

# Magnetische Relaxation durch Translationsdiffusion in Flüssigkeiten

GOTTFRIED J. KRÜGER

Laboratorium Magnetische Resonanz  
im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. **24 a**, 560—565 [1969]; eingegangen am 31. Januar 1969)

The general theory of Torrey for magnetic relaxation by isotropic translational diffusion has been applied to investigations of nuclear and electronic relaxation in liquids. The theory leads to a general correlation time

$$\tau_c = (\frac{1}{3} d^2 + \frac{1}{12} \langle r^2 \rangle) / D$$

( $d$  distance of closest approach of interacting spins,  $\langle r^2 \rangle$  mean square flight path,  $D$  diffusion constant).

It could be shown that the theoretical model fits the experimental data obtained in organic solutions of free radicals. The correlation times of dimethoxyethane and toluene exhibit activation energies of 3.0 and 3.1 kcal/mole respectively at high temperature. Dimethoxyethane corresponds to the limiting case of the random flight theory where  $\langle r^2 \rangle \ll d^2$ , whereas in toluene  $\langle r^2 \rangle \approx d^2$  is obtained.

Die Untersuchung der Kern- und Elektronenrelaxation in organischen Lösungen freier Radikale liefert Aufschluß über die molekularen Bewegungen in solchen Systemen. Im Falle eines Zwei-Spin-Systems mit Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist die allgemeine Theorie der Verknüpfung von Parametern der molekularen Bewegungen mit den meßbaren Relaxationszeiten bei ABRAGAM<sup>1</sup> zu finden. Die spezielle Ausführung der Theorie für translatorische Diffusionsbewegungen stammt von TORREY<sup>2</sup>. Eine Spezialisierung dieser Theorie für den Fall sehr kleiner Diffusionssprünge wurde von PFEIFER benutzt<sup>3</sup>. Diese letztere wurde bisher zur Interpretation der Ergebnisse von Kernrelaxations- und Overhauser-Polarisations-Untersuchungen in organischen Lösungen freier Radikale verwendet<sup>4,5,6</sup>. Inzwischen sind direkte Messungen der elektronischen Relaxationszeiten in solchen Lösungen möglich geworden<sup>7,8</sup>. Die Gesamtheit aller so erhaltenen Resultate läßt sich nicht mit der Pfeiferschen Intensitätsfunktion beschreiben. In der vorliegenden Arbeit soll daher die allgemeinere Interpretation solcher Experimente unter Verwendung der von Torrey für isotrope Translations-Diffusion berechneten Intensitätsfunktionen durchgeführt werden.

## 1. Theorie

Die von TORREY<sup>2</sup> berechnete Korrelationsfunktion für isotrope Translations-Diffusion ist nicht exponentiell. Daher muß die allgemeinere Definition der Korrelationszeit von Kubo verwendet werden<sup>9</sup>. Außerdem ist in der Torreyschen Berechnung der Relaxationsrate  $1/T_1$  unglücklicherweise ein Fehler enthalten, der seine Tabellen unbrauchbar macht. Daher werden im folgenden außer der Berechnung der Korrelationszeit auch noch einmal die korrigierten Formeln für die Relaxationsraten angegeben.

### 1.1. Die Korrelationszeit der Torreyschen Korrelationsfunktion

Die Torreysche Korrelationsfunktion ist gegeben durch

$$K^{(1)}(t) = \frac{8\pi N}{15d^3} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{2t}{\tau} [1 - A(q)]\right\} J_{3/2}^2(qd) \frac{dq}{q} \quad (1)$$

und die zugehörige Intensitätsfunktion durch

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{8\pi N\tau}{15d^3} \int_0^\infty J_{3/2}^2(qd) \frac{1 - A(q)}{[1 - A(q)]^2 + (\omega\tau/2)^2} \frac{dq}{q} \quad (2)$$

<sup>1</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

<sup>2</sup> H. C. TORREY, Phys. Rev. **92**, 962 [1953].

<sup>3</sup> H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961].

<sup>4</sup> K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **19 a**, 375 [1964].

<sup>5</sup> K. H. HAUSER, G. J. KRÜGER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **20 a**, 91 [1965].

<sup>6</sup> G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1224 [1966].

<sup>7</sup> R. BRÄNDLE u. G. J. KRÜGER, Phys. Verh. **1968**, S. 256 (Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freudenstadt).

<sup>8</sup> R. BRÄNDLE, Dissertation, Mainz 1968.

<sup>9</sup> F. NOACK u. G. HELD, Z. Phys. **210**, 60 [1968] und weitere dort angegebene Literatur.



Hierin ist  $N$  die Gesamtzahl der wechselwirkenden Spins,  $d$  der kürzestmögliche Abstand zweier diffundierender Spins, und  $A(\varrho)$  beschreibt den Diffusionsprozeß: Es ist die dreidimensionale Fourier-Transformierte der Wahrscheinlichkeit  $P_1(\mathbf{r})$ , daß ein Spin sich nach einem Sprung im Volumelement  $d\mathbf{r}$  in der Position  $\mathbf{r}$  relativ zu seiner Ausgangslage befindet<sup>10</sup>,  $\tau$  ist die mittlere Sprungzeit. Die beiden anderen in den Relaxationsraten auftretenden Intensitätsfunktionen ergeben sich in diesem Falle aus

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4. \quad (3)$$

Da auch die drei Korrelationsfunktionen sich nur um diese konstanten Faktoren unterscheiden, haben sie alle die gleiche Korrelationszeit

$$\tau_c = \lim_{t' \rightarrow 0} \int_{t'}^{\infty} \frac{K^{(1)}(t) - K^{(1)}(\infty)}{K^{(1)}(t') - K^{(1)}(\infty)} dt. \quad (4)$$

Einsetzen von (1) in (4) liefert

$$\begin{aligned} \tau_c &= \lim_{t' \rightarrow 0} \frac{\int_{t'}^{\infty} \int_0^{\infty} J_{3/2}^2(\varrho d) \exp\left\{-\frac{2t}{\tau}[1 - A(\varrho)]\right\} \frac{d\varrho}{\varrho} dt}{\int_0^{\infty} J_{3/2}^2(\varrho d) \exp\left\{-\frac{2t'}{\tau}[1 - A(\varrho)]\right\} \frac{d\varrho}{\varrho}} \\ &= \frac{3\tau}{2} \int_0^{\infty} \frac{J_{3/2}^2(\varrho d)}{1 - A(\varrho)} \frac{d\varrho}{\varrho}. \end{aligned} \quad (5)$$

Diese Formel gilt für alle isotropen Translationsbewegungen.

### 1.2. Grenzfälle des Relaxationsverhaltens

Wir betrachten nun zunächst die vier Grenzfälle Torreys, die sich unter Berücksichtigung von (5) sehr einfach formulieren lassen:

a)  $\omega\tau \ll 1$  ("extreme narrowing case"): Es folgt für die Intensitätsfunktion

$$J^{(1)}(\omega) = (16\pi N/45d^3) \tau_c. \quad (6)$$

Dieses Ergebnis gilt wie (2) und (5) für alle isotropen Translationsbewegungen unabhängig von der speziellen Bewegungsart. Es zeigt, daß ganz allgemein eine Unterscheidung verschiedener Bewegungsprozesse im "extreme narrowing case" nicht möglich ist.

b)  $\omega\tau \gg 1$ : Für die Intensitätsfunktion erhält man in diesem Fall

$$J^{(1)}(\omega) \sim 1/\omega^2 \tau_c. \quad (7)$$

Wie oben ist auch hier eine Unterscheidung verschiedener Bewegungsprozesse zunächst nicht möglich.

c)  $\langle r^2 \rangle \ll d^2$ . Sind die mittleren Verschiebungen klein gegen den kleinsten Abstand zweier Spins, so erhalten wir mit Torrey

$$A(\varrho) = 1 - \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle \varrho^2 \quad \text{und} \quad \tau = \langle r^2 \rangle / 6D, \quad (8)$$

wo  $D$  die Diffusionskonstante der Spins ist. Setzen wir in (2)  $u = \varrho d$  so wird

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{8\pi N}{15dD} \int_0^{\infty} J_{3/2}^2(u) \frac{u}{u^4 + (\omega d^2/2D)^2} du. \quad (9)$$

Dies ist die Lösung von ABRAGAM<sup>1</sup> (mit  $\tau' = d^2/2D$ ) und von PFEIFER<sup>3</sup> (mit  $\tau'' = d^2/6D$ ). Für die Korrelationszeit folgt aus (5)

$$\tau_c = d^2/5D, \quad (10)$$

was schon von NOACK und HELD<sup>9</sup> berechnet wurde. Die Intensitätsfunktion (9) läßt sich explizit in elementaren Funktionen schreiben und ist bei TORREY<sup>2</sup> und PFEIFER<sup>3</sup> zu finden.

d)  $\langle r^2 \rangle \gg d^2$ . Falls die Diffusionssprünge groß sind, folgt aus (2) und (5)

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{16\pi N}{45d^3} \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad \text{mit} \quad \tau_c = \frac{1}{2}\tau. \quad (11)$$

Die Frequenz- und Korrelationszeit-Abhängigkeit dieser Funktion ist dieselbe, die man für eine exponentielle Korrelationsfunktion erhält, z.B. für isotrope Rotation. Damit zeigt sich, daß in diesem Grenzfall keine Unterscheidung zwischen isotroper Rotation und Translation möglich ist.

### 1.3. Thermisch aktivierte Diffusionsprozesse

Für den Fall thermisch aktivierter Diffusionsprozesse erhielt Torrey

$$A(\varrho) = (1 + D\tau\varrho^2)^{-1} \quad \text{und} \quad D\tau = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle. \quad (12)$$

Damit ergibt sich aus (5)

$$\tau_c = (\frac{1}{5}d^2 + \frac{1}{12}\langle r^2 \rangle)/D. \quad (13)$$

Die Intensitätsfunktion ist von Torrey explizit angegeben worden. Unter Benützung seines Ergebnisses und der Korrelationszeit (13) erhält man für die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationsraten gleicher Spins:

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= K_{t,\text{gleich}} \{f_t(\alpha, y) + 4f_t(\alpha, 2y)\} y \\ &= K_{t,\text{gleich}} \cdot g_{1,\text{gleich}}(\alpha, y), \\ 1/T_2 &= K_{t,\text{gleich}} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{5}{2} f_t(\alpha, y) + f_t(\alpha, 2y) \right\} y \\ &= K_{t,\text{gleich}} \cdot g_{2,\text{gleich}}(\alpha, y) \end{aligned} \quad (14)$$

<sup>10</sup> S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943].

und für ungleiche Spins

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= K_{t,\text{ungl.}} \left\{ \frac{3}{2} f_t(\alpha, y_I) + \frac{7}{2} f_t(\alpha, y_S) \right\} y_I \\ &= K_{t,\text{ungl.}} \cdot g_{1,\text{ungl.}}(\alpha, y_I), \\ 1/T_2 &= K_{t,\text{ungl.}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} f_t(\alpha, y_I) + \frac{13}{4} f_t(\alpha, y_S) \right\} y_I \\ &= K_{t,\text{ungl.}} \cdot g_{2,\text{ungl.}}(\alpha, y_I). \end{aligned} \quad (15)$$

Hierbei wurde angenommen, daß die  $S$ -Spins Elektronenspins sind ( $\omega_S \gg \omega_I$ ). Ferner wurden die Abkürzungen benutzt

$$f_t(\alpha, y) = 3 \left( \frac{1}{5} + \alpha \right) \left\{ v \left( 1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right) + \left[ v \left( 1 + \frac{1}{u^2 + v^2} \right) + 2 \right] e^{-2v} \cos 2u \right. \\ \left. + u \left( 1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right) e^{-2v} \sin 2u \right\} \frac{1}{y^2} \quad (19)$$

$$\text{mit} \quad \frac{u}{v} = \frac{1}{2\alpha^{1/2}} [q(1 \mp q)]^{1/2} \quad (20)$$

$$y_{I,S} = \omega_{I,S} \tau_c \quad \text{und} \quad \alpha = \langle r^2 \rangle / 12 d^2. \quad (16)$$

Die Konstanten sind

$$K_{t,\text{gleich}} = \frac{8\pi}{15} \frac{\gamma^4 \hbar^2 N}{d^3 \omega} I(I+1) \quad (17)$$

$$\text{und} \quad K_{t,\text{ungl.}} = \frac{16\pi}{45} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N_S}{d^3 \omega_I} S(S+1) \quad (18)$$

( $\gamma$ ,  $\gamma_I$  und  $\gamma_S$  sind die gyromagnetischen Verhältnisse). Die normierte Translations-Intensitätsfunktion ergibt sich zu

$$\text{und} \quad q = \left[ 1 + \left( 1 + \frac{1}{5\alpha} \right)^2 \frac{1}{y^2} \right]^{-1/2}. \quad (21)$$

Die Funktionen  $g_1$  und  $g_2$  nach (14) und (15) wurden mit der IBM 360 berechnet<sup>11</sup>. Das Resultat ist in Abb. 1 und 2 zu sehen. Die Funktionen zeigen die Abhängigkeit der Relaxationsraten von der Korrelationszeit. Um die Frequenzabhängigkeit zu erhalten, sind die Funktionswerte durch  $\omega \tau_c$  bzw.  $\omega_I \tau_c$  zu dividieren. In den Konstanten  $K_t$  ist außerdem  $1/\omega$  bzw.  $1/\omega_I$  durch  $\tau_c$  zu ersetzen. Für Abb. 2 wurden die  $I$ -Spins als Protonen, die  $S$ -Spins als Elektronen angenommen. Für andere Kerne ergeben sich leichte Verschiebungen. Parameter der Kurvenscharen ist die Konstante  $\alpha$ . Diese charakterisiert den Translations-Diffusions-Prozeß.

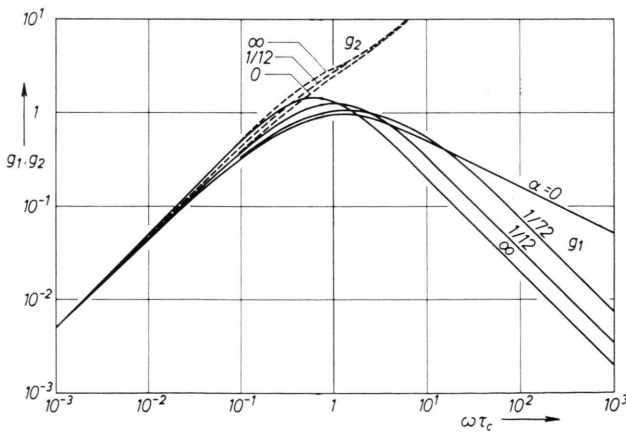


Abb. 1. Translatorische Relaxationsraten gleicher Spins nach (14).

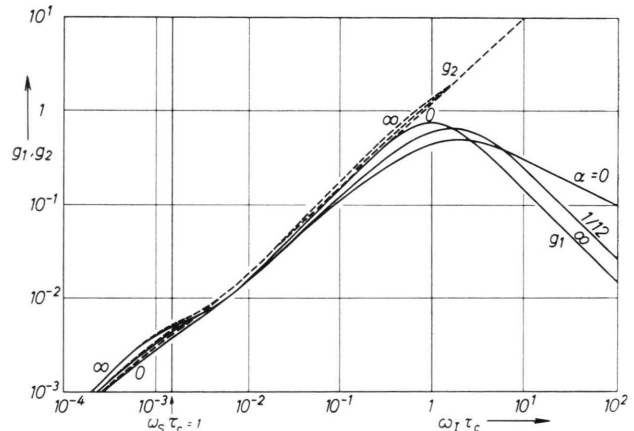


Abb. 2. Translatorische Relaxationsraten ungleicher Spins nach (15).

Für kleine Werte von  $\omega \tau_c$  unterscheiden sich die Relaxationsraten nicht sehr stark. Im Grenzfall  $\omega \tau_c \rightarrow 0$  ergibt sich aus (6), (14) und (15)

$$g_1 = g_2 = 5 \omega_{(I)} \tau_c, \quad \text{d.h.} \quad 1/T_1 = 1/T_2 \sim \tau_c. \quad (22)$$

Dies gilt für gleiche und für ungleiche Wechselwirkungspartner. Für ungleiche Spins nehmen im Gebiet  $\omega_I \tau_c < 1 < \omega_S \tau_c$  die Relaxationsraten langsamer zu als die Korrelationszeit. Setzt man voraus, daß die letztere einem einfachen Aktivierungsgesetz folgt, so ist also die scheinbare Aktivierungsenergie der Relaxationsraten in diesem Bereich kleiner als die Aktivierungsenergie der Korrelationszeit.

Für große Werte von  $\omega_{(I)} \tau_c$  wird nach (14) und (15)

$$1/T_2 \sim \tau_c \quad (23)$$

<sup>11</sup> Für die Durchführung dieser Rechnung sowie für anregende Diskussionen ist der Autor Frau Dr. P. FASOLI-STELLA, CETIS EURATOM Ispra, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

weil nach (7)

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f_t(\alpha, y) = 0. \quad (24)$$

Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate folgt aus (7), (14) und (15)

$$1/T_1 \sim 1/(\omega^2 \tau_c). \quad (25)$$

Jedoch wird die Gültigkeit dieser Beziehung für  $\alpha \rightarrow 0$  nach immer größeren  $\omega_{(I)} \tau_c$  Werten verschoben. In der Nähe des Maximums wird für  $\omega_{(I)} \tau_c > 1$  die Steigung von  $1/T_1$  immer kleiner. Im Grenzfall  $\alpha = 0$  erhält man

$$1/T_1 \sim 1/(\omega \tau_c)^{1/2}. \quad (26)$$

Unter Voraussetzung eines einfachen Aktivierungsgesetzes für die Korrelationszeit ist also die scheinbare Aktivierungsenergie der Spin-Gitter-Relaxationsrate in diesem Falle halb so groß wie die der Korrelationszeit.

## 2. Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Als Beispiele verwenden wir Messungen an Lösungen des freien Radikals Bis-diphenyl-phenylallyl (BPA) in Toluol und Dimethoxyäthan (DME). Im Falle der Kernrelaxation werden also Zwei-Spin-Systeme mit ungleichen Wechselwirkungspartnern untersucht, während es sich im Falle der Elektronenrelaxation um ein Zwei-Spin-System mit gleichen Partnern handelt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist auch in diesem Fall durch genügend hohe Radikalkonzentration sichergestellt<sup>12</sup>.

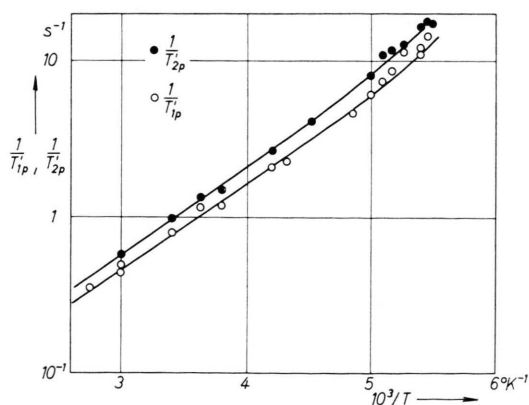


Abb. 3. Protonenrelaxation einer ca.  $1,7 \cdot 10^{-2}$ -m-Lösung von BPA in DME, Meßfrequenz 48 MHz.

<sup>12</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17 a**, 1011 [1962].

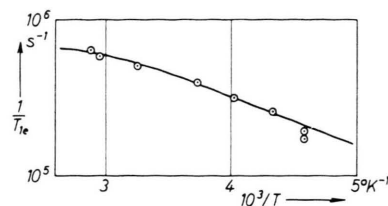


Abb. 4. Elektronenrelaxation einer ca.  $8,3 \cdot 10^{-2}$ -m-Lösung von BPA in DME, Meßfrequenz 9,3 GHz.

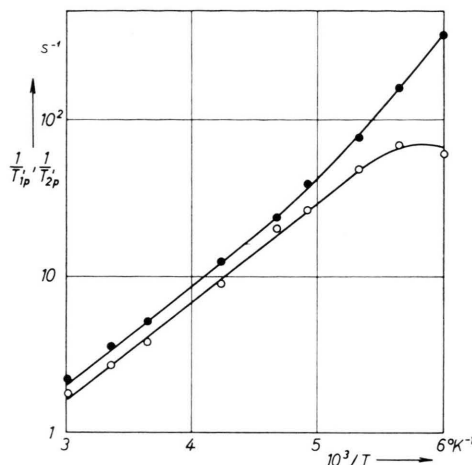


Abb. 5. Protonenrelaxation einer ca.  $3,9 \cdot 10^{-2}$ -m-Lösung von BPA in Toluol, Meßfrequenz 48 MHz.  $\circ$   $1/T_{1p}$ ,  $\bullet$   $1/T_{2p}$ .

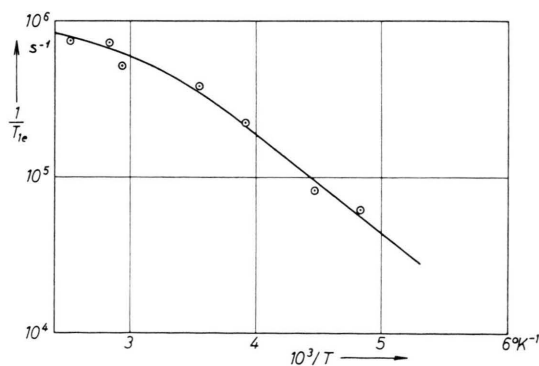


Abb. 6. Elektronenrelaxation einer ca.  $7,6 \cdot 10^{-2}$ -m-Lösung von BPA in Toluol, Meßfrequenz 9,3 GHz.

Trägt man die um die Relaxationsraten des reinen Lösungsmittels verminderten Kernrelaxationsraten  $1/T'_{1p}$  und  $1/T'_{2p}$  der Lösungsmittel-Protonen und die elektronische Relaxationsrate  $1/T_{1e}$  der Radikalelektronenspins in den Lösungen gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man die Abb. 3–6. Es zeigt sich sofort, daß wir uns im Falle der Kernrelaxation im Bereich  $\omega_I \tau_c < 1$  befinden, die Rela-

xationsraten nehmen mit fallender Temperatur zu; während bei der elektronischen Relaxation  $\omega_S \tau_c > 1$  ist, die Relaxationsraten  $1/T_{1e}$  nehmen mit fallender Temperatur ab. Aus den Abb. 3–6 erhält man im Temperaturbereich, in dem die elektronischen Relaxationsraten exponentiell verlaufen, die scheinbaren Aktivierungsenergien der Tab. 1. Der Vergleich

	Kern- relaxation	Elektronen- relaxation
Toluol	2,9	2,9
DME	2,6	1,5

Tab. 1. Scheinbare Aktivierungsenergien der Kern- und Elektronen-Relaxationsraten in Lösungen von BPA in Toluol und DME in kcal/Mol.

dieser Werte zeigt, daß für DME  $\alpha \approx 0$  angenommen werden kann, denn die scheinbare Aktivierungsenergie ist für  $\omega_S \tau_c > 1$  viel kleiner als für  $\omega_I \tau_c < 1$ . Für Toluol hingegen ist  $\alpha$  größer, weil die scheinbare Aktivierungsenergie für  $\omega_S \tau_c > 1$  so groß ist wie für  $\omega_I \tau_c < 1$ . Dies ist der Grund dafür, daß zur Interpretation dieser Resultate die allgemeine Intensitätsfunktion Torrey's verwendet werden muß.

Für die Kernrelaxationsraten  $1/T'_{1p}$  und  $1/T'_{2p}$  ist die Beziehung (15) (Abb. 2) gültig, für die Elektronenrelaxationsrate  $1/T_{1e}$  Beziehung (14) (Abb. 1). Es ist nicht möglich, bei einer Frequenz durch Variation der Temperatur, oder bei einer Temperatur durch Variation der Frequenz die gesamten Kurven zu durchlaufen. Das Maximum der Relaxationsrate  $1/T'_{1p}$  wird bei der Kernrelaxation bei tiefer Temperatur bei Toluol überschritten, während dies für DME nicht der Fall ist. Andererseits wird das Maximum von  $1/T_{1e}$  bei unseren Messungen bei hohen Temperaturen gerade noch erreicht, so daß durch Kombination der Kern- und Elektronenrelaxation die Beziehungen (14) und (15) nahezu vollständig geprüft werden können. Schwierigkeiten treten da auf, wo offensichtlich mehrere Prozesse zur Relaxation beitragen, so daß außer der isotropen Translation der Lösungsmittel- und Radikalmoleküle auch die Rotation von Radikalkomplexen usw. berücksichtigt werden muß. Dies ist bei Toluol bei tiefer Temperatur der Fall<sup>6</sup> und soll in der vorliegenden Arbeit nicht näher diskutiert werden.

Zur praktischen Auswertung der experimentellen Ergebnisse wurden Messungen der Frequenzabhängigkeit der Protonenrelaxationsraten<sup>5</sup> und des Overhauser-Kopplungsparameters  $\rho$ <sup>6,13</sup> herangezogen.

<sup>13</sup> E. ÖZTEKIN, Dissertation (unveröffentlicht), Ankara 1968.

Aus ihnen wurde aus der Lage der Dispersionsstufe bei  $\omega_S \tau_c = 1$  bzw. aus der Lage des Abfalls von  $\rho$  bei hohen Frequenzen für eine Temperatur ein Wert der Korrelationszeit  $\tau_c$  bestimmt. Im Falle von Toluol, wo die scheinbare Aktivierungsenergie der Kern- und Elektronen-Relaxationsraten ungefähr gleich ist (s. Tab. 1), wurde  $\alpha = 1/12$  gesetzt ( $\langle r^2 \rangle = d^2$ ), um die Symmetrie zu erhalten. Im Falle des Dimethoxyäthan wurde  $\alpha = 0$  gewählt ( $\langle r^2 \rangle \ll d^2$ ) weil die scheinbare Aktivierungsenergie der Elektronenrelaxation ungefähr halb so groß ist wie die der Kernrelaxation. Mit diesen Annahmen wurden durch Vergleich der Meßwerte mit den theoretischen Kurven die Korrelationszeiten bestimmt, die in Abb. 7 und 8 dargestellt sind. Ihre Aktivierungsenergie beträgt bei hohen Temperaturen für DME 3,0 kcal/Mol und für Toluol 3,1 kcal pro Mol. Bei tiefen Temperaturen ist der Verlauf der so bestimmten Korrelationszeiten nicht mehr exponentiell. Außerdem fallen die aus  $T'_{1p}$  und  $T'_{2p}$  erhaltenen Werte der Korrelationszeit nicht mehr zusammen. Bei DME ist diese Abweichung, wie Abb. 7 zeigt, systematisch. Sie verschwindet, wenn die Konstante  $\alpha$  mit abnehmender Temperatur etwas zunimmt. Ein solches Verhalten von  $\alpha$  folgt auch aus einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Korrelationszeit und Diffusionskonstante<sup>14</sup>.

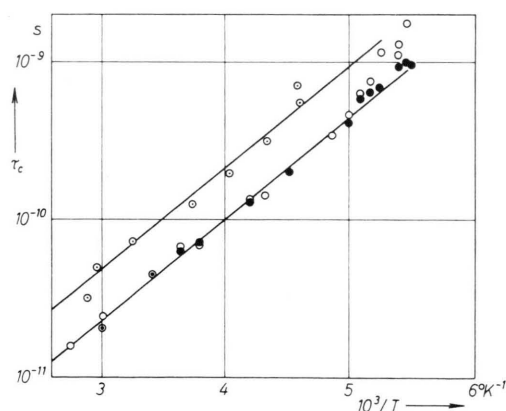


Abb. 7. Korrelationszeiten  $\tau_{cp}$  der Protonen- und  $\tau_{ce}$  der Elektronen-Relaxation von BPA Lösungen in DME nach Abb. 3 und 4.  $\odot$   $\tau_{ce}$  aus  $1/T_{1e}$ ,  $\circ$   $\tau_{cp}$  aus  $1/T'_{1p}$ ,  $\bullet$   $\tau_{cp}$  aus  $1/T'_{2p}$ .

Bei Toluol (Abb. 8) sind die aus  $T'_{2p}$  erhaltenen Werte bei tiefer Temperatur zuverlässiger als die aus  $T'_{1p}$ , weil sich die Korrelationszeit in der Nähe des

<sup>14</sup> G. J. KRÜGER u. W. MÜLLER-WARMUTH, XV. Colloque AMPERE, Grenoble 1968.

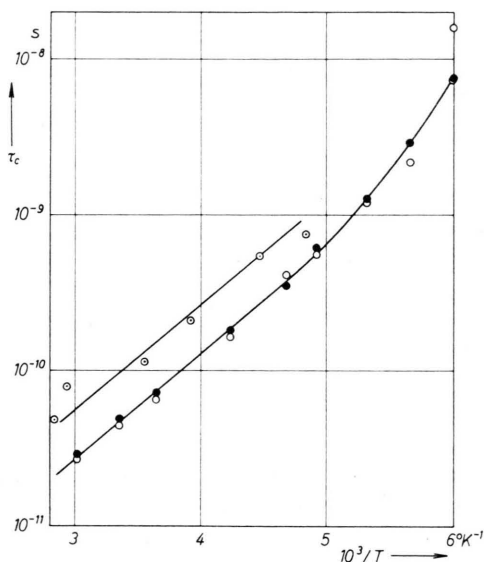


Abb. 8. Korrelationszeiten  $\tau_{cp}$  der Protonen- und  $\tau_{ee}$  der Elektronen-Relaxation von BPA Lösungen in Toluol nach Abb. 5 und 6.  $\odot$   $\tau_{ee}$  aus  $1/T'_{1e}$ ,  $\circ$   $\tau_{cp}$  aus  $1/T'_{1p}$ ,  $\bullet$   $\tau_{cp}$  aus  $1/T'_{2p}$ .

Maximums von  $1/T'_{1p}$  nur ungenau bestimmen läßt (kleine Änderungen der Relaxationsrate haben große Änderungen der Korrelationszeit zur Folge).

Dies letztere gilt auch für die Korrelationszeit  $\tau_{ee}$  der Elektronenspins bei hoher Temperatur. Daher ist der Absolutwert von  $\tau_{ee}$ , der nur über das Maximum von  $1/T'_{1e}$  bestimmbar ist, verhältnismäßig ungenau bekannt. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{ee}$  ist hingegen genauer bestimmt und ist in beiden Fällen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich derjenigen von  $\tau_{cp}$ . Es erscheint sinnvoll, daß  $\tau_{ee}$  etwas größer als  $\tau_{cp}$  ist, weil die Radikalmoleküle größer sind als die Lösungsmittelmoleküle und sich daher langsamer bewegen. Eine genauere Analyse, die auch die gemessenen Selbstdiffusionskonstanten der Protonen und die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  berücksichtigt, soll in einer weiteren Arbeit gegeben werden. Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich der Äther DME in seinem Relaxationsverhalten dem Grenzfall des statistischen Sprungprozesses mit  $\langle r^2 \rangle \ll d^2$  annähert, während die Diffusionssprünge im Toluol größer sind ( $\langle r^2 \rangle \approx d^2$ ).

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. W. MÜLLER-WARMUTH für zahlreiche anregende Diskussionen. Den Herren Dipl.-Phys. R. BRÄNDLE und R. WEISS ist für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen zu danken.