

Berechnet man dagegen  $\omega_e x_e$  aus der Beziehung<sup>4</sup>

$$\alpha_e = 6[(\omega_e x_e B_e^3/\omega_e^2)^{1/2} - B_e^2/\omega_e], \quad (11)$$

so erhält man

$$\omega_e x_e = 3,93 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \beta_{01} = +6,3.$$

Eine genaue Berechnung von  $B_e$  ist daher nicht möglich. Man bekommt jedoch die Abschätzung, daß  $B_e$  bis auf einen Fehler von  $\pm 150 \text{ kHz}$  mit  $Y_{01}$  übereinstimmt. Für den Kernabstand  $r_e$  ergibt sich dann nach (2)

$$r_e = (1,832498 \pm 0,000038) \text{ \AA}.$$

Unter der Annahme eines MORSE-Potentials läßt sich die Dissoziationsenergie aus der Beziehung<sup>4</sup>

$$D = (h/4 B_e) [(1/\omega_e) + (\alpha_e/6 B_e^2)]^{-2} \quad (12)$$

berechnen. Man erhält

$$D = (5,34 \pm 0,02) \text{ eV}.$$

HERZBERG<sup>4</sup> gibt einen Wert von 5,6 eV an und weist auf eine Angabe von GAYDON<sup>6</sup> mit  $(3,2 \pm 1) \text{ eV}$  hin.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung unserer Forschungsvorhaben.

<sup>6</sup> E. A. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London 1953.

## Protonenspinrelaxation in kristallinem Benzol

U. HAEBERLEN und G. MAIER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 22 a, 1236—1241 [1967]; eingegangen am 20. April 1967)

Für kristallines Benzol wird nach der halbklassischen Methode die Spingitterrelaxationszeit  $T_1$  und — für zwei Grenzfälle — auch das 2. Moment  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  berechnet. Erstmals werden auch die intermolekularen Wechselwirkungen quantitativ (mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine) berücksichtigt. Die berechneten Verhältnisse  $T_{1 \text{ intra}}/T_{1 \text{ inter}}$  und  $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{intra}}/\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{inter}}$  werden mit entsprechenden Messungen von ANDERSON<sup>1</sup> und von ANDREW<sup>2</sup>, die berechneten  $T_1$ -Werte selbst mit eigenen impulstechnischen Messungen bei 5 Frequenzen zwischen 22 und 88 MHz verglichen. In allen Fällen wurde Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung innerhalb der Fehlergrenzen gefunden. Die gemessene Frequenzabhängigkeit von  $T_1$  zeigt, daß sich die Molekülbewegung — sprunghafte Drehungen um die sechszählige Symmetrieachse — durch eine einzige Korrelationszeit charakterisieren läßt.

Die Untersuchung kernmagnetischer Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  gestattet es, Aussagen über molekulare Bewegungen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern zu machen. Man mißt dabei einerseits die Feld- und Temperaturabhängigkeit von  $T_1$ , berechnet  $T_1$  andererseits z. B. nach der „halbklassischen Methode“ und vergleicht dann die Ergebnisse miteinander. „Halbklassisch“ bedeutet, daß nur die Spinkoordinaten quantenmechanisch behandelt werden, während die örtlichen Bewegungen der Atome und Moleküle modellmäßig-klassisch vorgegeben werden.

Auf der meßtechnischen Seite erweist sich die Variation des magnetischen Feldes  $H$  als besonders

fruchtbar, wenn dabei der Dispersionsbereich  $\gamma H \approx 1/\tau$  erfaßt werden kann<sup>3-5</sup>.  $\tau$  ist die Korrelationszeit der Molekülbewegungen,  $\gamma$  je nach der Art der Kernrelaxationsmechanismen das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_S$  der Elektronen bzw.  $\gamma_I$  der Kerne.

Bei elektronen-diamagnetischen Substanzen ( $\gamma = \gamma_I$ ) erreicht man experimentell den Dispersionsbereich nur bei hochviskosen Flüssigkeiten (z. B. Glycerin<sup>5</sup>) und bei Festkörpern.

Bei der Berechnung von  $T_1$  muß eine Vielzahl von Wechselwirkungs-Partnern berücksichtigt werden. Diese werden — wie bei der Berechnung von zweiten Momenten  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  von Absorptionslinien<sup>6</sup> — in *intra*- und *intermolekulare* Partner eingeteilt. Wäh-

<sup>1</sup> J. E. ANDERSON, J. Chem. Phys. 43, 3575 [1965].

<sup>2</sup> E. R. ANDREW u. R. G. EADES, Proc. Roy. Soc. A 218, 537 [1953].

<sup>3</sup> R. HAUSSEY u. F. NOACK, Z. Physik 182, 93 [1964].

<sup>4</sup> H. PFEIFER et al., Mol. Phys. 11, 591 [1966].

<sup>5</sup> F. NOACK u. G. PREISSING, XIV. Coll. Ampere, Summaries of Papers Nr. 9 [1966].

<sup>6</sup> C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963.



rend die Beiträge der ersteren zu  $T_1$  verhältnismäßig einfach zu berechnen sind, ist die Berücksichtigung der letzteren sehr aufwendig, deshalb hat man sich hier bisher stets mit Abschätzungen begnügt<sup>1</sup>.

In dieser Arbeit (Abschnitt I) wird  $T_1$  für ein naheliegendes Bewegungsmodell für festes Benzol — sprunghafte Drehungen der Benzolringe um ihre sechszähligen Symmetrieachsen — unter Einschluß der intermolekularen Wechselwirkungen quantitativ mit Hilfe des T e l e f u n k e n-Rechners TR4 berechnet<sup>7</sup>. Die Methode läßt sich leicht auf andere Modelle und andere Substanzen übertragen.

Das verwendete Bewegungsmodell hat sich bereits bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit von  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  von Benzol bewährt<sup>2</sup>. Seine Anwendbarkeit auf  $T_1$  war bisher umstritten<sup>1</sup>.

In Abschnitt II bringen wir Messungen der Temperatur ( $T$ )- und Feld- (bzw. Frequenz-) Abhängigkeit von  $T_1$  in polykristallinem Benzol. Sie werden an Hand der in Abschnitt I entwickelten Formeln diskutiert, wobei über die  $T$ - und  $H$ -Abhängigkeit hinaus an den  $T_1(T)$ -Minima ein quantitativer Vergleich von gemessenen und unabhängig von Kernresonanzdaten berechneten  $T_1$ -Zeiten durchgeführt wird.

## I. Berechnung von $T_1$ für polykristallines Benzol

Die Theorie der kernmagnetischen Spin-Gitterrelaxation ist gut ausgebaut für Zwei-Spin-Systeme, bei denen die Spinträger — Atomkerne oder Elektronen — stationäre, isotrope, statistisch regellose Bewegungen ausführen. Bei gleichen Spins (Abstandsvektor  $\mathbf{r} = (r, \Theta, \varphi)$ ) und bei ausschließlich dipolarer magnetischer Kopplung — beides trifft bei Benzol zu — gilt speziell (siehe<sup>8</sup>, Gl. VIII.76):

$$1/T_1 = \frac{3}{2} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \{J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\}, \quad (1)$$
  
 $I$  ist die Kernspinquantenzahl,  $\omega_I = \gamma_I \cdot H$ . Die Intensitätsfunktionen  $J^{(q)}(\omega)$  sind die FOURIER-Transformierten der Autokorrelationsfunktionen

$$g^{(q)}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t) \cdot F^{(q)*}(t+\tau)} \cdot \delta_{qq'}. \quad (2)$$

Der Querstrich bedeutet Mittelung über die Zeit  $t$ . Die  $F^{(q)}$  sind die sphärischen Harmonischen  $Y_2^{(q)}(\Theta, \varphi)/r^3$  (siehe<sup>8</sup>, S. 289).

Gl. (1) kann sofort auf den Fall erweitert werden, bei dem der Spin  $i$  — der repräsentativ für alle sein soll — mit mehreren anderen (laufender Index  $k$ ) in Wechselwirkung tritt, sofern die Bewegungen der verschiedenen  $\mathbf{r}_{ik}$  unkorreliert sind:

$$1/T_1 = \frac{3}{2} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k' \{J_{ik}^{(1)}(\omega_I) + J_{ik}^{(2)}(2\omega_I)\}. \quad (3)$$

Die  $J_{ik}^{(q)}(\omega)$  können für vorgegebene Bewegungen der  $\mathbf{r}_{ik}$  berechnet werden. Für Festkörper<sup>(1, 7, 9 u. a.)</sup> wurden Sprungmodelle durchgerechnet, die die Molekül- und Kristallstrukturen berücksichtigen. Man stößt dabei jedoch auf einige — bisher nicht immer genügend beachtete — Schwierigkeiten:

1. Aus der Annahme der isotropen, statistisch regellosen Bewegungen von  $\mathbf{r}_{ik}$  wird gewöhnlich auf das Auftreten des KRONECKER-Symbols  $\delta_{qq'}$  in Gl. (2) geschlossen (vgl. <sup>8</sup>).

Bei Bewegungen, die Kristallstrukturen berücksichtigen und infolgedessen anisotrop sind, geht dies natürlich nicht mehr. Da jedoch nichtsäkulare Terme in der Bewegungsgleichung der Dichtematrix  $\sigma$ , aus der Gl. (1) hergeleitet wird, weggelassen werden können<sup>8</sup> und bei dipolarer Kopplung gleicher Spins alle Terme mit  $q \neq q'$  nicht-säkulare werden — wovon man sich an Hand von<sup>8</sup>, Gl. (VIII.40) leicht überzeugt — bleibt  $\delta_{qq'}$  in Gl. (2) auch bei anisotropen Bewegungen bestehen.

2. Die Anisotropie der Molekül- und Kristallstruktur sowie der molekularen Bewegungen ziehen in der Regel eine Anisotropie von  $T_1$  nach sich. Bei vielkristallinen Proben erhält man eine  $T_1$ -Verteilung, die jedoch z. B. bei Benzol zu schmal ist, als daß sie experimentell beobachtet werden könnte. Daher ist es geboten, durch Mittelung über die verschiedenen Kristallitorientierungen auch bei der Rechnung mit einer einzigen Relaxationszeit zu arbeiten.

3. Die oben erwähnte Unkorreliertheit der Bewegungen jeweils zweier Spins, die zu Gl. (3) führte, ist bei vielen Flüssigkeiten und Festkörpern nicht gegeben, auch nicht bei dem Bewegungsmodell für Benzol, mit dem wir hier arbeiten. Für eine Reihe von Spezialfällen wurde der Verlauf der Kernmagnetisierung  $\mathcal{M}(t)$  bei korrelierten Bewegungen berechnet<sup>10</sup>. Die Korrekturen, die nach diesen Rechnungen

<sup>7</sup> Der Beitrag der intramolekularen Wechselwirkungspartner zu  $T_1$  wurde von E. O. STEJSKAL u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **28**, 388 [1958] angegeben.

<sup>8</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London 1961.

<sup>9</sup> U. HAEERLEN, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1967.

<sup>10</sup> H. SCHNEIDER, Ann. Phys. Leipzig **13**, 313 [1964]; dort weitere Zitate.

an Gl. (3) anzubringen sind, bleiben klein und konnten bis heute u. W. in keinem Fall mit Sicherheit verifiziert werden.

Deshalb stützen auch wir uns im folgenden auf Gl. (3).

Bei *Benzol* läßt sich  $g_{ik}^{(q)}(\tau)$  mit Hilfe von  $p_{ik}(\mathbf{r})$ , der absoluten Wahrscheinlichkeit, daß  $\mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i$  den Wert  $\mathbf{r}$  annimmt ( $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_k$  sind die Ortsvektoren der Protonen  $i$  und  $k$  in einem beliebigen Koordinatensystem) und von  $P_{ik}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ , der bedingten Wahrscheinlichkeit, daß  $\mathbf{r}_{ik}$  zur Zeit  $t' = t + \tau$  den Wert  $\mathbf{r}'$  annimmt, wenn er zur Zeit  $t$  den Wert  $\mathbf{r}$  hatte, schreiben als

$$g_{ik}^{(q)}(\tau) = \iint p_{ik}(\mathbf{r}) F^{(q)}(\mathbf{r}) \cdot P_{ik}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t + \tau) F^{(q)*}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

$p$  und  $P$  sind im Rahmen der hier benutzten Relaxationstheorie aus Bewegungsmodellen zu berechnen. Wir verwenden hier ein Sprungmodell, bei dem die  $\mathbf{r}_{ik}$  nur eine diskrete Anzahl von Werten annehmen können. Dabei gehen die beiden Integrationen in eine Doppelsumme über.

Wir bezeichnen nun die je 6 Werte, die  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_i'$ ,  $\mathbf{r}_k$  und  $\mathbf{r}_k'$  annehmen können (vgl. Abb. 1), mit  $m$ ,  $m'$ ,  $n_k$  und  $n_k'$ . Damit erhalten wir für Protonen  $k$  auf demselben Benzolring wie Proton  $i$  (vgl. <sup>1</sup>):

$$p_{ik}(m, n_k) = \frac{1}{6}; \quad P_{ik}(m, n_k; m', n_k', \tau) = \begin{cases} \frac{1}{6} (1 + 5 e^{-|\tau|/\tau_c}) \equiv P_1 & \text{für } m, n_k = m', n_k' \\ \frac{1}{6} (1 - e^{-|\tau|/\tau_c}) \equiv P_2 & \text{für } m, n_k \neq m', n_k' \end{cases}$$

und für Protonen  $k$  auf anderen Benzolringen als Proton  $i$ :

$$p_{ik} = \frac{1}{36}; \quad P_{ik} = \begin{cases} P_1^2 & \text{für } m = m', n_k = n_k' \\ P_1 \cdot P_2 & \text{für } m = m', n_k \neq n_k' \text{ und } m \neq m', n_k = n_k' \\ P_2^2 & \text{für } m \neq m', n_k \neq n_k'. \end{cases}$$

Die weiteren Rechnungen führen wir nur noch für die intermolekularen Wechselwirkungen durch; der intramolekulare Anteil wurde bereits von STEJSKAL durchgerechnet<sup>7</sup>. Beziehen wir beim intermolekularen Anteil den Index  $k$  auf Benzolringe – was einen Faktor 6 hereinbringt – und kombinieren wir um einfacherer Summationsvorschriften willen die 3 Fälle bei  $P_{ik}$ , so erhalten wir für  $g_{ik}^{(q)}(\tau)$ :

$$g_{ik}^{(q)}(\tau) = e^{-2|\tau|/\tau_c} S_{1k}^{(q)} + [e^{-|\tau|/\tau_c} - e^{-2|\tau|/\tau_c}] S_{2k}^{(q)} + [1 - 2 e^{-|\tau|/\tau_c} + e^{-2|\tau|/\tau_c}] S_{3k}^{(q)} \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad S_{1k}^{(q)} = \frac{1}{6} \sum |F_{ik}^{(q)}(n_k, m)|^2, \quad (5a)$$

$$S_{2k}^{(q)} = \frac{1}{36} \{ \sum F_{ik}^{(q)}(n_k, m) F_{ik}^{(q)*}(n_k, m') + \sum F_{ik}^{(q)}(n_k, m) F_{ik}^{(q)*}(n_k', m) \}, \quad (5b)$$

$$S_{3k}^{(q)} = \frac{1}{216} \sum F_{ik}^{(q)}(n_k, m) F_{ik}^{(q)*}(n_k', m'). \quad (5c)$$

Die Summationen laufen jeweils über die je 6 Werte der  $m$ ,  $m'$ ,  $n_k$  und  $n_k'$ .

Die FOURIER-Transformationen von 1,  $e^{-|\tau|/\tau_c}$  und  $e^{-2|\tau|/\tau_c}$  ergeben  $\delta(\omega)$ ,  $2\tau_c/(1 + \omega^2\tau_c^2)$  und  $\tau_c/[1 + \omega^2(\tau_c/2)^2]$ .

### Das Bewegungsmodell für festes Benzol

Die Schwerpunkte der Benzolmoleküle sollen auf ihren Gitterplätzen verharren; die Moleküle sollen von einer der 6 Gleichgewichtslagen in irgendeine der 5 anderen mit gleicher, zeitunabhängiger Übergangswahrscheinlichkeit springen können. Die mittlere Verweilzeit in einer Gleichgewichtslage sei  $\tau_c$ . Die Sprünge der verschiedenen Moleküle sollen unkorreliert sein.

Als Alternativen kommen z. B. in Frage (vgl. <sup>1</sup>): Es sollen Einzelsprünge nur um jeweils  $60^\circ$  vorkommen und/oder: Die Sprünge verschiedener Moleküle sind korreliert.

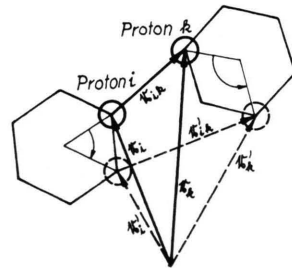


Abb. 1. Ortsvektoren der Protonen  $i$  und  $k$  zur Zeit  $t$ :  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_k$ ; zur Zeit  $t' = t + \tau$ :  $\mathbf{r}_i'$ ,  $\mathbf{r}_k'$ .

Die räumliche Mittelung von  $F_{ik}^{(q)}(n_k, m) F_{ik}^{(q)}(n'_k, m')$  – ausgedrückt durch  $\langle \dots \rangle$  – ergibt:

$$\langle F_{ik}^{(q)}(n_k, m) F_{ik}^{(q)}(n'_k, m') \rangle = \frac{q^2}{15} r_{mnk}^{-3} r_{m'n'_k}^{-3} \{ 3 (r_{mnk} \cdot r_{m'n'_k})^2 / r_{mnk}^2 \cdot r_{m'n'_k}^2 - 1 \}, \quad q=1, 2. \quad (6)$$

Diese Mittelwerte und die Summen  $S_{1k}^{(q)}, S_{2k}^{(q)}, S_{3k}^{(q)}$  (36 + 2 · 216 + 1296 Summanden pro Benzolring  $k$  – wir haben 32 Benzolringe berücksichtigt) haben wir unter Verwendung röntgenographisch ermittelter Werte (orthorhombische Elementarzelle,  $a; b; c = 7,44; 9,65; 6,81$  Å; Kantenlänge des von den Protonen eines Ringes gebildeten Sechsecks<sup>11</sup>: 2,495 Å) für die  $r_{mnk}$  auf einer elektronischen Rechenmaschine (Telefunken-Rechner TR4) berechnet und erhielten schließlich:

$$1/T_{1\text{inter}} = \frac{3}{2} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ a_1 \frac{2\tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + a_2 \frac{\tau_c}{1+\omega_I^2 (\tau_c/2)^2} + 4 a_1 \frac{2\tau_c}{1+4\omega_I^2 \tau_c^2} + 4 a_2 \frac{\tau_c}{1+4\omega_I^2 (\tau_c/2)^2} \right\} \quad (7)$$

$$\text{mit} \quad a_1 = \sum_k \{ \langle S_{2k}^{(1)} \rangle - 2 \langle S_{3k}^{(1)} \rangle \} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-6}; \quad a_2 = \sum_k \{ \langle S_{1k}^{(1)} \rangle - \langle S_{2k}^{(1)} \rangle + \langle S_{3k}^{(1)} \rangle \} = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-6};$$

$$1/T_{1\text{intra}} = \frac{3}{2} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ b_1 \frac{2\tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + 4 b_1 \frac{2\tau_c}{1+4\omega_I^2 \tau_c^2} \right\} \quad (\text{STEJSKAL}^7) \quad \text{mit} \quad b_1 = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-6}. \quad (8)$$

Die von der Maschine gelieferten Daten können wir auch zur Berechnung des intermolekularen Beitrags  $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{inter}}$  zum 2. Moment  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  der Absorptionslinie verwenden, denn  $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{inter}}$  läßt sich bei  $\Delta\omega \tau_c \gg 1$

$$\text{durch} \quad \frac{45}{10} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \langle S_{1k}^{(1)} \rangle \quad (9)$$

und bei  $\Delta\omega \tau_c \ll 1$

$$\text{durch} \quad \frac{45}{10} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \langle S_{3k}^{(1)} \rangle \quad (10)$$

ausdrücken ( $\Delta\omega$  ist die Breite der Absorptionslinie); Gl. (9) folgt unter Beachtung von

$$\langle S_{1k}^{(1)} \rangle \equiv \frac{1}{6} \sum_{mnk} \langle |F_{ik}^{(1)}(m, n_k)|^2 \rangle = \frac{1}{6} \cdot \frac{3}{15} \sum_{mnk} r_{mnk}^{-6}$$

unmittelbar aus Gl. (3.38) von <sup>6</sup>; zur Herleitung von Gl. (10) sind einige Zwischenrechnungen erforderlich, die wir hier übergangen. Die intramolekularen Beiträge  $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{intra}}$  zu  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  bei  $\Delta\omega \tau_c \gg 1$  und  $\ll 1$  sind bekannt<sup>2</sup>.

Der Quotient  $Q_1 = (1/T_{1\text{intra}})/(1/T_{1\text{inter}})$  konnte von ANDERSON<sup>1</sup> bei einer Meßfrequenz von  $\omega = 2\pi \cdot 50$  MHz durch teilweises Deuterieren von Benzol am Minimum von  $T_1$  experimentell bestimmt werden.

Mit demselben experimentellen Kunstgriff – teilweises Deuterieren – hatten schon 1953 ANDREW und EADES<sup>2</sup> den Quotienten

$$Q_2 = \frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{intra}}}{\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{inter}}} \quad \text{bei} \quad \Delta\omega \tau_c \gg 1 \quad \text{und} \quad \Delta\omega \tau_c \ll 1 \text{ gemessen.}$$

Um einen Vergleich mit diesen Experimenten durchführen zu können, berechnen wir nach Gln. (7) bis (10) und nach <sup>2</sup>  $Q_1$  und  $Q_2$ . Dazu definieren wir

die Zahlen  $v_k$  und  $w_k$  vermöge

$$v_k = \langle S_{2k}^{(q)} \rangle / \langle S_{1k}^{(q)} \rangle \quad \text{und} \quad w_k = \langle S_{3k}^{(q)} \rangle / \langle S_{1k}^{(q)} \rangle.$$

Damit wird a)

bei  $\omega \tau_c \gg 1$

$$Q_1 = \sum_m \sum_n \frac{3}{4} r_{mn}^{-6} / \sum_m \sum_k \sum_{n_k} [2 - v_k] r_{mnk}^{-6}$$

bzw. bei  $\Delta\omega \tau_c \gg 1$

$$Q_2 = \sum_m \sum_n r_{mn}^{-6} / \sum_m \sum_k \sum_{n_k} r_{mnk}^{-6}.$$

Die Bedeutung der Symbole ist der Abb. 2 zu entnehmen. Die Summation läuft bei den Zählern

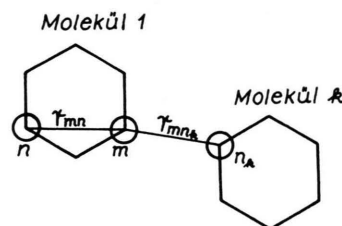


Abb. 2.

über  $n=1 \dots 5, m=1 \dots 6$ ; in den Nennern über  $n_k=1 \dots 6, m=1 \dots 6, k=2, 3, \dots$

b) bei  $\omega \tau_c \ll 1$

$$Q_1 = \sum_m \sum_n \frac{3}{4} \cdot r_{mn}^{-6} / \sum_m \sum_k \sum_{n_k} r_{mnk}^{-6} \cdot \frac{1}{2} [1 + v_k - 3 w_k]$$

bzw. bei  $\Delta\omega \tau_c \ll 1$

$$Q_2 = \sum_m \sum_n \frac{1}{4} \cdot r_{mn}^{-6} / \sum_m \sum_k \sum_{n_k} w_k \cdot r_{mnk}^{-6}.$$

Die numerischen Ergebnisse werden in Tab. 1 mit den experimentellen Werten der zitierten Arbeiten verglichen. Weil die verschiedenen Grenzfälle bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, ist es

<sup>11</sup> E. G. Cox, Proc. Roy. Soc. London A 135, 491 [1932]; E. G. Cox et al., Proc. Roy. Soc. London A 247, 1 [1958].

nötig, auch bei der *Rechnung* die starke thermische Ausdehnung von Benzol<sup>2</sup> – die nur die intermolekularen Anteile von  $1/T_1$  und  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  beeinflusst – zu berücksichtigen. Das ist in Tab. 1 geschehen. Die Werte, die sich bei Verwendung der weiter oben angegebenen kristallographischen Daten ( $T = 251^\circ\text{K}$ ) zunächst ergeben, sind daneben (in Klammern gestellt) mit angegeben.

			berechnet	gemessen	
$Q_1$	$\omega\tau_c \gg 1$	$120^\circ\text{K}$	(0,32)	0,27	—
	$\omega\tau_c \ll 1$	$270^\circ\text{K}$	(0,70)	0,70	—
	$\omega\tau_c = 0,86$	$170^\circ\text{K}$	(0,52)	0,45	1
	$(T_1\text{-Minimum})$				
$Q_2$	$\Delta\omega\tau_c \gg 1$	$90^\circ\text{K}$	(0,56)	0,48	$0,47 \pm 0,03$
	$\Delta\omega\tau_c \ll 1$	$270^\circ\text{K}$	(0,95)	0,95	$1,01 \pm 0,13$

Tab. 1. Vergleich gemessener und berechneter Werte für  $Q_1$  und  $Q_2$ .

Wir bemerken, daß selbst dann, wenn man die thermische Ausdehnung vernachlässigt, der intramolekulare Beitrag zu  $1/T_1$  bei  $\omega\tau_c \gg 1$  nur etwa halb so groß ist wie bei  $\omega\tau_c \ll 1$ . Das können wir anschaulich so verstehen: Bei  $\omega\tau_c \gg 1$  sind die Fluktuationen der Molekülbewegungen für eine wirksame Spinrelaxation insgesamt zu langsam. Die *intramolekularen* Fluktuationen verlaufen mit der Korrelationszeit  $\tau_c$ . Die *intermolekularen* sind schneller: Sie haben neben Anteilen mit  $\tau_c$  auch solche mit  $\tau_c/2$

(zwei Benzolringe drehen sich gegeneinander!) und sind für die Spinrelaxation in diesem Grenzfall daher wirksamer. Genau umgekehrt ist es beim anderen Grenzfall  $\omega\tau_c \ll 1$ .

Bei  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  verschieben sich die Anteile nur um den Faktor  $0,56/0,95 = 0,59$ . Hier kommen nur geometrische Gründe ins Spiel.

## II. Messungen

Wir haben die Spingitterrelaxationszeit  $T_1$  von polykristallinem Benzol bei 5 LARMOR-Frequenzen zwischen 22 und 88 MHz im Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $-150^\circ\text{C}$  gemessen (s. Abb. 3).

Das Benzol stammte von der Firma Merck/Darmstadt; der Reinheitsgrad wird mit 99,9% angegeben. Zum Entfernen des in der Ausgangssubstanz gelösten (paramagnetischen) molekularen Sauerstoffs wurde vor dem Abschmelzen der Probengläser längere Zeit Reinst-Stickstoff durch das Benzol hindurchgeleitet.

Das Kernresonanz-Impulsspektrometer, mit dem die  $T_1$ -Messungen durchgeführt wurden, wurde bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>9</sup>. Es wurde mit der  $90^\circ$ – $90^\circ$ -Impulsmethode gearbeitet. Die Dauer der  $90^\circ$ -Impulse betrug  $1$ – $1,5 \mu\text{sec}$ , die Totzeit des Signalverstärkers etwa  $4 \mu\text{sec}$ .

Die Probentemperatur wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  gemessen, die Temperaturkonstanz war wesentlich besser.

Den Fehler bei der Bestimmung der  $T_1$ -Zeiten schätzen wir auf  $\pm 2\%$ .

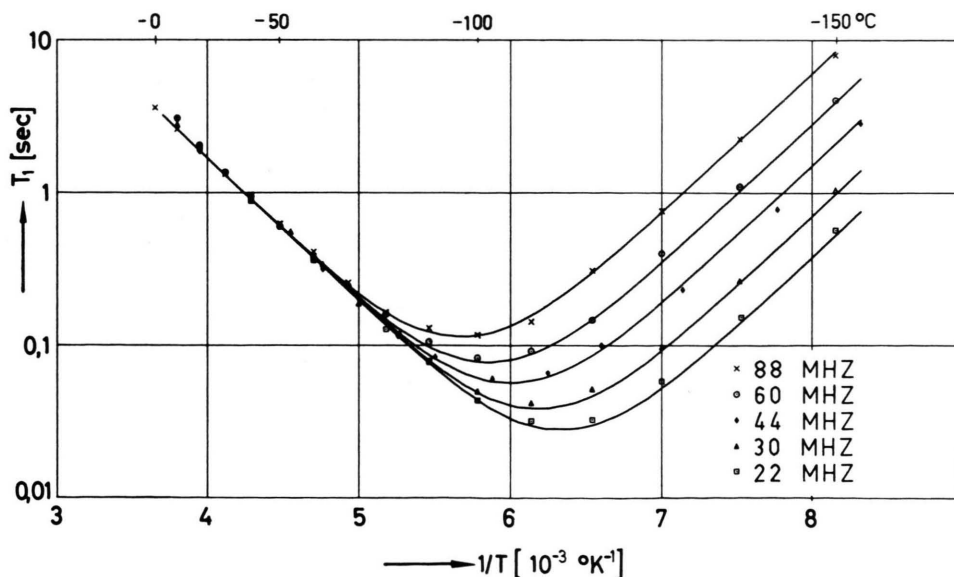


Abb. 3. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxation in polykristallinem Benzol.



### III. Diskussion, Ergebnisse

Nach den Gln. (8) und (9) gilt an den Minimumstellen von  $T_1$  bei Variation von  $\tau_c$

$$\omega_I \cdot \tau_c = \text{const.} \quad (11)$$

Gl. (11) ist eine sehr allgemeine und deshalb besonders zuverlässige Beziehung. Der Zahlenwert der Konstanten ist nur sehr wenig vom Bewegungsmodell abhängig; in unserem Fall beträgt er 0,86.

Hängt nun von den Größen, die  $T_1$  bestimmen, nur  $\tau_c$  von der Temperatur ab — was wir hier annehmen dürfen, denn den Einfluß der thermischen Ausdehnung können wir in diesem Zusammenhang vernachlässigen —, so gilt an den Minimumstellen von  $T_1$  bei Temperaturvariation ebenfalls Gl. (11).

Aus den in Abb. 3 gezeigten Messungen erhalten wir also direkt die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_c$ , allerdings nur in dem kleinen Intervall

$$5,6 \leq 1/T [10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}] \leq 6,15.$$

Die gefundene Abhängigkeit<sup>12</sup> läßt sich darstellen durch

$$\tau_c = \tau_{c0} \cdot e^{\Delta E/RT} \quad (12)$$

mit  $\tau_{c0} = 9,2 \cdot 10^{-15}$  sec und  $\Delta E = 4,2$  kcal/Mol.

Berechnen wir mit diesen *gemessenen* Korrelationszeiten  $T_1$  nach Gln. (7) und (8) für die Frequenzen, bei denen wir gemessen haben, und extrapolieren wir Gl. (12) über den oben angegebenen Temperaturbereich hinaus, so erhalten wir die in Abb. 3 durchgezogenen Kurven.

Die berechneten *Minimumswerte* von  $T_1$  sind unabhängig von den angepaßten Parametern  $\tau_{c0}$  und  $\Delta E$ . In Tab. 2 werden die Rechenergebnisse den Meßergebnissen gegenübergestellt.

<sup>12</sup> Man beachte, daß dank der gemessenen Frequenzabhängigkeit von  $T_1$  die ARRHENIUS-Beziehung [die auch von ANDREW<sup>2</sup> ( $\Delta E = 3,8$  kcal/Mol) und von ANDERSON<sup>1</sup> ( $\Delta E = 3,95$  kcal/Mol) benutzt wurde], hier als *Ergebnis* und nicht als *Ansatz* auftaucht.

$\omega/2\pi$	[MHz]	22	30	44	60	88
$T_{1\text{ min}}$ [sec]	berechnet	0,028	0,039	0,057	0,077	0,114
$T_{1\text{ min}}$ [sec]	gemessen	0,030	0,041	0,060	0,078	0,114

Tab. 2. Vergleich der berechneten und gemessenen  $T_1$ -Minimumswerte.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Minimumswerten und die offenbar in einem weiten Temperaturbereich anwendbare ARRHENIUS-Beziehung (vgl. Abb. 3) zeigen, daß das der Rechnung zugrunde gelegte Bewegungsmodell — statistisch regellose, unabhängige<sup>13</sup>, sprunghafte, ebene Drehbewegungen der Benzolringe — neben den zweiten Momenten der Absorptionslinie auch die Spin-Gitter-Relaxation in kristallinem Benzol sehr gut zu beschreiben gestattet.

Aus der Übereinstimmung der gemessenen Punkte mit den berechneten Kurven bei *verschiedenen* Frequenzen folgt, daß die Drehbewegung der Benzolringe durch eine einzige Korrelationszeit  $\tau_c$  charakterisiert werden kann.

Die oben durchgeführten  $T_1$ -Berechnungen und deren Bestätigung durch das Experiment, zusammen mit den zitierten früheren Arbeiten<sup>1,2</sup>, lassen Benzol als ein bemerkenswertes Beispiel erscheinen, bei dem sowohl  $T_1$  als auch  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  aus Elementarkonstanten, Strukturdaten und einem einfachen molekularen Bewegungsmodell quantitativ berechnet werden können.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER danken wir für die Förderung dieser Arbeit und die kritische Durchsicht des Manuskripts. — Diese Arbeit ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt worden.

<sup>13</sup> ANDERSON<sup>1</sup> glaubte aus seinen Messungen darauf schließen zu können, daß die Benzolmoleküle nicht unabhängig voneinander ihre Umorientierungssprünge ausführen (wie es bei dem hier verwendeten Modell angenommen wird), sondern sich gegenseitig „triggern“. — Dieser Schluß basierte auf einer Abschätzung der Gewichte  $c_1$  und  $c_{1/2}$  der Beiträge der intermolekularen Wechselwirkungen, die mit  $\tau_c$  bzw.  $\tau_c/2$  additiv in  $1/T_1$  eingehen. ANDERSONS Schätzung führte auf  $c_{1/2}/c_1 = 5$ , während die hier vollständig durchgeführte Rechnung dafür 1,28 ergibt. Damit verliert ANDERSONS Argumentation für eine getriggerte Bewegung der Benzolringe weitgehend ihren Boden.