

abnimmt, ist mit zunehmender LET eine Abnahme der Entkommwahrscheinlichkeit  $\varphi_{p0}$  und eine Zunahme des Feldstärkefaktors  $\bar{g}$  zu erwarten. Eine Auswertung der von BLANC et al.<sup>30</sup> durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Hexan bei Einwirkung von  $\alpha$ -Strahlen, Neutronen und  $\gamma$ -Strahlen bestätigt diese Folgerung.

Untersuchungen der strahleninduzierten Leitfähigkeit in dielektrischen Flüssigkeiten vermögen daher bei  $\gamma$ -Bestrahlung Aufschlüsse über die mittlere

Reichweite der beim Ionisationsprozeß entstehenden Elektronen und bei p-, n- und  $\alpha$ -Bestrahlung Aufschluß über die mittlere LET der Strahlung in Flüssigkeiten zu geben. Die Klärung dieser Fragen ist nicht nur für die Strahlenphysik, sondern auch für die Strahlenchemie und Strahlenbiologie von besonderem Interesse.

Herrn Prof. Dr. K. LINDENBERGER danken wir für wertvolle Diskussionen und sein Interesse an der Durchführung dieser Untersuchung.

<sup>30</sup> D. BLANC, J. MATHIEU u. P. VERMANDE, Health Phys. **11**, 63 [1965].

## Kernmagnetische Messungen von Selbstdiffusions-Koeffizienten in Wasser und Benzol bis zum kritischen Punkt

R. HAUSSER, G. MAIER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1410—1415 [1966]; eingegangen am 12. Mai 1966)

The most commonly used nuclear magnetic resonance spin-echo methods for determining self-diffusion coefficients  $D$  are described; some experimental data are presented for protons in water and in benzene from room temperature up to the critical point. The results are interpreted in terms of the free-volume rate theory of MACEDO and LITOVITZ. The  $D$ -value of benzene may be described by a single activation energy. Water, however, shows such behavior only at high temperatures, thus demonstrating the strong influence of hydrogen bonding. The STOKES-EINSTEIN relation between diffusion coefficient and viscosity is well satisfied over that part of the temperature range where viscosity values are available.

Mit Kernresonanz-Verfahren können Selbstdiffusions-Koeffizienten von Flüssigkeiten einfacher und schneller als mit Tracer-Methoden gemessen werden<sup>1</sup>. Ähnlich wie die kernmagnetischen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  liefert auch der Selbstdiffusions-Koeffizient  $D$  Aufschlüsse über mikroskopische Substanzparameter und deren zeitliche und örtliche Korrelationsfunktionen<sup>2</sup>.  $D$  kann beispielsweise mit der molekularen Reibungskonstante  $\zeta$  verknüpft werden, die in den Theorien über Transportprozesse in Flüssigkeiten eine zentrale Rolle spielt<sup>3</sup>. Vielfach wird  $D$  auch mit dem freien Volumen oder, ähnlich wie in Festkörpern, mit thermisch aktivierten Bewegungen über Potentialberge in Verbindung gebracht. MACEDO und LITOVITZ<sup>4</sup> haben diese beiden Aspekte in anschaulicher Weise vereinigt: ein Molekül kann nur dann einen Diffusionsschritt ausführen,

wenn die thermische Energie zur Überwindung von Anziehungskräften der Nachbarn aufgebracht wird und gleichzeitig eine Leerstelle zur Verfügung steht. In diesem Fall gilt die Beziehung

$$D = D_0 \cdot e^{-\beta V_0/V_F} \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

( $V_0$  spezifisches Volumen bei dichtester Kugelpackung;  $V$  spezifisches Volumen;  $V_F = V - V_0$  freies Volumen;  $\beta$  Geometriefaktor zwischen 0,5 und 1;  $E$  Aktivierungsenergie;  $R$  Gaskonstante;  $T$  absolute Temperatur).

Die Kernresonanz-Messung von  $D$  wird in einem Magnetfeld  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \Delta\mathbf{H}$  ausgeführt, dessen Richtung über den Bereich des Probenvolumens näherungsweise konstant ist, während der Betrag linear vom Ort  $\mathbf{r}$  abhängen soll. Zur Realisierung wird dem für die Kernresonanz benötigten homogenen Magnetfeld  $\mathbf{H}_0$  (meist einige kOe) ein schwaches in-

<sup>1</sup> N. J. TRAPPENIERS, C. J. GERRITSMAN u. P. H. OOSTING, Phys. Letters **18**, 256 [1965].

<sup>2</sup> G. V. CHESTER, Rep. Prog. Phys. **26**, 411 [1963].

<sup>3</sup> B. H. FRIEDMANN u. W. A. STEELE, J. Chem. Phys. **40**, 3669 [1964]. — P. GRAY u. S. RICE, J. Chem. Phys. **40**, 3671 [1964].

<sup>4</sup> P. B. MACEDO u. T. A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. **42**, 245 [1965].



homogenes Zusatzfeld  $\Delta H = (G r) (H_0/H_0)$  (meist einige Oe),  $G = \partial H/\partial r = \text{const}$ , in Richtung von  $H_0$  überlagert; häufig geschieht dies durch ein Spulenpaar<sup>5</sup> nach Abb. 1 a oder durch zwei lineare parallele Stromleiter<sup>6</sup> nach Abb. 1 b, die zur Herabsetzung der Belastung aus Bündeln von Einzeldrähnen bestehen. Seltener werden schräge Polschuhe<sup>7</sup> verwendet (Abb. 1 c). Unter den genannten Vor-

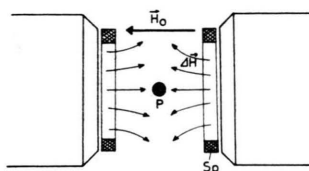


Abb. 1a

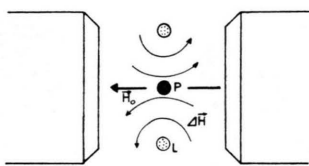


Abb. 1b

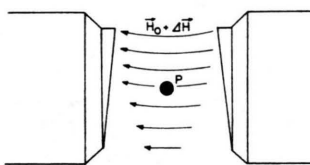


Abb. 1c

Abb. 1. Erzeugung konstanter Feldgradienten  $G$ :  $H_0$  Hauptfeld,  $\Delta H$  inhomogenes Zusatzfeld, P Probe. (a) Entgegengesetzt gepoltes Spulenpaar Sp; der Gradientenvektor  $G$  ist näherungsweise parallel zu  $H_0$ . (b) Parallele Stromleiterbündel L; der Gradient ist etwa senkrecht zu  $H_0$ . (c) Schräge Polschuhe, Richtung des Gradienten etwa senkrecht zu  $H_0$ .

aussetzungen läßt sich die Maximalamplitude  $M$  eines Kernspin-Echos, welches durch zwei im Zeitabstand  $\tau/2$  aufeinanderfolgende magnetische HF-Impulse  $H_1(t)$  zum Zeitpunkt  $\tau$  erzeugt wird, in relativ einfacher Form darstellen<sup>8</sup>:

$$M_{\text{Echo}} = M_0 \cdot e^{-\tau/T_2} \cdot e^{-\gamma^2 G^2 D \tau^3/12} \quad (2)$$

( $M_0$  Echoamplitude zur Zeit  $t=0$ ;  $T_2$  transversale Relaxationszeit;  $\gamma$  magnetogyrisches Verhältnis der untersuchten Spinsorte;  $G$  Betrag von  $\partial H/\partial r$ ;  $D$  Diffusionskoeffizient der den Spins zugehörigen Atome bzw. Moleküle).

Aus Gl. (2) kann  $D$  bei Kenntnis von  $\gamma$  durch Variation von  $\tau$  oder  $G$  bestimmt werden. Die Messung von  $\tau$  erfordert wegen des  $\tau^3$ -Gesetzes große Genauigkeit und erfolgt vorteilhaft mit einem elektronischen Zähler. Der Feldgradient  $G$  wird am besten aus der Form des beobachteten Spinechos ermittelt<sup>9</sup>. Dieses Verfahren sichert gleichzeitig, ob  $G$  über das Probenvolumen ausreichend konstant ist und sollte daher nicht durch eine Eichung der Apparatur mit einer Substanz von bekanntem Diffusionskoeffizienten ersetzt werden. Eine ebenfalls gut geeignete Meßmethode mittels einer Doppelkapillarprobe ist bei PFEIFER<sup>7</sup> beschrieben. Die Berechnung von  $G$  aus der Geometrie des Zusatzfeldes ist dagegen schwierig<sup>1</sup>.

Die wichtigsten kernmagnetischen Verfahren zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten  $D$  lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

1) Messung von  $M$  in Abhängigkeit von  $\tau$ <sup>9</sup>. Dabei kann vielfach  $G$  so groß gewählt werden, daß der Diffusionsterm in Gl. (2) zeitlich abklingt, solange noch  $e^{-\tau/T_2} \approx 1$  gilt. Trägt man  $\log M$  gegen  $\tau^3$  auf, so erhält man  $D$  aus der Steigung der entstehenden Geraden. Muß jedoch das Abklingen durch  $T_2$  berücksichtigt werden, so kann  $(\log M)/\tau$  gegen  $\tau^2$  aufgetragen werden, was wiederum eine Gerade zur Bestimmung von  $D$  ergibt. Besser ist es allerdings, zusätzlich  $M$  bei  $G \approx 0$  (Zusatzfeld abgeschaltet) zu messen und mit dem dadurch bekannten ersten Exponentialfaktor in Gl. (2) den  $T_2$ -Einfluß zu eliminieren.

2) Messung von  $M$  in Funktion von  $G$ <sup>5</sup>. Bei konstantem  $\tau$  wird  $\log M$  gegen  $G^2$  aufgetragen; die Neigung der resultierenden Geraden liefert  $D$ . Bei dieser Methode braucht  $T_2$  nicht berücksichtigt zu werden, da der Relaxationsterm konstant bleibt.

3) Messung von  $M$  mit zeitabhängigem  $G(t)$ <sup>10</sup>. Hierbei durchläuft der Feldgradient innerhalb des Intervalls  $0 \leq t \leq \tau$  einen bestimmten Wertebereich, im einfachsten Fall wird zum Beispiel  $G$  während der Dauer von HF-Impuls und Echo ausgeschaltet. Damit vermeidet man die sonst bei größeren Feldgradienten auftretenden Schwierigkeiten, die ein stark inhomogenes Magnetfeld für die Kernresonanz mit sich bringt<sup>8</sup>, und verschiebt die bei Verfahren

<sup>5</sup> D. E. WOESSNER, Rev. Sci. Instr. **31**, 1146 [1960].

<sup>6</sup> D. W. MCCALL, D. C. DOUGLAS u. E. W. ANDERSON, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 336 [1963].

<sup>7</sup> H. PFEIFER u. K. H. WEISS, in: Hochfrequenz-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 46 f.

<sup>8</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon-Press, Oxford 1962, S. 59 ff.

<sup>9</sup> H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

1) und 2) übliche Meßgrenze um etwa 2 Größenordnungen bis zu  $D \geq 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Der gemessene Diffusionskoeffizient stellt stets einen Mittelwert über die Meßdauer  $t_M \approx (12/\gamma^2 G^2 D)^{1/2}$  dar. Durch gepulste hohe  $G$ -Amplituden lassen sich Mittelwerte über sehr kurze Zeiten bestimmen und dadurch u. U. verschiedene nacheinander folgende Prozesse mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten trennen.

### Meßmethode

Alle unsere Messungen wurden bei 28 MHz Protonenresonanz mit einer Impulsapparatur konventioneller Bauart<sup>12</sup> ausgeführt. Mit dem verwendeten Probenkopf können Flüssigkeiten bis 300 at und gleichzeitig bis 400 °C untersucht werden<sup>13</sup>. Da der Druckzylinder des Meßkopfes den Luftspalt des Magneten voll ausfüllt, konnte keines der unter 1 bis 3 genannten Verfahren zur Erzeugung definierter Feldgradienten direkt angewandt werden. Stattdessen wurde eine andere, für nicht allzu hohe Genauigkeitsansprüche empfehlenswerte Methode gefunden. Ein Stahlstab von einigen mm Durchmesser und genügender Länge (zur Vermeidung von Randstörungen) wurde parallel zur Probenspule am Polschuh angebracht (s. Abb. 2). Er polarisiert sich im Feld  $H_0$  und erzeugt dadurch am Probenort ein Zusatzfeld  $\Delta H$ , dessen Komponente in Richtung von  $H_0$  näherungsweise das benötigte linear ortsabhängige Feld erzeugt. Die Komponenten senkrecht zu  $H_0$  ändern nur die Richtung des Gesamtfeldes geringfügig. Die Größe des Gradienten  $G$  läßt sich durch Wahl des Abstandes  $b$  einstellen. Zur Kontrolle wurde die Form der Echo-Einhüllenden mit

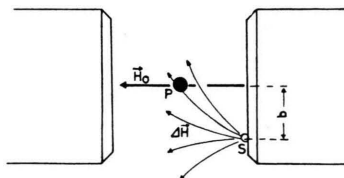


Abb. 2. Vereinfachtes Verfahren zur Erzeugung konstanter Gradienten  $G$ . S Stahlstab,  $H_0$  Hauptfeld,  $\Delta H$  Zusatzfeld durch Polarisation von S, P Probe. Der Gradientenvektor ist schräg zu  $H_0$  orientiert.

dem für eine zylindrische Probe bei konstantem  $G$  zu erwartenden theoretischen Signalverlauf<sup>9</sup> nach einem 90°-Impuls verglichen:

$$M = M_0 \frac{4 J_1(\gamma G r |\tau'|)}{\gamma G r |\tau'|} \equiv F(x) \quad (3)$$

( $J_1$  BESSEL-Funktion erster Ordnung,  $r$  Zylinderradius,  $G$  Feldgradient,  $\tau'$  vom Echomaximum aus gerechnete Zeit,  $x = \gamma G r |\tau'|$ ).

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment (Abb. 3) und Theorie (Abb. 4) rechtfertigt unser einfaches Verfahren zur Erzeugung konstanter Feldgradienten. Ohne den Stahlstab zeigt das Echo eine vollständig andere Form, da in diesem Fall die Inhomogenitäts-Bedingung  $\Delta H = (G \cdot r) H_0 / H_0$  offenbar nicht erfüllt ist.

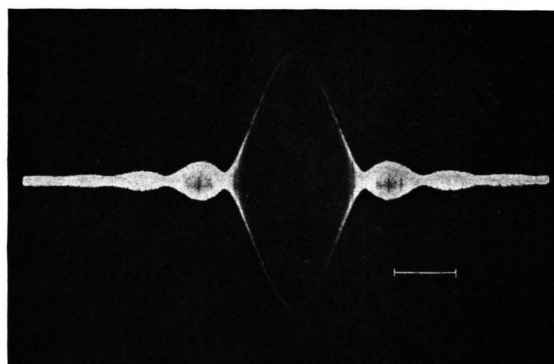


Abb. 3. Echoform im Magnetfeld nach Abb. 2 mit  $G=3,25$  Oe/cm. — 100  $\mu\text{sec}$ .

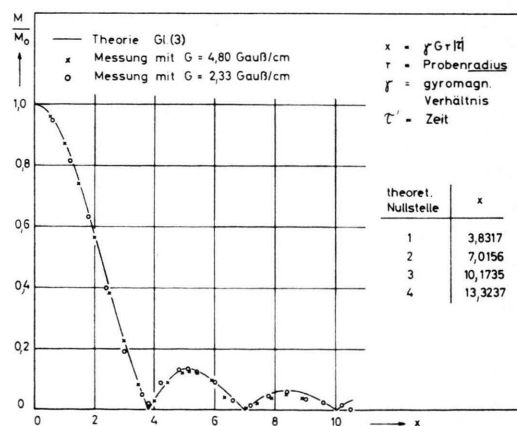


Abb. 4. Vergleich von Gl. (3) mit der experimentell bestimmten Echoform im Magnetfeld nach Abb. 2.

<sup>10</sup> J. E. TANNER, Rev. Sci. Instr. **36**, 1086 [1965]. — E. O. STEJSKAL u. J. E. TANNER, J. Chem. Phys. **42**, 288 [1965].

<sup>11</sup> D. E. WOESSNER, J. Phys. Chem. **67**, 1365 [1963].

<sup>12</sup> R. HAUSSER, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1964. — G. KRÜGER, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1961.

<sup>13</sup> R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Angew. Phys. **19**, 546 [1965].

Mit Gl. (3) läßt sich aus der Lage der beobachteten Echo-Nullstellen (Abb. 3 u. 4) der Feldgradient  $G$  bequem bestimmen. Damit sind in Gl. (2) sämtliche Größen bekannt, die zur Berechnung von  $D$  benötigt werden.

Viel Sorge bereitet bei allen Diffusionsmessungen in Flüssigkeiten die mögliche Konvektion. Bei dem verwendeten Meßkopf ist der Temperaturgradient so gerichtet, daß keine Konvektion auftreten sollte<sup>13</sup>; dies wurde durch eine CARR-PURCELL-Impulsfolge<sup>9</sup> bestätigt, da die bei Konvektion zu erwartenden alternierenden Echoamplituden nicht beobachtet wurden. Der Meßfehler der angegebenen Diffusionskoeffizienten ist deshalb in erster Linie auf die Ungenauigkeit bei der  $G$ -Bestimmung zurückzuführen und liegt demnach in der Größenordnung  $\pm 10\%$ . Die Temperaturangaben sind auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  genau.

### Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 5 u. 6 sind die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  aufgetragen. Die analysenreinen Benzol- bzw. doppelt quarzdestillierten Wasserproben wurden durch Vakuum-Destillation vom Sauerstoff befreit und in Quarz- oder Durangläser eingeschmolzen. Spätere Vergleichsmessungen zeigten allerdings, daß der Sauerstoffgehalt die Ergebnisse nicht ändert.

Gl. (2) geht davon aus, daß den diffundierenden Spins bzw. Molekülen ein unendlich ausgedehntes Medium zur Verfügung steht. Daher muß der Diffusionsweg eines Moleküls während der Meßzeit  $t_M$  kleiner als die Probenabmessungen sein, Stöße an die Probenwand und anschließende Rückdiffusion können das Meßergebnis verfälschen. Eine Abschätzung des mittleren Diffusionsweges  $s = \sqrt{6 D t_M}$  ergibt im ungünstigsten Fall etwa 0,1 mm, das ist erheblich weniger als der Probendurchmesser von 8 mm. Zusätzliche Messungen mit Proben großer spezifischer Oberfläche, die durch Einbringen von dichtgepackten Quarzfäden hergestellt wurden, ergaben stets dieselben Diffusionskoeffizienten und damit den Beweis, daß die Voraussetzung eines

unendlich ausgedehnten Mediums nicht sehr kritisch ist.

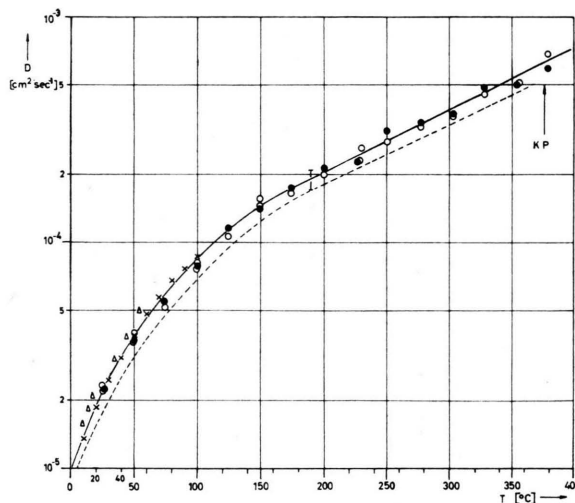


Abb. 5. Selbstdiffusions-Koeffizient der Protonen in Wasser in Funktion der Temperatur.  $\circ$  Probe mit  $6\text{ cm}^2/\text{g}$  Oberfläche;  $\bullet$  Probe mit  $80\text{ cm}^2/\text{g}$  Oberfläche;  $\times$  Kernresonanz-Messungen von SIMPSON und CARR<sup>15</sup>;  $\triangle$  Tracer-Messungen mit Deuterium und Tritium<sup>17</sup>; KP kritischer Punkt. --- Theoretische Kurve nach Gl. (4). I Fehlerbereich unserer Messungen.

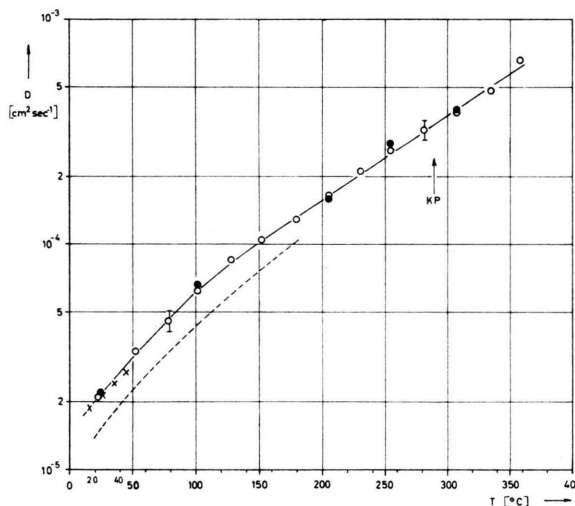


Abb. 6. Selbstdiffusions-Koeffizient der Protonen in Benzol in Funktion der Temperatur.  $\circ$  Probe mit  $6\text{ cm}^2/\text{g}$  Oberfläche;  $\bullet$  Probe mit  $180\text{ cm}^2/\text{g}$  Oberfläche;  $\times$  Tracer-Messungen von JOHNSON mit Deuterium<sup>16</sup>. --- Theoretische Kurve nach Gl. (4). I Fehlerbereich unserer Messungen.

<sup>14</sup> H. HAEERLEN, R. HAUSER, F. NOACK u. G. MAIER, Phys. Letters **12**, 306 [1964].

<sup>15</sup> J. H. SIMPSON u. H. Y. CARR, Phys. Rev. **111**, 1201 [1958].

<sup>16</sup> P. A. JOHNSON, Chem. Rev. **56**, 387 [1956].

<sup>17</sup> O. J. SAMOILOV, Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen, Teubner-Verlag, Leipzig 1961.

<sup>18</sup> N. E. DORSEY, Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Publ. Co., New York 1940.

<sup>19</sup> F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. II, Teubner, Stuttgart 1962, Landolt-Börnstein, Tabellen, Berlin 1912.



Beim Überschreiten der kritischen Temperatur zeigt  $D$  ebenso wenig wie die kernmagnetischen Relaxationszeiten  $T_{1,2}$ <sup>12, 14</sup> beider Flüssigkeiten sprunghafte Veränderungen. Allerdings konnte der kritische Zustand nur angenähert werden, da aus Sicherheitsgründen die Füllung der Probengläser stets 5–10% unterhalb des kritischen Werts lag.

Soweit Vergleichsdaten vorliegen, stimmen unsere Meßergebnisse mit den Angaben anderer Autoren<sup>15, 16</sup> befriedigend überein (Abb. 5 und 6).

Aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten können mit Gl. (1) die Aktivierungsenergien der zugehörigen Bewegungen berechnet werden. Zur Auswertung von Abb. 5 und 6 nach Gl. (1) wird versuchsweise der Geometriefaktor  $\beta = 1$  gesetzt. Das spezifische Volumen  $V_0$  für die dichteste Kugelpackung wurde bei Wasser aus dem Molekülradius von 1,4 Å zu 0,52 cm<sup>3</sup>/g berechnet, eine Abschätzung aus dem Volumen bei hohem Druck<sup>18</sup> führt auf 0,7 cm<sup>3</sup>/g; wir verwenden im folgenden den Mittelwert  $V_0 = 0,6$  cm<sup>3</sup>/g. Mangels entsprechender experimenteller Daten müssen wir für Benzol eine willkürliche Annahme über  $V_0$  machen; sinnvoll scheint uns, für das Verhältnis  $V/V_0$  bei 0 °C denselben Wert anzusetzen wie im Fall von Wasser, woraus sich  $V_0 = 0,67$  cm<sup>3</sup>/g ergibt. Das freie Volumen  $V_F(T) = V(T) - V_0$  erhalten wir aus  $V_0$  zusammen mit den bekannten Dichten der untersuchten Flüssigkeiten beim Sättigungs-Dampfdruck<sup>19</sup>. Damit ist der Exponentialfaktor  $\exp(V_0/V_F)$  bestimmt und Gl. (1) ermöglicht nach Einsetzen der gemessenen  $D$ -Werte Aussagen über den Aktivierungsterm  $D_0 \cdot \exp(-E/RT)$ . Die Temperaturabhängigkeit dieses Faktors liefert bei halblogarithmischer Auftragung über  $1/T$  für Benzol (Abb. 7) eine Gerade, aus deren Steigung bzw. Ordinatenschnittpunkt sich  $E = 2,0$  kcal/Mol bzw.  $D_0 = 2,6 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/sec ergibt. Bei etwas anderer Wahl von  $V_0$  bzw.  $\beta$  entsteht innerhalb des Meßfehlers weiterhin eine Gerade, allerdings mit geringfügig geänderten Werten für  $E$  bzw.  $D_0$ .

Im Gegensatz zu Benzol ist es bei Wasser nicht möglich, mit den oben präzisierten Annahmen über  $V_0$  eine ARRHENIUS-Gerade zu erzielen, das heißt die Temperaturabhängigkeit von  $D$  ist nach Gl. (1) nicht mit einer einheitlichen Aktivierungsenergie beschreibbar. Dies deutet auf den Einfluß der Wasserstoffbrücken-Bindungen hin, die insbesondere bei tiefen Temperaturen die Diffusionsbewegung er-

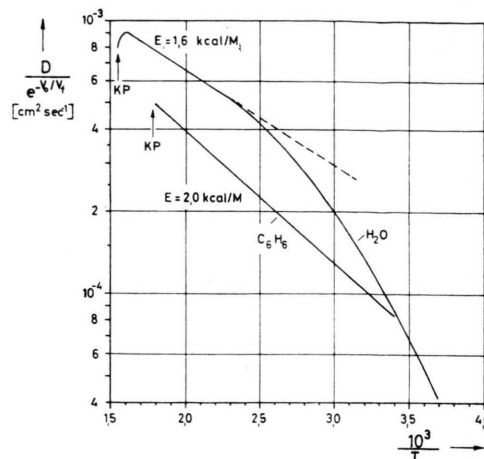


Abb. 7. ARRHENIUS-Geraden der Diffusionskoeffizienten von Wasser und Benzol nach Gl. (1) mit  $\beta = 1$ ,  $V_0(\text{Wasser}) = 0,6$  cm<sup>3</sup>/g und  $V_0(\text{Benzol}) = 0,67$  cm<sup>3</sup>/g.

schweren und dadurch eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie bedingen. In Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Wasserstoffbrücken mit zunehmender Temperatur abgebaut werden, läßt sich oberhalb  $\approx 170$  °C eine Aktivierungsgerade mit  $E = 1,6$  kcal/Mol und  $D_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/sec angeben; das sind ähnliche Werte wie bei dem nicht assoziierten Benzol. Das dicht unterhalb des kritischen Punktes berechnete Maximum von  $D_0 \cdot \exp(-E/RT)$  ist unplausibel und weist auf die Anwendungsgrenzen von Gl. (1) bei größeren  $V_0/V_F$ -Änderungen hin. In Benzol wird dieser Bereich nicht erfaßt, da oberhalb 280 °C keine Dichtewerte bekannt sind<sup>19</sup>, so daß sich Gl. (1) nicht auswerten läßt.

Der Quotient der beiden Exponentialfaktoren in Gl. (1)  $p_E/p_V \equiv \exp(-E/RT)/\exp(-\beta V_0/V_F)$  bestimmt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für das Loslösen einzelner Moleküle ( $p_E$ ) und das Auffinden freier Volumina ( $p_V$ ) innerhalb des untersuchten Diffusionsprozesses. Dieses Verhältnis steigt bei Wasser von 0,22 bei 0 °C auf 0,45 bei 350 °C; die Diffusion ist also vorwiegend durch das Loslösen von Wassermolekülen begrenzt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Einfluß des freien Volumens. Bei Benzol ist es ähnlich: wir erhalten bei 0 °C  $p_E/p_V = 0,13$ , bei 280 °C  $p_E/p_V = 0,25$ . Letztere Werte sind erheblich kleiner als die von MACEDO und LITOVITZ<sup>4</sup> aus Viskositäten berechneten Vergleichsdaten. Zum Teil dürfte dies auf die unsicheren Voraussetzungen über  $V_0$  und  $V_F$  zurückzuführen sein.

Mit den gemessenen Selbstdiffusions-Koeffizienten  $D$  und den bekannten Viskositäten  $\eta$ <sup>19, 20</sup> lassen sich Beziehungen zwischen beiden Transportkoeffizienten nachprüfen. Wir beschränken uns auf die wichtige STOKES-EINSTEIN-Beziehung

$$D = (kT) / (6\pi\eta a) \quad (4)$$

( $a$  Molekylradius,  $k$  BOLTZMANN-Konstante).

Für den Molekylradius setzen wir bei Wasser<sup>17</sup> 1,4 Å, bei Benzol 2,4 Å; der letztere Wert entspricht dem in Abb. 7 angenommenen Verhältnis  $V/V_0$ . Die mit Gl. (4) berechneten Werte von  $D$  sind in Abb. 5 und 6 gestrichelt eingetragen und zeigen in

<sup>20</sup> J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer, Berlin 1943, S. 1095.

<sup>21</sup> A. GIERER u. K. WIRTZ, Z. Naturforschg. **8a**, 532 [1953].

ihrer Temperaturabhängigkeit ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Meßwerten; die Absolutwerte liegen dagegen um etwa 30% zu tief. Bringt man jedoch an Gl. (4) die gebräuchlichen Mikrokorrekturen<sup>21-23</sup> an, indem man  $\eta$  durch  $\eta' \approx 0,6 \dots 0,8 \eta$  ersetzt, so läßt sich auch zwischen den Absolutwerten von Gl. (4) und den Meßergebnissen von Abb. 5 und 6 völlige Übereinstimmung erzielen.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER, der diese Arbeit ermöglicht und gefördert hat. Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft maßgeblich unterstützt.

<sup>22</sup> E. McLAUGHLIN, Trans. Faraday Soc. **55**, 28 [1959].

<sup>23</sup> G. HOUGHTON, J. Chem. Phys. **40**, 1628 [1964].

## Die Methode der Korrelationsfunktion in der Theorie der Supraleitung

### II. Linearisierte GINZBURG-LANDAU-Gleichung, Diffusionsnäherung

GERHART LÜDERS

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **21a**, 1415—1425 [1966]; eingegangen am 7. April 1966)

The method of correlation function is, without complete justification, extended to superconductors in the presence of a magnetic field. Applying this method, we derive the linearized and generalized GINZBURG-LANDAU equation and DE GENNES' diffusion approximation in a simple way. The results agree with those obtained previously by DE GENNES, GORKOV, MAKI, TEWORDT, and others. In special cases (no magnetic field, pure superconductor or isotropic scattering) they can also be derived from WERTHAMER's kernel. In connection with this kernel, we discuss the limits of validity of both the linearized and generalized GINZBURG-LANDAU equation and of the diffusion approximation.

#### 1. Einleitende Diskussion

Die Sprungtemperatur  $T_c$  eines Supraleiters und der Verlauf der Lückenfunktion  $\Delta(\mathbf{r})$  können bei einem Übergang zweiter Ordnung aus einer linearen Integralgleichung für  $\Delta(\mathbf{r})$

$$\Delta(\mathbf{r}) = g T_c \int d^3\mathbf{r}' \sum_{\omega} K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}') \quad (1)$$

bestimmt werden. Hierbei ist  $g$  die Kopplungskonstante der BCS-Theorie und  $\omega$  durchläuft alle positiven und negativen ungeradzahigen Vielfachen von  $\pi T_c$ ; die BOLTZMANN-Konstante ist gleich eins gesetzt. Die Funktion  $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bzw. deren räumliche FOURIER-Transformierte

$$K_{\omega}(q) = \int K_{\omega}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} d^3\mathbf{r} \quad (2)$$

wurde von WERTHAMER<sup>1</sup> nach einer Methode von ABRIKOSOV und GORKOV<sup>2</sup> berechnet für einen unendlich ausgedehnten Leiter mit statistisch homogener Verteilung der Störatome und isotropem Streuquerschnitt. Das Ergebnis ist

$$K_{\omega}(q) = \frac{2\pi N}{v} \left[ \frac{q}{\tan^{-1} \zeta_{\omega} q} - \frac{1}{l} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Dabei ist  $N$  die Termdichte an der FERMI-Kante,  $v$  die FERMI-Geschwindigkeit und  $l$  die freie Weglänge der Elektronen. Die Größe  $\zeta_{\omega}$  ist definiert durch

$$1/\zeta_{\omega} = 1/\xi_{\omega} + 1/l \quad (4)$$

mit

$$\xi_{\omega} = v/2 |\omega|. \quad (5)$$

Der Fall sauberer Supraleiter ( $1/l = 0$ ,  $\zeta_{\omega} = \xi_{\omega}$ ) ist hierin enthalten. WERTHAMER'S Resultat läßt sich sehr

<sup>1</sup> N. R. WERTHAMER, Phys. Rev. **132**, 2440 [1963].

<sup>2</sup> A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **35**, 1558 [1958]; engl. Übersetzung: Soviet Phys.—JETP **8**, 1090 [1959].