

Sauerstoff-17 Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 im unterkühlten leichten und schweren Wasser und Protonen T_1 -Messungen im leichten, mit O-17 angereicherten Wasser

E. W. Lang und H.-D. Lüdemann

Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie, Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg

Flüssigkeiten / Hohe Drücke / Magnetische Kernresonanz / Transporterscheinungen

Frühere Untersuchungen an den Protonen bzw. Deuteronen des unterkühlten Wassers [1, 2] ließen einen ausgeprägten Einfluß der Isotopensubstitution auf die Zeitkonstante der rotatorischen Einteilchenbewegung erkennen. Der Relaxationsmechanismus der Deuteronen im schweren Wasser ist eine Wechselwirkung des fluktuierenden elektrischen Feldgradienten q am Kernort mit dem Kernquadrupolmoment Q und enthält Information über den rotatorischen Anteil der Einteilchenbewegung. Die Spin-Gitter-Relaxation der Protonen im leichten Wasser wird durch die fluktuierende Wechselwirkung magnetischer Kerndipole μ bewirkt [3] und enthält Information über rotatorische (T_1^{intra})- und translatorische (T_1^{inter})-Anteile der Einteilchenbewegung. Ihre Trennung mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode ist im Fall des Wassers wegen des schnellen Protonenaustausches [4] nicht möglich. Dieser Effekt verhindert auch einen Vergleich der Zeitkonstanten der rotatorischen Einteilchen-

bewegungen im leichten und schweren Wasser und damit eine Diskussion des dynamischen Isotopeneffektes.

Es wurden deshalb Sauerstoff-17 T_1 -Messungen in H_2O und D_2O im Temperaturbereich von 240–457 K und Drücken bis 250 MPa durchgeführt. Die Quadrupolwechselwirkung wird durch die Isotopensubstitution nicht meßbar beeinflusst [5], so daß ein Vergleich der Meßergebnisse unmittelbar den Einfluß der Isotopensubstitution $^1H \rightarrow ^2H$ auf die Einteilchenbewegung widerspiegelt. Da eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse der O-17 T_1 -Messungen bereits in der Arbeit „High Pressure O-17 Longitudinal Relaxation Time Studies in Supercooled H_2O and D_2O “ [6] gegeben wurde, sollen hier nur einige Ergebnisse stichpunktartig wiedergegeben werden. Den Meßdaten können folgende Aussagen unmittelbar entnommen werden:

Im unterkühlten Bereich ist die Zunahme von T_1 (^{17}O) entlang einer Isotherme für $D_2^{17}O$ wesentlich ausgeprägter als für $H_2^{17}O$

(z. B. $T = 243$ K: $D_2^{17}O$ -Zunahme $\sim 350\%$, $H_2^{17}O$ -Zunahme $\sim 250\%$). Das Verhältnis $T_1(H_2^{17}O)/T_1(D_2^{17}O)$ hängt stark von Druck und Temperatur ab und wird weder durch das Massenverhältnis $\left(\frac{m(D_2O)}{m(H_2O)}\right)^{1/2}$ noch durch das Verhältnis der mittleren Trägheitsmomente $\left(\frac{\langle I \rangle(D_2O)}{\langle I \rangle(H_2O)}\right)^{1/2}$ wiedergegeben [7].

Im schweren Wasser haben die ^{17}O - T_1 -Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche p, T -Abhängigkeit wie die 1H - T_1 -Werte. Dies zeigt unmittelbar die isotrope Natur der Umorientierungsbewegungen der Wassermoleküle.

In der oben genannten Arbeit [6] werden mit Hilfe der Relaxationstheorie die Orientierungskorrelationszeiten τ_0 der Moleküle in leichtem und schwerem Wasser berechnet. Für schweres Wasser ergeben sich aus den ^{17}O - T_1 - und 2H - T_1 -Daten identische Korrelationszeiten für alle gemessenen Temperaturen und Drücke. Dies bedeutet, daß die isobare Temperaturabhängig-

keit von τ_0 im Bereich $p \leq 150$ MPa mit der Speedy-Angell-Gleichung und für $p \geq 200$ MPa mit der VTF-Gleichung beschrieben werden kann. Gleiches gilt für leichtes Wasser. Ein Vergleich der Parameter beider Gleichungen für leichtes und schweres Wasser führt auf eine natürliche Erklärung des beobachteten Isotopeneffekts.

Die isotrope Natur der Umorientierungsbewegungen der Wassermoleküle gestattet die Berechnung des intramolekularen Anteils der Protonen-Relaxationsrate T_1^{-1} und damit eine Trennung von inter- und intramolekularem Beitrag zur gemessenen Rate. Um diese Trennung im gesamten zugänglichen Druck- und Temperaturbereich durchführen zu können, wurden 1H - T_1 -Messungen an leichtem Wasser, das zu 50% mit ^{17}O angereichert ist, durchgeführt ($185 \text{ K} \leq T \leq 363 \text{ K}$, $p_s \leq p \leq 250$ MPa). Damit wird dem Protonen-Spinsystem mittels der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Sauerstoff-17-Kern ein zusätzlicher Relaxationsweg angeboten, der wegen der r_{ij}^{-6} -Abhängigkeit der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung vornehmlich intramolekularer Natur ist. Die Differenz der in $H_2^{16}O$ und $H_2^{17}O$ gemessenen Daten liefert den zusätzlichen Beitrag $(1/T_1)_{17O-1H}^{intra}$, mit dem die Orientierungskorrelationszeiten τ_0 für leichtes Wasser bestimmt werden können. Im Bereich oberhalb von 240 K, in dem sowohl O-17- wie auch Protonen- T_1 vorliegen, sind die aus beiden Messungen bestimmten Korrelationszeiten identisch. Damit ist auch eine Trennung von intra- und intermolekularem Anteil der gemessenen Protonen-Relaxationsrate möglich.

Abb. 1 zeigt für zwei Drücke das vorläufige Ergebnis dieser Analyse. Es ist erkennbar, daß $(1/T_1)^{inter}$ weniger stark mit der Temperatur ansteigt als $(1/T_1)^{intra}$. Die translatorischen Komponenten der molekularen Beweglichkeit von unterkühltem Wasser werden demnach durch Temperaturerniedrigung stärker verlangsamt als die rotatorischen Bewegungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit

Literatur

- [1] E. W. Lang und H.-D. Lüdemann, J. Chem. Phys. 67, 718 (1977).
- [2] E. W. Lang und H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 462 (1980).
- [3] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London 1961.
- [4] V. Graf, F. Noack und G. J. Béné, J. Chem. Phys. 72, 861 (1980).
- [5] B. B. Garrett, A. B. Denison und S. W. Rabideau, J. Phys. Chem. 71, 2606 (1967).
- [6] E. W. Lang und H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 603 (1981).
- [7] H. L. Friedman, in: Molecular Motion in Liquids, J. Lascombe (Hrsg.), Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland 1974.
- [8] J. C. Hindman, A. Svirmickas und M. Wood, J. Chem. Phys. 59, 1517 (1973).
- [9] J. Jonas, T. De Fries und D. J. Wilbur, J. Chem. Phys. 65, 582 (1976).
- [10] W. J. Lamb und J. Jonas, J. Chem. Phys. 74, 913 (1981).
- [11] K. Krynicki, Physica 32, 167 (1966).

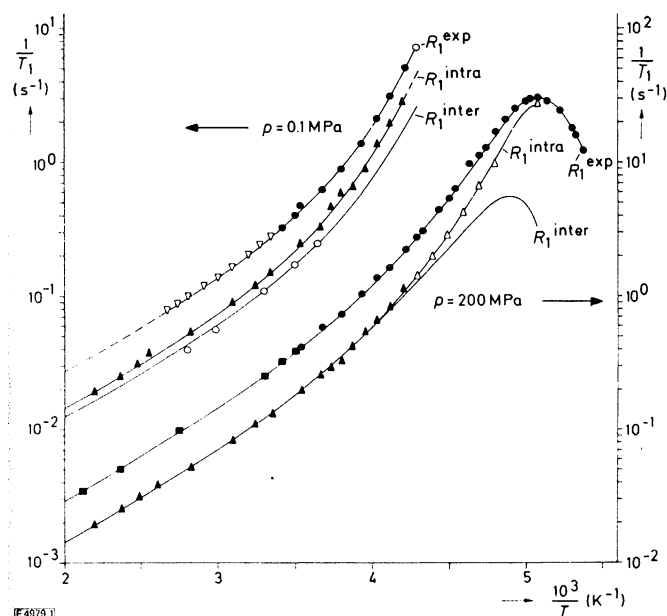


Abb. 1

Auftrennung der Proton-Spin-Gitter-Relaxationsraten $R_1 \equiv \frac{1}{T_1}$ im unterkühlten Wasser.

$$R_1^{exp} = \text{Meßdaten } ^1H-R_1 \text{ in } H_2^{16}O$$

$$R_1^{intra} \Delta = \text{berechnet aus } ^1H-R_1 \text{ in } H_2^{17}O \text{ (50 Atom-\% O-17)}$$

$$R_1^{exp}(H_2^{16}O) = (R_1^{intra})_{HH} + (R_1^{inter})_{HH}$$

$$R_1^{exp}(H_2^{17}O) = (R_1^{intra})_{HH} + X(R_1^{intra})_{17O-H} + (R_1^{inter})_{HH}$$

$$X = \text{Molenbruch an O-17}$$

mit $r_{HH} = 1,56 \text{ \AA}$ und $r_{17OH} = 1,01 \text{ \AA}$

- $R_1^{intra} \blacktriangle$ = berechnet aus ^{17}O - R_1 in $H_2^{17}O$ [6]
- $R_1^{exp} \nabla$ = Ergebnisse Hindman et al. [8]
- $R_1^{exp} \bullet$ = Ergebnisse [1]
- $R_1^{exp} \blacksquare$ = Ergebnisse Jonas et al. [9, 10]
- $R_1^{inter} \circ$ = Berechnungen Krynicki et al. [11]