Probe auftritt, beobachtet. Der Unterschied der Resonanzfrequenzen δ_{beob} der Kerne in zwei nicht idealen Kugeln (bei festem äußerem Magnetfeld H_0) sei:

$$\delta_{\text{beob}} = \nu_{K2} - \nu_{K1},$$

$$\delta_{\text{beob}} = \left[\left(\frac{4\pi}{3} - \alpha_2 \right) \chi_2 - \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha_1 \right) \chi_1 \right] \cdot \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi};$$

ν_{K1}, ν_{K2} : Resonanzfrequenzen in Kugel 1 und 2,

α_1, α_2 : Formfaktoren der Kugeln 1 und 2,

χ_1, χ_2 : Suszeptibilitäten der Lösungen in Kugel 1 und 2,

γ : gyromagnetisches Verhältnis des untersuchten Kerns.

Wird für die Probe 1 eine Kugel benutzt, die im Rahmen der Meßgenauigkeit $\alpha = 4\pi/3$ hat, so gilt:

$$\delta_{\text{beob}} = \Delta\alpha \cdot \chi_2 \cdot \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{mit} \quad \Delta\alpha = \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha_2 \right).$$

¹ Teil I: O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 286 [1967].

² Teil II: W. HASENFRATZ, G. HECKMANN, P. IHLENBURG u. O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 583 [1967].

³ W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

⁴ D. J. FROST u. E. HALL, Mol. Phys. **10**, 191 [1966].

⁵ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

⁶ A. FRATIELLO u. D. C. DOUGLASS, J. Chem. Phys. **39**, 2017 [1963].

Wird als Eichsubstanz (in Kugel 2) und als Referenzsubstanz (in Kugel 1) jeweils die gleiche diamagnetische Flüssigkeit verwendet, so wird δ_{beob} sehr klein. Deshalb wurde als Eichsubstanz eine paramagnetische Lösung benutzt. Auf Grund einer Kontaktwechselwirkung⁵ kann bei Anwesenheit von paramagnetischen Ionen allerdings eine zusätzliche Verschiebung^{1, 2} (δ_{Kont}) auftreten. Wird ein System verwendet, bei dem diese Kontaktverschiebung $\delta_{\text{Kont}} = 0$ ist, so gilt obige Beziehung weiterhin.

Nach FRATIELLO und DOUGLASS⁶ sowie LUZ und SHULMAN⁷ wird die Protonenresonanzlinie von Dioxan in Mischungen mit Wasser durch paramagnetische Ionen nicht verschoben. (FRATIELLO und MILLER⁸ beobachteten kürzlich geringe Verschiebungen bei Dioxan-Wasser-Mischungen, diese sind aber nach FRATIELLO⁹ auf eine Verschiebung der Referenzlinie¹⁰ zurückzuführen.)

Als System, bei dem $\delta_{\text{Kont}} = 0$ ist, wurde eine Mischung von D_2O und Octadeuteriodioxan (Molverhältnis

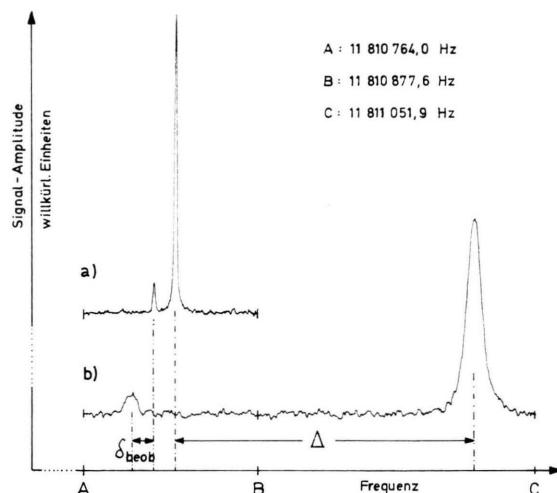


Abb. 1. a) D^2 -Spektrum einer Mischung aus D_2O und Octadeuteriodioxan (Molverhältnis 44 : 1). Es wurde die Einstrahlfrequenz (11,81 MHz) mit einem Rohde & Schwarz-Frequenzgenerator XUA variiert und mit einem Frequenzmesser kontrolliert. Das Magnetfeld (18,1 kOe) wurde mit einer Li⁷-Kernresonanzprobe¹¹ konstant gehalten. Die Lösung befand sich in einer Kugel mit $\alpha = 4\pi/3$. b) D^2 -Spektrum einer Mischung aus D_2O und Octadeuteriodioxan (Molverhältnis 44 : 1), welcher 1,98 Mole CoCl_2 pro kg Lösungsmittel zugesetzt waren. Die Dioxanlinie dieses Spektrums ist um den Betrag δ_{beob} gegenüber der Dioxanlinie bei a) verschoben, da bei der verwendeten Kugel $\alpha \neq 4\pi/3$ ist. Die D_2O -Linie zeigt eine Kontaktverschiebung $\Delta + |\delta_{\text{beob}}| = (+17,3 \pm 0,2)$ ppm zu höherer Frequenz, also zu niedrigerem Feld.

⁷ Z. LUZ u. R. G. SHULMAN, J. Chem. Phys. **43**, 3750 [1965].

⁸ A. FRATIELLO u. D. P. MILLER, Mol. Phys. **11**, 37 [1966].

⁹ A. FRATIELLO, private Mitteilung.

¹⁰ Als Referenzsubstanz wurde das Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure benutzt.

¹¹ J. KAUFMANN u. A. SCHWENK, Z. Angew. Phys. **21**, 527 [1966].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

44 : 1), dem 1,98 Mol CoCl_2 pro kg Lösungsmittel zugesetzt waren, gewählt. Als Referenzsubstanz diente eine Mischung aus D_2O und Octadeuterodioxan (Molverhältnis 44 : 1) in Kugel 1. δ_{beob} ist nun die Differenz der Resonanzfrequenzen der Deuteriumlinie des Dioxans in den beiden verschiedenen Kugeln. Diese wird für alle zu eichenden Kugeln aus Spektren, wie

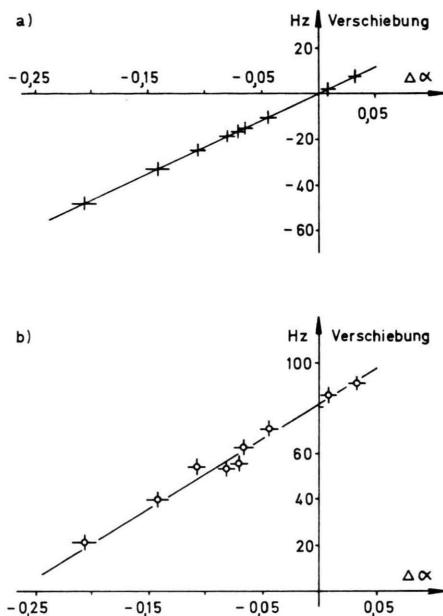


Abb. 2. a) Zusammenhang zwischen δ_{beob} der D^2 -Linien des Dioxans und $\Delta\alpha$ für eine Reihe verschiedener Kugeln. $\Delta\alpha$ wurde aus Spektren der Art der Abb. 1 berechnet. Die eingezeichnete Schwankung des Wertes von $\Delta\alpha$ röhrt vom 3-fachen mittleren quadratischen Fehler von δ_{beob} (Linienbreite!) und der Unsicherheit bei der Bestimmung der Suszeptibilität her. b) Mit denselben Kugeln wurde die Verschiebung einer 10-mol. wäßrigen LiCl -Lösung, die $8 \cdot 10^{20} \text{ Co}^{++}/\text{cm}^3$ enthielt, gegen eine 10-mol. LiCl -Lösung gemessen. Die Verschiebung ist gegen die aus der Verschiebung der Dioxanlinie bestimmten $\Delta\alpha$ -Werte aufgetragen. Aus der Interpolation auf $\Delta\alpha=0$ läßt sich die hier auftretende Kontaktverschiebung ermitteln. (Einstrahlfrequenz: 29,90 MHz.)

sie die Abb. 1 zeigt, bestimmt. Zusammen mit der Suszeptibilität χ_2 , welche aus der Differenzfrequenz zwischen einer praktisch idealen Kugelprobe und einer Zylinderprobe bestimmt wurde, läßt sich $\Delta\alpha$ berechnen. Für eine Anzahl von Kugeln sind die zu den beobachteten Verschiebungen gehörenden $\Delta\alpha$ -Werte in Abb. 2 dargestellt. Es werden positive und negative Werte von $\Delta\alpha$ beobachtet; die Zahl der negativen überwiegt. Sehr starke Abweichungen von $4\pi/3$ ($|\Delta\alpha| < -0,1$) sind selten, häufige Werte sind $|\Delta\alpha| \approx -0,07$. Für spätere Messungen^{1, 2} fanden nur Kugeln Verwendung, deren $|\Delta\alpha| < 0,07$ war.

In Abb. 2 ist ein Fall dargestellt, bei welchem eine Kontaktverschiebung² auftritt. Es wurde die Li^7 -Resonanz einer 10-mol. wäßrigen LiCl -Lösung, die $8 \cdot 10^{20} \text{ Co}^{++}/\text{cm}^3$ enthielt, untersucht. Mit den für die Dioxanuntersuchungen verwendeten Kugeln wurden die in Abb. 2 b aufgetragenen Verschiebungen beobachtet (als Referenzlösung diente eine 10-mol. LiCl -Lösung). Dieses Bild zeigt einmal, daß eine Kontaktverschiebung der Li^7 -Resonanzlinie von (82 ± 4) Hz zu höherer Frequenz (also zu niedrigerem Feld) vorhanden ist, und zum anderen, welche Fehler bei einer paramagnetischen Substanz unter Umständen auftreten können, wenn für Kugelproben der theoretische Wert $\alpha = 4\pi/3$ verwendet wird.

Da der Formfaktor der Kugeln von $4\pi/3$ abweicht, ist die Kenntnis der Suszeptibilität der Lösung erforderlich, um eine Korrektur vornehmen zu können. Allerdings brauchen keine sehr hohen Anforderungen an die Genauigkeit gestellt zu werden, da $\Delta\alpha$ sehr klein ist. Um z.B. die Kontaktverschiebung im obigen Fall mit derselben Genauigkeit aus einer Messung mit Zylinderproben zu erhalten, müßte die Suszeptibilität mindestens auf 1% genau bekannt sein.

Das geschilderte Verfahren eignet sich besonders für Kernresonanzuntersuchungen an Kernen, die sich in Lösungen befinden, deren Suszeptibilitäten nur näherungsweise bekannt sind. Es wurde bei der Untersuchung der Li^7 - und Cs^{133} -Kerne in paramagnetischen Lösungen mit gutem Erfolg angewendet^{1, 2}.

Herrn Prof. Dr. H. KRÜGER danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit.