

wie alle anderen aus der Emision von Lichtbögen bestimmten absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten<sup>4, 6</sup> über der hier gefundenen Gesamtzerfalls-wahrscheinlichkeit.

Da es für die Zerfälle der beiden Zustände  $y^4G_{11/2}$  und  $z^4G_{11/2}$  nur einen erlaubten Multiplettübergang gibt, können unter Vernachlässigung des Zerfalls durch Zweielektronensprünge aus den vorliegenden

Lebensdauern Oszillatorenstärken für folgende Über-gänge angegeben werden:

$$a^4F_{9/2} \rightarrow z^4G_{11/2}: \quad f = (2,0^{+1,3}_{-0,9}) \cdot 10^{-2};$$

$$b^4F_{9/2} \rightarrow y^4G_{11/2}: \quad f = 0,38^{+0,16}_{-0,23}.$$

Herrn Professor Dr. HANS BUCKA danke ich für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Ge-währung eines Stipendiums.

## Kernmagnetische Relaxation in Chloroform

W. DIETRICH und R. KOSFELD

Institut für Physikalische Chemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen

(Z. Naturforsch. 24 a, 1209—1213 [1969]; eingegangen am 19. April 1969)

Die kernmagnetischen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von Chloroform wurden im Temperaturbereich von  $-35^\circ\text{C}$  bis  $+90^\circ\text{C}$  erneut gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß in diesem Temperaturintervall keine Spin-Rotationswechselwirkung vorliegt. Aus der transversalen Relaxationszeit wird für jede Temperatur die Spin-Spin-Kopplungskonstante  $A/2\pi$  zwischen Chlor-kerne und Protonen ermittelt.

Die in einer Flüssigkeit durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen vorhandenen Nahordnungen<sup>1</sup> sind keine starr abgegrenzten Bereiche, sondern haben, hervorgerufen durch die thermischen Fluktuationen, dynamischen Charakter. Diesen Bereichen können molekulare Verweilzeiten (Sprungzeiten) und Umorientierungszeiten zugeordnet werden. Durch diese Größen wird die „mikrodynamische Struktur“ einer Flüssigkeit charakterisiert.

Zur Untersuchung dieser Wechselwirkungsmechanismen haben sich vor allem Relaxationsmethoden als sehr geeignet erwiesen. Wie bei allen Relaxationsverfahren ist auch bei der kernmagnetischen Relaxation die Messung von Relaxationszeiten charakteristisch. Diese Meßgrößen, auf die sich die Aussagen über molekulare Bewegungsvorgänge stützen, sind die longitudinale und transversale Relaxationszeit  $T_1$  bzw.  $T_2$ . In der fundamentalen Theorie von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND<sup>2</sup> sind diese Größen  $T_1$  und  $T_2$  mit den Translations- und Rotationsbewegungen der Moleküle verknüpft worden.

Eingehende experimentelle Untersuchungen vor allem am Glycerin haben gezeigt, daß das Bloember-

gensche Relaxationsmodell die experimentellen Ergebisse nicht richtig wiederzugeben vermag<sup>3</sup>. Selbst bei relativ einfachen Flüssigkeiten, wie die chlorierten Methane sie darstellen, konnte das Debyesche Flüssigkeitsmodell bisher nicht zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten herangezogen werden<sup>4</sup>. In einigen Arbeiten wurde nun darauf hingewiesen, daß als eine mögliche Ursache eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über die Probe in Betracht kommen kann<sup>5–7</sup>. Eine genauere Untersuchung dieser Fehlerquelle hat ergeben, daß eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über das Probenvolumen zu einer wesentlichen Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeit führt<sup>8</sup>.

An Hand neuer systematischer Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Relaxation in Chloroform soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß eine Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse und der Relaxationstheorie von HUBBARD<sup>9</sup>, die auf dem Diffusionsmodell für die translatorische und rotatorische Molekularbewegung basiert, innerhalb der Fehlergrenze für das Experiment von  $\pm 5\%$  besteht.

<sup>4</sup> J. S. BLICHARSKI et al., Bull. Ampere 9e an. fasc. spez., 452 [1960].

<sup>5</sup> O. BOWEN, Phys. Letters 26 A, 150 [1967].

<sup>6</sup> J. POWLES, Phys. Letters 9, 239 [1964].

<sup>7</sup> A. FH. AGISHEV, Priory Tekhn. Eksperim. 3, 148 [1966].

<sup>8</sup> W. DIETRICH, Dissertation, Aachen 1966.

<sup>9</sup> P. S. HUBBARD, Phys. Rev. 131, 275 [1963].



## 1. Experimentelles zu den Kernresonanzmessungen

### 1.1. Apparatur

Zur Messung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit  $T_1$  bzw.  $T_2$  wurde ein digital arbeitendes Impulsspektrometer (Fa. Brucker - Physik AG, Karlsruhe-Forchheim) benutzt, das bei 15 MHz und 60 MHz arbeitet. Von einem Mutterquarz ausgehend wird einerseits die Meßfrequenz von z. B. 60 MHz gewonnen und andererseits die Zeitbasis für den Impulsgenerator abgeleitet. Hierdurch entstehen stets völlig kohärent anschwingende hochfrequente Impulse, die nach entsprechender Verstärkung in der Meßzelle auf die Probe einwirken.

Nach einer Totzeit von etwa  $4 \cdot 10^{-6}$  s nach Impulsende werden die von der Probe ausgehenden Signale im Empfangsverstärker soweit verstärkt, daß sie direkt auf einem Kathodenstrahlloszilloskopographenschirm dargestellt oder mittels Speicherzoszillographen aufgezeichnet werden können.

Die Signale können aber auch nach Gleichrichtung an den Eingang eines Integrators gegeben werden und über einen Analog-Digitalumformer auf Lochstreifen programmiert werden.

### 1.2. Aufbau der Meßzelle

Eingehende Untersuchungen hatten gezeigt<sup>8</sup>, daß eine konstante Temperatur über das Probenvolumen nur durch eine direkte Flüssigkeitstemperierung erreicht werden kann. Diese Bedingung wurde durch die in der Abb. 1 dargestellten Meßzelle erfüllt, bei der die je Volumen- und je Zeiteinheit an die Probe herangeführte Wärmemenge möglichst groß ist.

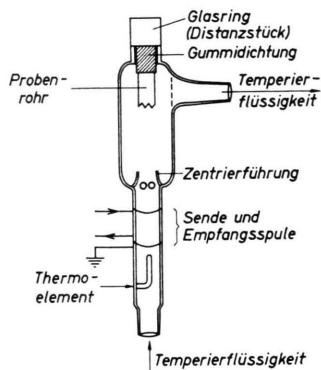


Abb. 1. Aufbau der Meßzelle.

Das Probenrohr befindet sich in dieser Meßzelle in einem von Flüssigkeit durchströmten Glaskörper und steht mit der Temperierflüssigkeit in direktem Kontakt. Hierdurch ist ein rascher und vollständiger Temperaturoausgleich der Probe mit dem Wärmebad gewährleistet.

Als Temperierflüssigkeit wurde eine perfluorierte Kohlenstoffverbinding (FC-75, 3 M Company, Düs-

seldorf) verwendet, die neben einer kleinen Dielektrizitätskonstanten auch eine geringe Oberflächenspannung besitzt. Diese Substanz ist unter Normaldruck flüssig zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $+102^\circ\text{C}$ . Aus experimentellen Gründen (starke Viskositätszunahme bei tiefer Temperatur und große Verdampfungsverluste bei hoher Temperatur) wurde sie zwischen  $-30^\circ\text{C}$  und  $+90^\circ\text{C}$  verwendet. Die Temperaturschwankungen über der Probe waren kleiner als  $\pm 0,01$  Grad.

### 1.3. Probenrohr und Probenherstellung

Zahlreiche Untersuchungen, die besonders an sehr niedrigviskosen Flüssigkeiten, wie etwa Methylchlorid, durchgeführt wurden, haben ergeben, daß freie Flüssigkeitsoberflächen innerhalb der Meßspule vermieden werden müssen. Damit aber unter dieser Bedingung ein möglichst abgeschlossenes Probenvolumen den notwendigen Spulenraum erfüllt, wurde wegen der  $H_1$ -Feldhomogenität über die Probe ein Probenrohr, wie es in Abb. 2 wiedergegeben ist, benutzt.

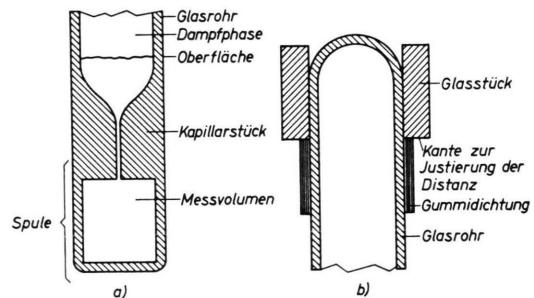


Abb. 2. Querschnitt durch ein Probenrohr; a) unterer Teil mit Meßvolumen, b) oberer Teil mit Dichtung und Distanzstück.

Als Substanz wurde Chloroform, wie es im Handel als „Uvasol“ (Fa. Merck, Darmstadt) zu erhalten ist, verwendet.

Vor der Vakuumdestillation wurde die Substanz nochmals eingehend mit Phosphorpentoxid getrocknet und durch mehrfaches Sieden und Erstarren bei tiefen Temperaturen unter Argonatmosphäre sorgfältig von gelöstem Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Substanz über eine Vorlage unter Entfernung des Argons in das Probenröhrchen destilliert.

### 1.4. Meßergebnisse

In den Abbildungen 3 und 4 sind die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen und der transversalen Relaxationszeiten  $T_1$  bzw.  $T_2$  für eine Meßfrequenz von 60 MHz wiedergegeben. In Abb. 3 ist ferner die Größe  $T_1 \eta \varrho / T$  als Funktion der Temperatur  $\vartheta$  (Grad Celsius) dargestellt. Ferner sind die in der Literatur bekannt gewordenen Daten angeführt.

Die Abb. 4 zeigt neben der Temperaturabhängigkeit der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  noch die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $A/2\pi$  von der Temperatur  $\vartheta$ . Bemerkenswert ist hier der deutliche Temperaturgang der Kopplungskonstanten  $A$ .

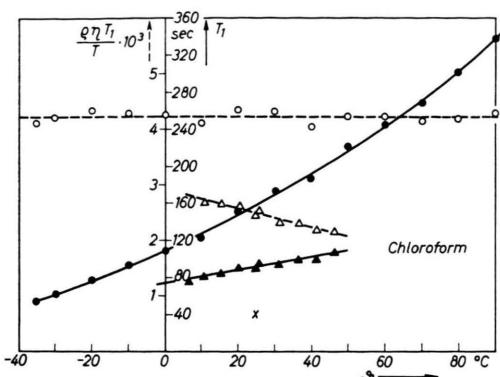


Abb. 3. Ausgezogene Kurven: Longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$ ; gestrichelte Kurven:  $\rho \eta T_1/T$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$ . ● eigene Meßwert  $T_1$ , ○  $\rho \eta T_1/T$ , ▲ Messungen nach BLICHARSKI<sup>4</sup>, △  $\rho \eta T_1/T$  nach (4) umgerechnet, ✕ nach ABRAGAM<sup>25</sup>.

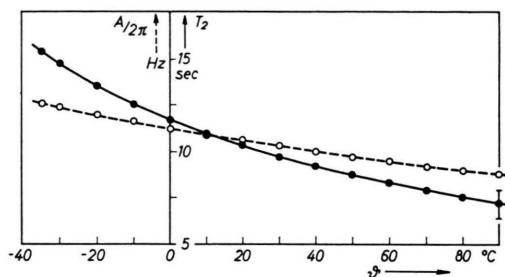


Abb. 4. Ausgezogene Kurve: Transversale Relaxationszeit  $T_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$ ; gestrichelte Kurve: Kopplungskonstante  $A/2 \pi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$ . ● eigene Meßwerte, ○ Kopplungskonstante  $A/2 \pi$ .

In Tab. 1 sind die Meßergebnisse und die abgeleiteten Größen zusammengefaßt.

$\vartheta$ °C	$T_1$ s	$(\rho \eta T_1/T) \cdot 10^3$ $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{K}^{-1}$	$T_2$ s	$(1/T_2 - 1/T_1) \cdot$ $\eta/T \cdot 10^6$ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$	$A/2 \pi$ Hz
-35	53,2	4,08	15,4	2,27	12,6
-30	60,7	4,18	14,8	2,22	12,3
-20	77,5	4,35	13,6	2,2	12,0
-10	92,4	4,28	12,6	2,08	11,6
0	108,6	4,22	11,7	1,96	11,3
10	123	4,08	11,0	1,86	10,9
20	151	4,34	10,3	1,76	10,6
30	173	4,3	9,7	1,66	10,3
40	186	4,05	9,3	1,56	10,0
50	221	4,25	8,8	1,47	9,8
60	246	4,2	8,4	1,39	9,5
70	269	4,15	8,0	1,3	9,2
80	302	4,2	7,6	1,24	9,0
90	339	4,3	7,3	1,17	8,8

Tab. 1. Meßergebnisse und abgeleitete Größen.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

Es wird vorausgesetzt, daß die molekularen Eigenarten, die bei einer Störung des Systems den makroskopisch beobachtbaren zeitlichen Verlauf ins Gleichgewicht bewirken, von gleicher Art sind wie diejenigen, die das System im Gleichgewicht beherrschen, nämlich statistische, zeitabhängige zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Nur bei Gültigkeit dieser Voraussetzungen ist es möglich, die molekulare Dynamik eines fluiden Mediums im Gleichgewicht zu beschreiben. Diese Bedingungen sollen als erfüllt angesehen werden.

EINSTEIN<sup>10, 11</sup> und insbesondere DEBYE<sup>12</sup> haben den Zusammenhang zwischen dynamischem Verhalten der Moleküle in fluiden Medien und charakteristischen Korrelationszeiten für die translatorische und rotatorische Bewegung dargelegt. Aus zahlreichen Untersuchungen über das Temperatur- und Frequenzverhalten polarer Moleküle in Flüssigkeiten ist bekannt, daß die charakteristischen Korrelationszeiten  $\tau_t$  für die Translationsbewegung eines Moleküls in einer niedrigviskosen Flüssigkeit ( $\eta \leq 10^{-2}$  Poise) in der Größenordnung  $10^{-10} - 10^{-11}$  s liegt, während für die Rotationsbewegung die zugehörige Korrelationszeit  $\tau_r \cong 10^{-12}$  s beträgt<sup>12-14</sup>. Insbesondere wird für Chloroform bei  $30^\circ\text{C}$  ein  $\tau_r = 5,4 \cdot 10^{-12}$  s aus frequenzabhängigen Messungen im Wellenlängenbereich von 0,012 bis 10,19 cm gefunden<sup>15</sup>.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist bei einer Meßfrequenz von 60 MHz das Produkt aus Korrelationszeit  $\tau$  und Meßfrequenz  $\omega$  immer klein gegen Eins, so daß in allen Beziehungen, die den Zusammenhang zwischen den Relaxationsraten  $T_1^{-1}$  bzw.  $T_2^{-2}$  und den Molekülparametern beschreiben, die Produkte  $(\omega \tau)^2$  gegen Eins vernachlässigt werden können. Dementsprechend ist eine Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten in normalen Newtonschen Flüssigkeiten bei den mit gebräuchlichen Magnetfeldern erzeugbaren Kern-Larmor-Perioden  $2\pi/\omega$  nicht zu erwarten.

<sup>10</sup> A. EINSTEIN, Ann. Phys. **17**, 549 [1905]; **19**, 289, 371 [1906].

<sup>11</sup> A. EINSTEIN, Z. Elektrochem. **14**, 235 [1908].

<sup>12</sup> P. DEBYE, Polare Moleküle, Hirzel, Leipzig 1931.

<sup>13</sup> C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1952.

<sup>14</sup> R. J. LE FÉVRE, Dipole Moments, Methuen u. Co. Ltd., London 1953.

<sup>15</sup> TH. V. GOPALAN u. P. K. KADABA, J. Phys. Chem. **72**, 3676 [1969].

### 2.1. Longitudinale Relaxation

In diamagnetischen Flüssigkeiten, deren Moleküle nur ein Proton enthalten, bestimmt die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung neben einer möglicherweise vorhandenen Spin-Rotationswechselwirkung den longitudinalen Relaxationsprozeß.

Für die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung hat HUBBARD<sup>9</sup> unter den bereits genannten Voraussetzungen einen Ausdruck folgender Gestalt in Form einer unendlichen Reihe angegeben, dessen drei erste Glieder lauten:

$$T_1^{-1} = \frac{N_P \pi \gamma^4 \hbar^2}{5 a D_s} \left[ 1 + 0,233 \left( \frac{b}{a} \right)^2 + 0,15 \left( \frac{b}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (1)$$

Hierin bedeuten:  $\gamma$  das magnetogyrische Verhältnis des Protons,  $\hbar$  die durch  $2\pi$  dividierte Plancksche Konstante,  $a$  der Molekülradius,  $b$  der Abstand des Protons vom Zentrum des Moleküls und  $D_s$  der Selbstdiffusionskoeffizient.  $N_P$  ist die Protonendichte, die der Beziehung

$$N_P = (L z / M) \varrho \quad (2)$$

genügt. Es bedeuten hierin:  $M$  die Molmasse,  $\varrho$  die Dichte,  $L$  die Avogadro'sche Konstante und  $z$  die Anzahl der Protonen im Molekül.

Für den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s$  soll die einfache Beziehung<sup>16</sup>

$$D_s = (k / 6 \pi a f_t) \cdot T / \eta \quad (3)$$

gelten, wobei  $f_t$  die gebräuchliche Mikrokorrektur für die Viskosität  $\eta$ <sup>17-19</sup> bedeutet. Werden die Gln. (1) bis (3) zusammengefaßt, so folgt die Beziehung:

$$\frac{T_1 \eta \varrho}{T} = C_1. \quad (4)$$

Hierin genügt  $C_1$  der Gleichung:

$$C_1 = \frac{5 k M}{6 \pi^2 \gamma^4 \hbar^2 L z f_t [1 + 0,233 (\frac{b}{a})^2 + 0,15 (\frac{b}{a})^4 + \dots]} \quad (5)$$

Aus den Gln. (4) und (5) ist zu entnehmen, daß der Ausdruck  $T_1 \eta \varrho / T$  temperaturabhängig sein sollte, wenn die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter den genannten Voraussetzungen der einzige wirksame Wechselwirkungsmechanismus im Chloroform ist.

<sup>16</sup> S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943], Kap. II, Abs. 2.

<sup>17</sup> A. GIERER u. K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8a**, 532 [1953].

<sup>18</sup> E. McLAUGHLIN, Trans. Faraday Soc. **55**, 28 [1959].

<sup>19</sup> G. HOUGHTON, J. Chem. Phys. **40**, 1628 [1964].

<sup>20</sup> W. HERZ, Z. Anorg. Chem. **203**, 271 [1932].

<sup>21</sup> R. HAUSSER, G. MAIER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **21a**, 1410 [1966].

Aus den experimentellen Ergebnissen folgt für die Konstante  $C_1$  beim Chloroform der Wert:

$$(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Wählt man für den Molekülradius  $a$  den Wert  $a = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ <sup>20</sup> und für  $b = 1,59 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , so folgt aus Gl. (4) für den translatorischen Mikroreibungsfaktor  $f_t \cong 0,8$ . Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die an andern Flüssigkeiten erhalten worden sind<sup>8, 21</sup>.

Wird der Mikroreibungsfaktor  $f_t$  nach Gl. (3) unter Benutzung des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet<sup>22, 23</sup>, so wird ebenfalls  $f_t = 0,8$  erhalten. Hieraus ist zu entnehmen, daß das einfache Diffusionsmodell das Relaxationsverhalten beim Chloroform zu beschreiben gestattet.

Würde neben der intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung noch die Spin-Rotationswechselwirkung<sup>24</sup> zum Tragen kommen, so sollte unter den gleichen Voraussetzungen der Ausdruck  $T_1 \eta \varrho / T$  mit zunehmender Temperatur eine Kurve mit negativer Steigung ergeben. Ein solcher Verlauf, der bisher zwar beobachtet wurde<sup>4</sup>, konnte von uns nicht bestätigt werden.

Die bisher beim Chloroform beobachtete Abnahme des Ausdrucks  $T_1 \eta \varrho / T$  mit steigender Temperatur führen wir auf das Nickerreichen des thermischen Gleichgewichts innerhalb der Probe zurück. Hierdurch kann das Vorhandensein einer Spin-Rotationswechselwirkung vorgetäuscht werden.

### 2.2. Transversale Relaxation

Das transversale Relaxationsverhalten beim Chloroform wird sowohl durch die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Protonen als auch durch die Wechselwirkung der Protonen mit den Chlorkernen bestimmt<sup>25</sup>. Aus der Verknüpfung der Beziehungen für die longitudinale und die transversale Relaxationsrate  $1/T_1$  und  $1/T_2$  folgt der Ausdruck

$$1/T_2 - 1/T_1 = \frac{1}{3} A^2 \cdot S(S+1) \cdot \tau_{Cl}. \quad (6)$$

<sup>22</sup> H. CORDES u. M. STEINMEIER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **49**, 6, 335 [1966].

<sup>23</sup> A. P. HARDT et al., J. Chem. Phys. **63**, 2059 [1959].

<sup>25</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press Oxford 1961, S. 311.

<sup>24</sup> P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **131**, 1158 [1963].

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Einfluß der Quadrupol-Wechselwirkung auf den longitudinalen Relaxationsprozeß wesentlich schwächer ist als die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung und daß gilt:

$$\tau_{1\text{Cl}} \approx \tau_{2\text{Cl}} \gg \frac{\tau_{2\text{Cl}}}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{Cl}})^2 \tau_{2\text{Cl}}^2}. \quad (6 \text{ a})$$

Hierin bedeuten:  $A$  die Spin-Spin-Kopplungskonstante zwischen Protonen und den Chlorkernen,  $S$  die Spinzähligkeit des Chlorkerns ( $S = 3/2$ ) und  $\tau_{\text{Cl}}$  die Relaxationszeit im Chloroform<sup>26</sup>  $17,4 \cdot 10^{-6}$  s. Setzt man voraus, daß die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau_{\text{Cl}}$  der Chlorkerne ebenfalls durch eine Debye-Gleichung wiedergegeben werden kann, so folgt

$$\tau_{\text{Cl}} = C_2 T / \eta. \quad (7)$$

Die Konstante  $C_2$  hat für Chloroform den Wert:  $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ g cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Aus den Gln. (6) und (7) ergibt sich der Ausdruck

$$\frac{A}{2\pi} = \left( \frac{3}{C_2 \pi^2 S(S+1)} \right)^{1/2} \left[ \frac{\eta}{T} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Diese Größe ist in Abb. 4 neben der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Es ist aus dieser Darstellung zu entnehmen, daß die Kopplungskonstante  $A$  mit steigender Temperatur abnimmt und bei hohen Temperaturen einem konstanten Wert zuzustreben scheint.

Ein Vergleich der longitudinalen und der transversalen Relaxationszeit zeigt, daß für Chloroform praktisch im gesamten Temperaturbereich  $T_1 \gg T_2$  ist.

Berücksichtigt man dieses Ergebnis, so kann man aus Gl. (8) einen Ausdruck der Form

$$(A/2\pi)^2 \sim \frac{\eta}{T T_2} \quad (8 \text{ a})$$

herleiten. Aus dem Vergleich dieser Beziehung mit der in Abb. 4 gleichfalls aufgetragenen Kopplungskonstanten  $A/2\pi$  ist zu entnehmen, daß die transversalen Relaxationszeiten mit steigender Temperatur länger werden als durch die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten zu erwarten ist.

Hieraus wird nahegelegt anzunehmen, daß die zur Beschreibung der Korrelationszeiten benutzte Beziehung diesen Vorgang nicht richtig beschreibt. Diese Annahme möchten wir aber ausschließen, da sich diese Beziehung, wie bereits gezeigt wurde, als brauchbar erwiesen hat. Es ist vielmehr anzunehmen, daß mit steigender Temperatur der Einfluß einer weiteren Wechselwirkung auf den transversalen Relaxationsprozeß schwächer wird. Es liegt hier nahe, eine über Wasserstoffbrücken<sup>27, 28</sup> vermittelte intermolekulare Quadrupolwechselwirkung zu diskutieren. Eine solche zusätzliche zwischenmolekulare Wechselwirkung wird mit steigender Temperatur wegen zunehmender thermischer Störungen immer weniger zum Tragen kommen. Hieraus läßt sich die – relativ zum benutzten Korrelationszeitenansatz – mit steigender Temperatur länger werdende transversale Relaxationszeit  $T_2$  erklären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, die eine großzügige Sach- und Personalmittelunterstützung gewährte, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.

<sup>26</sup> J. WINTER, C. R. Acad. Sci. Paris **249**, 1346 [1959].

<sup>27</sup> G. C. PIMENTEL u. A. L. MCLELLAN, The Hydrogen Bond, Freeman and Comp., San Francisco 1960.

<sup>28</sup> B. ZASLOW, J. Chem. Educ. **37**, 578 [1960].