

М. АЛЛА

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОН-ПРОТОННОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Для исследования вклада межмолекулярной магнитной релаксации (МР) в непосредственно измеряемую скорость релаксации T_1^{-1} обычно применяется разбавление исследуемого вещества в немагнитных или дейтерированных растворителях. При постепенном увеличении концентрации протонов в этой системе (исследуемое вещество + его дейтерированный аналог) наблюдается увеличение скорости релаксации, пропорциональное числу протонов [1-3]. Это позволяет измерением времени релаксации определить и межмолекулярный вклад. При использовании немагнитных растворителей изменяется характер молекулярного движения, что сопровождается изменением скорости как внутримолекулярной, так и межмолекулярной релаксации [4-6]. В данной работе представлены результаты изучения МР протонов в некоторых растворах органических соединений при помощи межмолекулярного эффекта Оверхаузера (МЭО), который наблюдался впервые Р. Кайзером [7]. Используемая нами методика применима, если скорость диполь-дипольной МР сравнима со скоростью релаксации, обусловленной остальными возможными механизмами релаксации (внутримолекулярный диполь-дипольный, спин-вращательный и др.) [8, 9].

1. Теория

Уравнение для продольных намагниченностей. В работах [10-12] уравнения Соломона [13] обобщены для многоспиновых систем, но без учета корреляции между диполь-дипольными взаимодействиями разных пар ядер и разными механизмами релаксации. Действительно, опираясь на результаты П. Хаббарда [14], можно ожидать, что ошибка, вносимая игнорированием перекрестных членов, меньше экспериментальной ошибки. Тогда для продольной релаксации смеси двух сортов молекул, каждый из которых содержит только эквивалентные спины $1/2$, в условиях сильного сужения имеем

$$\frac{dM_z^A}{dt} = -\frac{1}{T_1^A} (M_z^A - M_0^A) - \frac{1}{2T_1^{AB}} (M_z^B - M_0^B), \quad (1)$$

$$\frac{dM_z^B}{dt} = -\frac{1}{T_1^B} (M_z^B - M_0^B) - \frac{1}{2T_1^{BA}} (M_z^A - M_0^A),$$

$$\frac{1}{T_1^A} = \frac{1}{T_1^{AB}} + \frac{1}{T_1^{A0}}, \quad (2)$$

где M_z^A , M_z^B — продольные намагниченности компонентов; M_0^A , M_0^B — их равновесные значения; $(T_1^{AB})^{-1}$ — скорость релаксации спинов

сорта A , обусловленная межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием со спинами сорта B ; $(T_1^{A0})^{-1}$ — суммарная скорость релаксации, обусловленная всеми остальными механизмами релаксации.

При $M_z^B = \frac{dM_z^A}{dt} = 0$ для стационарного МЭО $h_A^{(B)}$ получаем

$$h_A^{(B)} = \frac{M_z^A - M_0^A}{M_0^A} = \frac{1}{2} \frac{T_1^A}{T_1^{AB}}, \quad (3)$$

что позволяет из экспериментальных значений $h_A^{(B)}$ и T_1^A определить T_1^{AB} .

Вычисление времен релаксации. Скорость релаксации спина (i) молекулы A за счет диполь-дипольного взаимодействия с некоторым спином (k) молекулы B находится из выражения [15]

$$\frac{1}{T_{1iBk}^{AB}} = \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 I_B (I_B + 1) \left[\frac{1}{12} J_{ik}^{(0)} (\omega_A - \omega_B) + \frac{3}{2} J_{ik}^{(1)} (\omega_A) + \frac{3}{4} J_{ik}^{(2)} (\omega_A + \omega_B) \right], \quad (4)$$

где γ_A, γ_B — гиромагнитные отношения ядер в молекулах A и B соответственно, I_B — спиновое квантовое число ядер сорта B , ω_A, ω_B — ларморовские частоты, $J_{ik}^{(q)}$ — спектральные плотности функции корреляции $G_{ik}^{(q)}(\tau)$.

$$F_{ik}^{(q)}(t) F_{ik}^{(q')}(t + \tau) = G_{ik}^{(q)}(\tau) \delta_{qq'}, \quad \delta_{qq'} = \begin{cases} 1 & \text{при } q = q', \\ 0 & \text{при } q \neq q', \end{cases} \quad (5)$$

$F_{ik}^{(q)}(t)$ — случайные функции времени в разложении гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия между спинами (i) и (k) по сферическим функциям. Усреднение производится или по времени t , или по ансамблям, состоящим из двух неодинаковых спинов.

Если движение разных пар ядер не коррелировано, то для получения суммарной релаксации некоторого спина сорта A , обусловленной взаимодействием между неодинаковыми спинами, суммируем по всем ядрам сорта B . Для усреднения по ядрам A достаточно опустить индекс i , так как поведение всех ядер A считается одинаковым.

Используя диффузионное уравнение для вычисления корреляционной функции (5) аналогично работе [15], получаем

$$\frac{1}{T_1^{AB}} = \frac{8\pi}{15} \frac{N_B \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2}{(a_A + a_B)(D_A + D_B)}, \quad (6)$$

где N_B — число спинов сорта B в единице объема, a_A, a_B — радиусы молекул, D_A, D_B — коэффициенты поступательной диффузии молекул относительно фиксированной точки.

Если применить для нахождения D_A, D_B формулу Стокса, то

$$\frac{1}{T_1^{AB}} = \frac{16\pi^2}{5} \frac{\gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 N_B \eta}{kT} \frac{a_A a_B}{(a_A + a_B)^2}, \quad (7)$$

где $k, h = 2\pi\hbar$ — постоянные Больцмана и Планка, η, T — вязкость и температура жидкости. При $f_A \ll 1$ (f_A — относительное число молекул

сорта A) и $a_A \cong a_B$ для скорости МР между одинаковыми спинами имеем

$$\frac{1}{T_{1}^{BB}} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{T_{1}^{AB}} \right)_{f_A \rightarrow 0} \quad (7')$$

А. Шпернол, К. Виртц и А. Гирер, К. Виртц [16] учли прерывный характер молекулярного окружения и дополнили формулу Стокса коэффициентом микротрения \dot{f}_t для поступательной диффузии

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a \dot{f}_t}, \quad \dot{f}_t^{-1} = \frac{3}{2} \frac{a_B}{a_A} + \frac{1}{1 + a_B/a_A} \quad (8)$$

Если $a_A \cong a_B$, то $\dot{f}_t \cong \frac{1}{2}$ и время МР вдвое длиннее полученного при помощи формулы Стокса.

Н. Хилл [17] получила удовлетворительные результаты для времени диэлектрической релаксации, применив взаимную вязкость η_{AB} между молекулами A и B . Тогда коэффициент поступательной диффузии для молекул A , диффундирующих в смеси молекул A и B , будет следующим:

$$D_A^H = \frac{kT}{6(\eta_{AB}\sigma_{AB}f_B + \eta_A\sigma_A f_A)} \quad (9)$$

Взаимная вязкость η_{AB} связана с вязкостями компонентов η_A , η_B и с вязкостью раствора η_m при помощи уравнения

$$\eta_m \sigma_m = f_A^2 \eta_A \sigma_A + f_B^2 \eta_B \sigma_B + 2f_A f_B \eta_{AB} \sigma_{AB}, \quad (10)$$

где через $\sigma_{AA} \equiv \sigma_A$, $\sigma_{BB} \equiv \sigma_B$, σ_{AB} обозначены расстояния между молекулами при столкновении, σ_m — среднее расстояние (усредненное по всем видам столкновений).

Подставив D_A^H и D_B^H в (6), получаем для скорости МР

$$\frac{1}{T_{1}^{AB}} = \frac{16\pi}{5} \frac{N_B \gamma_A^2 \gamma_B^2 \dot{f}_t^2}{kT \sigma_{AB}} \left(\frac{1}{\eta_{AB} \sigma_{AB} f_B + \eta_A \sigma_A f_A} + \frac{1}{\eta_B \sigma_B f_A + \eta_{AB} \sigma_{AB} f_B} \right)^{-1} \quad (11)$$

и

$$\frac{1}{T_{1}^{BB}} \cong \frac{3}{2} \frac{1 + \eta_B/\eta_{AB}}{2} \left(\frac{1}{T_{1}^{AB}} \right)_{f_A \rightarrow 0}, \quad (11')$$

если $\sigma_{AB} \cong \sigma_B$.

2. Экспериментальная методика и аппаратура

Для измерения времен продольной релаксации и МЭО использован спектрометр ЯМР высокого разрешения [18] с рабочей частотой 40,0 Мгц.

На наш взгляд, самым благоприятным методом для детектирования изменений в интенсивностях относительно слабых линий ЯМР является воздействие на эти линии одиночными импульсами высокочастотного (вч) магнитного поля амплитудой $2H_1$ и частотой ω . Если для исследуемых ядер выполняется

$$|J_0(\beta) \gamma_A H_1| \gg |\omega_A - \omega|, \Delta\omega_A \quad (\Delta\omega_A \text{ — ширина линии}),$$

то наблюдается нутация намагниченности, связанной с этими ядрами, вокруг эффективного магнитного поля [19]. Появление бесселевой функ-

нии нулевого порядка связано с работой на центральной полосе модуляции магнитного поля H_0 (β — индекс модуляции). Намагниченности от ядер, резонансные частоты которых достаточно удалены от ω , т. е. $|J_0(\beta) \gamma_A H_1| \ll |\omega_B - \omega|$, направлены практически по эффективному полю. Фазу опорного напряжения следует выбирать такой, чтобы синхронный детектор был чувствителен к вч напряжению, обусловленному прецессией компонента намагниченности, перпендикулярного вч магнитному полю H_1 . Низкочастотный сигнал, появляющийся в виде затухающего синусоидального колебания с частотой $J_0(\beta) \gamma_A H_1$, измерялся линейным детектором пикового значения и цифровым вольтметром.

Метод нестационарных нутаций обладает хорошим отношением сигнал/шум и при $T_1 \gg \Delta\omega^{-1}$. Он малочувствителен к нестабильностям однородности постоянного магнитного поля и обеспечивает достаточную селективность измерения.

Для измерения времен релаксации наилучшим отношением сигнал/шум обладает метод, предложенный П. Корнасом [20], однако присутствие в спектре линий, интенсивность которых сравнима с интенсивностью измеряемой линии, затрудняет применение этого метода, так как детектирование производится в фазе с H_1 . Тот же недостаток присущ и методу быстрого адиабатического прохождения. Дж. Андерсон и др. [21] дополнили спектрометр А-60 установкой для измерения времен релаксации одиночных линий, однако применение спинового эха требует увеличения неоднородности H_0 примерно на порядок величины, что уменьшает селективность и препятствует насыщению линий ЯМР одновременно с измерением скорости релаксации других линий. Метод наблюдения за восстановлением линии слабым вч полем [22, 23] гарантирует высокую селективность измерения, но отношение сигнал/шум недостаточно для измерения очень слабых линий. Кроме того этот метод требует высокую стабильность однородности H_0 . Перспективнее использовать метод Фурье-преобразования с селективным или неселективным приемом [24].

Мы насыщали измеряемую линию и следили за восстановлением продольной намагниченности при помощи селективных 2 π -импульсов. Величина действующего вч магнитного поля $J_0(\beta) \gamma_A H_1$ только в несколько раз (2—5) превышала ширину линии ($\Delta\omega/2\pi \cong 0,4$ гц). При таких условиях происходило некоторое затухание намагниченности во время измерения, и T_1^A было рассчитано из нескольких опытов (8—12) с разным временем ожидания между снятием насыщающего вч поля и измерительным импульсом.

Передатчик спектрометра состоит из трех синтезаторов вч. Первый из них служит для создания вч поля в головке спинового генератора, работающего на нижней боковой полосе модуляции с подстройкой частоты первого синтезатора ω_I . Два остальных синтезатора (ω_{II} , ω_{III}) управляются частотой ω_I и частотами стабильных низкочастотных (нч) генераторов. Для получения импульсов вч, вход синтезатора II переключается на время измерения с одного нч генератора на другой так, чтобы выполнялось условие $|\omega_A - \omega_{II}| \ll \Delta\omega_A$. Для коммутации входов синтезаторов II и III используются поляризованные реле РП-4, управляемые генератором импульсов постоянного тока. Генератор способен работать в режиме как одиночных, так и периодических импульсов с длительностью от 0,01 до 10 сек и выдавать импульсы для управления работой цифрового вольтметра (4013, «Funkwerk Erfurt») и измерителя промежутков времени (3502, «Funkwerk Erfurt», или частотомер 3506 той же фирмы).

Молекулярный кислород удалялся при помощи потока газового аргона, направляемого в ампулу с исследуемой жидкостью через стеклянный капилляр в течение 5—10 мин. Такой метод очень удобен, и во всех случаях ($T_1 \leq 100$ сек) с точностью экспериментальной ошибки ($\pm 5\%$) достигалось совпадение со значениями T_1 , полученными применением метода: замораживание—откачка—плавление. Удаление кислорода производилось посерийно в течение месяца. В одной серии, включающей 3 ампулы, оказалось, что кислород удален лишь частично. В одной из проб кислород совсем не удалялся. Измерения более длинных T_1 ($T_1 > 100$ сек) не производились.

Зависимость вязкости растворов от концентрации измерена вискозиметром Оствальда при температуре $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ (рис. 1).

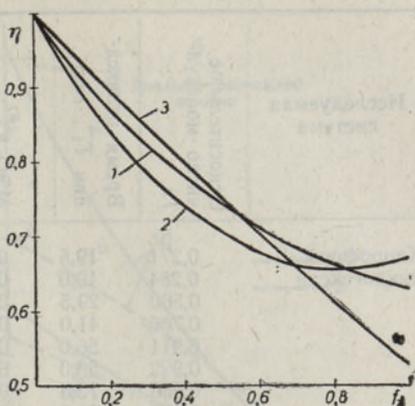


Рис. 1. Зависимость вязкости η (относительные единицы) от относительного числа молекул f_A . 1 — хлороформ + циклогексан, 2 — бензол + циклогексан, 3 — ацетон + бензол.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимость МР от концентрации исследована в системах: хлороформ + циклогексан, бензол + циклогексан, бензол + ацетон и ацетон + бензол при комнатной температуре ($25 \pm 1^\circ$). Все экспериментальные значения T_1^A и МЭО приведены в таблице и на рис. 2. (Опыты без удаления кислорода или с его частичным удалением на рис. 2 не приведены. Пунктирные кривые лишены содержания и нарисованы только для ясности картины.) В двухкомпонентной смеси ($A + B$) производится измерение МЭО компонента A при насыщении компонента B . Экспериментальные результаты усреднены по 4—6 самостоятельным измерениям. Случайная ошибка измерения МЭО с вероятностью 0,9 не превышает величины $\pm 0,01$; возможное уменьшение эффектов за счет парамагнитных примесей является величиной того же порядка. На рис. 3 представлены значения $(T_1^{AB})^{-1}$, рассчитанные по формуле (3), и теоретические кривые SD , соответствующие формулам (7), и H , соответствующие (11). Используются те же значения радиуса молекул и вязкости чистых жидкостей, что и в работе [4]. Взаимная вязкость, появляющаяся в теории Хилл, рассчитана по формуле (10) при $f_A = f_B = 0,5$. Значения $(T_1^{AB})^{-1}$, предсказанные моделью микровязкостей, не приведены, но приближенно их можно получить, умножая кривую по Стоксу—Дебаю на фактор $1/2$.

К сожалению, непосредственное сравнение экспериментальных результатов ограничено лишь данными небольшого числа работ [7-9]. Р. Кайзер получил для хлороформа в растворе циклогексана и тетраметилсилана (с отношением молярных долей 1:4,5:0,5) следующие значения МЭО и времени релаксации соответственно: 0,34; 0,37 и 25 сек. В данной работе при $f_A = 0,27$ получены значения $h_A^{(B)} = 0,37$ и $T_1 = 19,5$ сек. Большое время релаксации, полученное в [9], возможно, объяснимо присутствием заметной доли тетраметилсилана.

| Исследуемая система | Исследуемая система | | | Исследуемая система | | |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|
| | Относительное число молекул f_A | Время релаксации T_1 , сек | МЭО $h_A^{(B)}$ | Относительное число молекул f_A | Время релаксации T_1 , сек | МЭО $h_A^{(B)}$ |
| Хлороформ + циклогексан | 0,271 | 19,5 | 0,37 | 0,052 * | 14,0 | 0,36 |
| | 0,284 | 19,0 | 0,37 | 0,071 | 17,0 | 0,39 |
| | 0,560 | 29,5 | 0,33 | 0,090 * | 12,0 | 0,28 |
| | 0,766 | 41,0 | 0,25 | 0,090 ** | 2,8 | 0,06 |
| | 0,911 | 56,0 | 0,13 | 0,153 * | 15,0 | 0,29 |
| | 0,922 | 56,0 | 0,10 | 0,252 | 19,0 | 0,33 |
| | 0,956 | 72,5 | 0,075 | 0,329 | 18,5 | 0,28 |
| | 0,976 | 71,5 | 0,025 | 0,507 | 19,5 | 0,23 |
| | 1,000 | 88,0 | — | 0,712 | 20,0 | 0,13 |
| Ацетон + бензол | 0,070 | 17,5 | 0,17 | 0,806 | 20,0 | 0,06 |
| | 0,254 | 16,5 | 0,13 | 1,000 | 19,5 | — |
| | 0,420 | 16,5 | 0,095 | 0,026 | 32,5 | 0,26 |
| | 0,632 | 16,5 | 0,066 | 0,063 | 31,0 | 0,26 |
| | 0,824 | 17,0 | 0,025 | 0,176 | 33,0 | 0,23 |
| | 1,000 | 15,5 | — | 0,368 | 27,5 | 0,15 |
| | | | | 0,574 | 26,0 | 0,095 |
| | | | | 0,746 | 24,5 | 0,055 |
| | | | | 0,930 | 22,0 | 0,015 |
| | | | 1,000 | 19,5 | — | |

* Кислород удален частично.

** Без удаления кислорода.

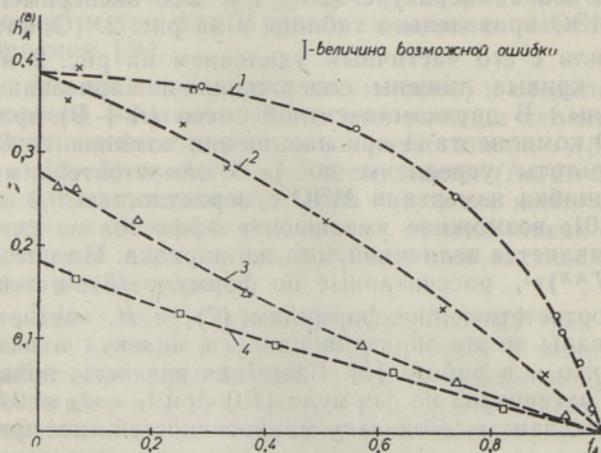


Рис. 2. Зависимость МЭО $h_A^{(B)}$ двухкомпонентного раствора ($A + B$) от относительного числа молекул f_A при насыщении линии компонента B .

1 — хлороформ + циклогексан, 2 — бензол + циклогексан, 3 — бензол + ацетон, 4 — ацетон + бензол.

Авторы работ [4, 5], сравнив экспериментальные данные для ряда ароматических и алифатических протонов со значениями, предсказанными моделью Хилл и моделью микровязкостей, пришли к выводу, что с помощью последней можно описать релаксацию ароматических и метиловых протонов и правильно предсказывать отношение межмолекулярной и внутримолекулярной релаксации. Однако такой вывод не подтверждается более прямыми измерениями МР [1-3], где, например, для времени МР в бензоле получаются значения 20—26 сек. В [4] предсказывается T_1 , равное 50,1 сек. Аналогичные сведения можно извлечь и из рис. 3, используя соотношение (7'), приводящее к следующим значениям времен МР в чистом бензоле, ацетоне и циклогексане соответственно: 32 ± 3 , 40 ± 4

бензоле получаются значения 20—26 сек. В [4] предсказывается T_1 , равное 50,1 сек. Аналогичные сведения можно извлечь и из рис. 3, используя соотношение (7'), приводящее к следующим значениям времен МР в чистом бензоле, ацетоне и циклогексане соответственно: 32 ± 3 , 40 ± 4

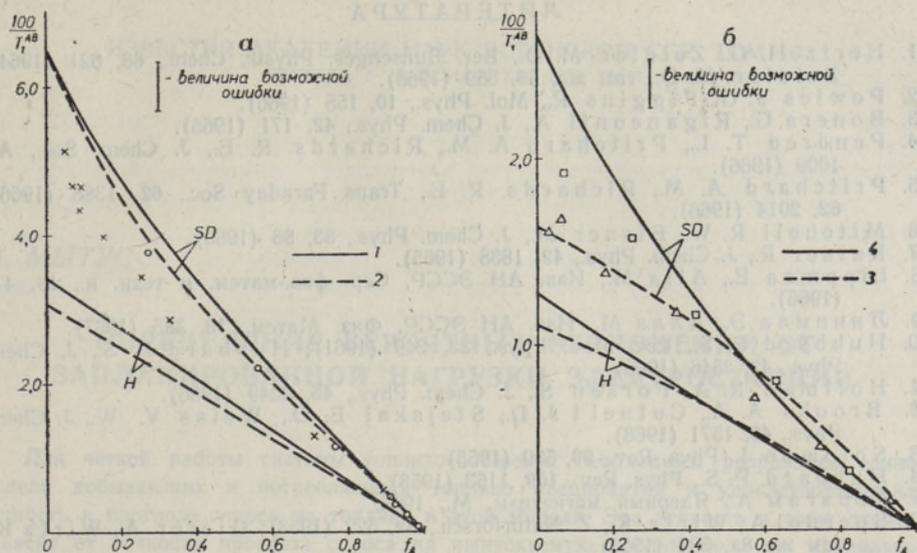


Рис. 3. Зависимость скорости МР $(T_1^{AB})^{-1}$ от относительного числа молекул f_A . SD — Стокс-Дебай, H — Хилл. Исследуемые системы обозначены аналогично рис. 2.

и 12 ± 1 сек. Данные значения лишь немного превышают результаты, приведенные в [1-3] для бензола и в [1] для ацетона и циклогексана.

Наилучшее совпадение численных значений экспериментальных времен с теоретическими получено при расчетах по формуле Стокса для вычисления коэффициента диффузии. Как теория Хилл, так и теория микровязкостей недооценивают роль МР во всех рассмотренных нами случаях. Р. Митчелл и М. Эйсер [6] нашли, что с помощью модели Хилл можно удачно описывать относительное изменение скорости суммарной релаксации протонов некоторых ароматических соединений и циклогексана в немагнитных растворителях (CS_2 , CCl_4), но не проанализировали применимость моделей Стокса—Дебая и микровязкостей и абсолютных значений времен релаксации. При МР между неодинаковыми спинами такой вывод не противоречит экспериментальным данным для бензола в растворе ацетона и для ацетона в растворе бензола, но для системы бензол + циклогексан модель Стокса—Дебая передает точнее и относительные изменения скорости МР.

4. Выводы

1. Межмолекулярный протон-протонный эффект Оверхаузера может быть успешно применен для исследования межмолекулярной диполь-дипольной релаксации (МР) между неодинаковыми спинами. Результаты измерения скорости МР не зависят от наличия парамагнитных примесей.

2. Модель Стокса—Дебая правильнее описывает молекулярное движение с точки зрения МР. Модель Хилл и модель микровязкостей недооценивают роль МР.

3. Применение селективных радиочастотных импульсов позволяет заметно повысить точность измерения небольших изменений интенсивностей и времен релаксации слабых одиночных линий ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hertz H. G., Zeidler M. D., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 821 (1964); Zeidler M. D., там же, **69**, 659 (1965).
2. Powles J. G., Figgins R., Mol. Phys., **10**, 155 (1966).
3. Bonera G., Riganeonti A., J. Chem. Phys., **42**, 171 (1965).
4. Pendred T. L., Pritchard A. M., Richards R. E., J. Chem. Soc., **A8**, 1009 (1966).
5. Pritchard A. M., Richards R. E., Trans Faraday Soc., **62**, 1388 (1966); **62**, 2014 (1966).
6. Mitchell R. W., Eisner M., J. Chem. Phys., **33**, 86 (1960).
7. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
8. Липпмаа Э., Алла М., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., **15**, 473 (1966).
9. Липпмаа Э., Алла М., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 385 (1967).
10. Hubbard P. S., Rev. Mod. Phys., **33**, 249 (1961); Hubbard P. S., J. Chem. Phys., **42**, 3546 (1965).
11. Hoffman R. A., Forsén S., J. Chem. Phys., **45**, 2049 (1966).
12. Brooks A. A., Cutnell J. D., Stejskal E. O., Weiss V. W., J. Chem. Phys., **49**, 1571 (1968).
13. Solomon I., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
14. Hubbard P. S., Phys. Rev., **109**, 1153 (1958).
15. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
16. Sperrnol A., Wirtz K., Z. Naturforsch., **8a**, 522 (1953); Gierer A., Wirtz K., там же **8a**, 532 (1953).
17. Hill N. E., Proc. Phys. Soc., **B67**, 149 (1954); **B68**, 209 (1955).
18. Липпмаа Э. Т., Ж. структ. хим., **8**, 717 (1967); Сюгис А., Алла М., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, 313 (1969).
19. Torrey H. C., Phys. Rev., **76**, 1059 (1949).
20. Cornaz P., Helv. Phys. Acta, **38**, 813 (1965).
21. Anderson J. E., Steele J., Warnick A., Rev. Sci. Instrum., **38**, 1139 (1967).
22. Van Geet A. L., Anal. Chem., **40**, 304 (1968).
23. Noggle J. H., J. Chem. Phys., **43**, 3304 (1965).
24. Hill N., Фреетман Р., Тезисы докладов X конференции по экспериментальному ядерному магнитному резонансу, Питсбург (США), 1969; Vold R. L., Waugh J. S., Klein M. P., Phelps P. E., J. Chem. Phys., **48**, 3831 (1968).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/XI 1969

M. ALLA

PROTON-PROTON OVERHAUSERI EFEKTI RAKENDAMISEST
MOLEKULIDEVAHELISE RELAKSATSIOONI UURIMISEL

M. ALLA

THE USE OF THE PROTON-PROTON OVERHAUSER EFFECT TO STUDY
INTERMOLECULAR RELAXATION PROCESSES

The concentration dependence of the intermolecular Overhauser effect (Fig. 2) and longitudinal relaxation times T_1 are measured in some mixtures of organic liquids to study intermolecular relaxation rate between unlike spins (T_1^{AB})⁻¹ (Fig. 3).

Stokes-Debye's, microviscosity and Hill's models for translational diffusion are tested to explain experimental results. Quite a good agreement with experiment was achieved for the first, while both microviscosity and Hill's models were found to underestimate intermolecular relaxation rate between unlike spins.

Selective radiofrequency pulses were used to measure small intensity differences and longitudinal relaxation times of weak lines in high resolution NMR spectra.