

Magnetische Relaxation in Glycerin

I. NOACK und G. PREISSING

I. Physikalisches Institut der Universität (TH) Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 143—153 [1969]; eingegangen am 17. Oktober 1968)

Proton nuclear magnetic relaxation times in pure glycerol and glycerol water mixtures have been measured in the frequency range from 450 kHz ... 120 MHz from -20°C ... 70°C . The results cannot be interpreted in terms of the well-known distributions of dielectric correlation times (Log-Gaussian, Cole-Davidson etc.), as has been proposed recently. Instead a new type of distribution function, called "diffusion-distribution", is introduced.

1. Problemstellung

In viskosen Flüssigkeiten liegen die Zeitkonstanten τ molekularer Umorientierungsprozesse in der Größenordnung der mit gebräuchlichen Magnetfeldern erzeugbaren Kernspin-Larmor-Perioden $2\pi/\omega$, nämlich im Bereich 10^{-5} ... 10^{-10} sec. Dadurch eignen sich magnetische Relaxationsexperimente in solchen Substanzen besonders gut zum Studium molekularer Bewegungen. Glycerin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), das wohl bekannteste Beispiel einer hochviskosen und unterkühlt glasigen Flüssigkeit, wurde schon von BLOEMBERGEN¹ in seiner historischen Arbeit kernmagnetisch untersucht und galt lange Zeit als Beweis für die Qualität der magnetischen Relaxationstheorie¹⁻⁴.

Spätere Messungen der Protonenrelaxation in Glycerin⁵⁻⁹ zeigten jedoch die Unzulänglichkeit der Bloembergen-Kuboschen Rechnungen für diesen Fall, wobei Versuche zur Erweiterung der Theorie zu widersprüchlichen Relaxationsmodellen⁵⁻¹¹ führten. An Hand neuer, systematischer Untersuchungen der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der magnetischen Relaxation in Glycerin soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, diese Diskrepanzen zu klären und ein mit den Experimenten verträgliches Modell zu konstruieren. Dabei wird besonders die Notwendigkeit kombinierter Messungen des Frequenz- und Temperatureinflusses herausgestellt.

2. Experimentelle Technik und Meßergebnisse

2.1. Apparatur

Zur Messung der longitudinalen und transversalen Protonenrelaxationszeiten T_1 bzw. T_2 wurde ein früher beschriebenes Impulsspektrometer⁷ verwendet, das in einem Frequenzbereich von 50 kHz bis 160 MHz auf 12 Kanälen konventionell³ arbeitet. Wegen der z. Zt. unzulänglichen Temperiermöglichkeit einiger Probenkammern und der starken Temperaturabhängigkeit des Meßeffekts mußten die höchsten und tiefsten Frequenzen (> 120 MHz; ≤ 150 kHz) ausgeklammert werden: Denn ein Fehler von etwa 1°C in der Proben temperatur konnte je nach Temperaturgebiet eine Unsicherheit bis zu 10% in den Relaxationszeiten nach sich ziehen. Mit Hilfe eines Luftstroms, der nach Durchströmen von flüssigem Stickstoff über einen Thermistor-geregelten elektrischen Heizer temperiert wurde, ließ sich im verbleibenden Frequenzbereich die Proben temperatur zwischen -20°C und $+70^{\circ}\text{C}$ auf etwa $\pm 2/10^{\circ}\text{C}$ (von 1 bis 120 MHz) bzw. $\pm 5/10^{\circ}\text{C}$ (bei 0,45 MHz) genau einstellen. Der mittlere quadratische Fehler der T_1 - und T_2 -Messungen lag dementsprechend bei $\pm 5\%$.

2.2. Probesubstanz

Um die Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Larmor-Frequenz aufnehmen zu können, waren 6 verschiedene, 0,1 bis 30 cm³ fassende Probengefäße erforderlich. Die Proben mußten chemisch völlig gleichartig sein, insbesondere hinsichtlich ihres Wassergehalts, da T_1 empfindlich vom Wasser-Glycerin Mischungsverhältnis abhängt. Da Glycerin zudem außerordentlich hygroskopisch ist, wurden bei der Probenherstellung besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen.

¹ N. BLOEMBERGEN, E. PURCELL u. R. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

² R. KUBO u. K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 [1954].

³ A. LÖSCHE, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

⁴ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, University Press, Oxford 1962.

⁵ T. CONNOR, Trans. Faraday Soc. **60**, 1574 [1964].

⁶ A. FAVRET u. R. MEISTER, J. Chem. Phys. **41**, 1011 [1964].

⁷ R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].

⁸ K. LUSZCZYNSKI, J. KAIL u. J. POWLES, Proc. Phys. Soc. London **75**, 243 [1960].

⁹ B. HUNT u. J. POWLES, Proc. Phys. Soc. London **88**, 513 [1966].

¹⁰ H. RESING, J. Chem. Phys. **43**, 669 [1965].

¹¹ S. ROEDER, E. STEJSKAL u. W. VAUGHAN, J. Chem. Phys. **43**, 1317 [1965].



Als Ausgangssubstanz diente von der Firma Fluka in 100 cm³-Flaschen geliefertes wasserfreies Glycerin (H₂O-Gehalt < 0,1%). Zur Umfüllung in geeignete Probengläser unter Vermeidung von H₂O-Aufnahme wurde die in Abb. 1 skizzierte Vorrichtung gebaut: Die Vorratsflasche mit Glycerin befindet sich zunächst verschlossen in einem Silikagel als Trockenmittel enthaltenden Plastikbeutel, der über einen Dreiweghahn mit dem 6 Nebenanschlüsse (1 bis 6) besitzenden Glas-

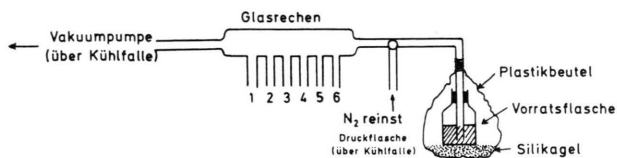


Abb. 1. Vorrichtung zur Abfüllung verschieden großer Glycerin-Proben.

zylinder verbunden ist. Das andere Ende dieses „Glasrechens“ führt über eine Kühlfalle zu einer Vakuumpumpe. Der dritte Anschluß des Dreiweghahns ist über eine weitere Kühlfalle mit einer Druckflasche, die reinen Stickstoff enthält, verbunden. Die Probengläser sind mit Silikonschlauch an die Flansche 1 bis 6 angeschlossen. Um die Wasserdampf und Sauerstoff enthaltende Luft aus den Probengläsern zu verdrängen, wurde die ganze Anlage ausgepumpt, dann mit einem Gasstrom aus reinem Stickstoff ausgespült; diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt. Schließlich konnte die Vorratsflasche unter der Plastikhaube geöffnet und nach letztmaligem Abpumpen das Glycerin in die Probengläser gesaugt werden. Nach Abklemmen der Schlauchverbindungen ließen sich die Proben unter Vakuum bequem abschmelzen.

Entsprechend wurden durch Zugabe von H₂O in die Vorratsflasche Wasser-Glycerin Gemische hergestellt. Die genaue Bestimmung des Wassergehalts erfolgte an Hand von Viskositätsmessungen mit einer Viskosaage (innerhalb einer Glovebox in Stickstoffatmosphäre), da die Viskosität wasserhaltigen Glycerins gut tabelliert^{12, 13} ist.

Die chemische Äquivalenz der verschieden großen Proben hinsichtlich des Kernresonanzexperiments ließ sich überprüfen, indem die Relaxationsraten bei einer bestimmten Frequenz und Temperatur einmal mit der für diese Frequenz vorgesehenen Probe, zum anderen aber auch mit der für höhere Frequenzen bestimmten kleineren Probe gemessen wurden. Die dabei beobachteten Abweichungen lagen innerhalb der Meßunsicherheit.

2.3. Meßergebnisse

Abb. 2–5 zeigen die Ergebnisse unserer Relaxationszeitmessungen für verschiedene Larmor-Frequenzen ν ,

Temperaturen ϑ und Glycerin-Wasser Mischungsverhältnisse α . Zur theoretischen Deutung ist die Darstellung $T_{1,2} = f(\nu)$ mit ϑ als Parameter vorteilhafter als das komplementäre Diagramm $T_{1,2} = f(\vartheta)$ mit ν als Parameter, da jedes Relaxationsmodell zunächst Gleichungen vom Typ $T_{1,2} = f(\nu)$ liefert.

Bemerkenswert sind folgende Eigenschaften der Meßkurven:

a) Die Kurvenschar $T_1(\vartheta)$ (Abb. 2) durchläuft Minima $T_{1\min}$, die sich mit zunehmender Larmor-Frequenz nach höheren Temperaturen hin verschieben. Dabei ist $T_{1\min} \sim \nu$.

b) Die Kurvenschar $T_2(\vartheta)$ (Abb. 4) wächst mit steigender Temperatur monoton. An der Stelle des T_1 -Minimums beträgt das Verhältnis $(T_1/T_2)_{\min} \approx 4,0 \pm 15\%$.

c) Die Kurvenschar $T_1(\vartheta)$ (Abb. 2) strebt auf der Hochtemperaturseite der Minima einer frequenzunabhängigen Asymptote entgegen, die jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen (außerhalb des Meßbereichs) erreicht wird.

d) Die Form der Dispersionskurven $T_1(\nu)$ (Abb. 3 und 5) ist im Meßbereich unabhängig von der Temperatur und dem H₂O-Gehalt der Proben. Bei hohen Frequenzen und tiefen Temperaturen wird ein zu $\nu^{3/2}$ proportionaler T_1 -Anstieg beobachtet, bei tiefen Frequenzen und hohen Temperaturen ist T_1 frequenzunabhängig.

Soweit die Messungen mit früheren Untersuchungen vergleichbar sind^{5–9} (in den älteren Arbeiten fehlen oft Angaben zum Wassergehalt der Glycerinproben), ist die Übereinstimmung befriedigend.

3. Theorie und Diskussion der Meßergebnisse

3.1. Theoretische Grundlagen

Nach RESING¹⁰ lassen sich die kernmagnetischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 eines Systems N gleichartiger Spins I , die infolge der Brownschen Bewegung der spintragenden Moleküle statistisch rotatorischen (bzw. Debye-förmigen¹⁴) Fluktuationen unterliegen, folgendermaßen darstellen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{J(\omega) + 4J(2\omega)\}, \quad (1a)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ \frac{3}{2} J(0) + \frac{5}{2} J(\omega) + J(2\omega) \right\} \quad (1b)$$

$$\text{mit } J(\omega) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_k^n \frac{4}{15} \frac{1}{r_{ik}^6} \frac{\tau_{ik}}{1 + \omega^2 \tau_{ik}^2} \quad (i \neq k) \quad (1c)$$

$$\rightarrow \frac{4}{15} \left\langle \frac{1}{r_{ik}^6} \right\rangle \int_0^\infty \frac{g(\tau) \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau. \quad (1d)$$

¹² J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1967.

¹³ C. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1962.

¹⁴ F. NOACK, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **22a**, 2102 [1967].

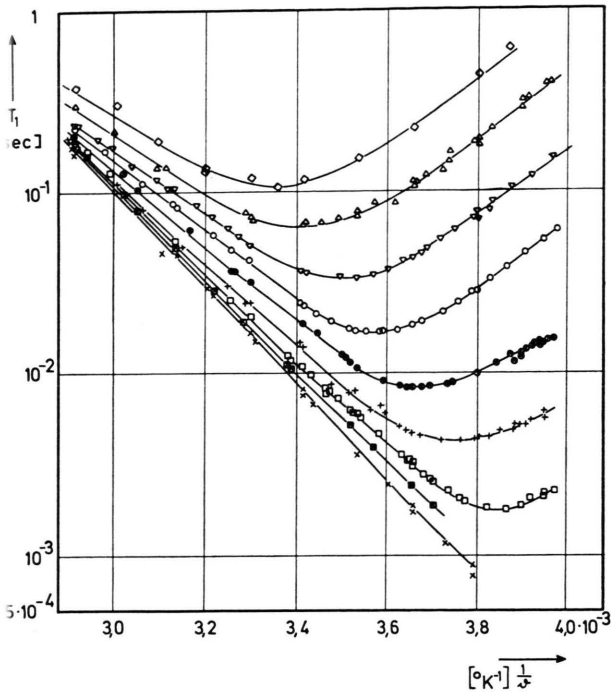


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxation in Glycerin bei verschiedenen Larmor-Frequenzen ν_p :

- $\diamond \triangleq 117 \text{ MHz}$; $\triangle \triangleq 80 \text{ MHz}$; $\nabla \triangleq 40 \text{ MHz}$;
 $\odot \triangleq 20 \text{ MHz}$; $\otimes \triangleq 10 \text{ MHz}$; $+$ $\triangleq 5 \text{ MHz}$;
 $\square \triangleq 2 \text{ MHz}$; $\blacksquare \triangleq 1,2 \text{ MHz}$; $\times \triangleq 0,45 \text{ MHz}$.

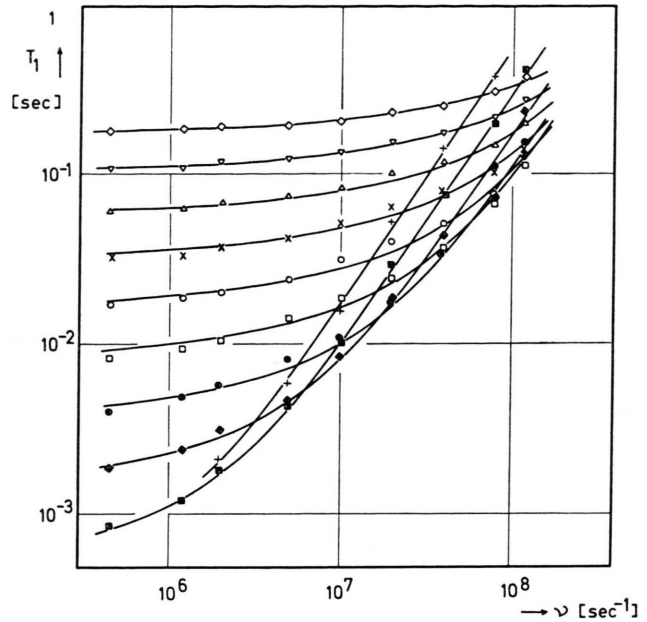


Abb. 3. Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxation in Glycerin bei verschiedenen Temperaturen ϑ :

- $\diamond \triangleq 70^\circ \text{C}$; $\nabla \triangleq 60^\circ \text{C}$; $\triangle \triangleq 50^\circ \text{C}$;
 $\times \triangleq 40^\circ \text{C}$; $\circ \triangleq 30^\circ \text{C}$; $\square \triangleq 20^\circ \text{C}$;
 $\otimes \triangleq 10^\circ \text{C}$; $\blacklozenge \triangleq 0^\circ \text{C}$; $\blacksquare \triangleq -10^\circ \text{C}$.
 $+$ $\triangleq -20^\circ \text{C}$.

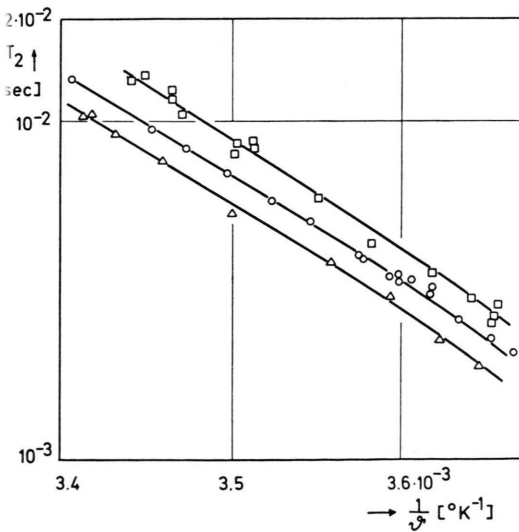


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der transversalen Protonenrelaxation in Glycerin bei verschiedenen Larmor-Frequenzen ν_p :

- $\square \triangleq 40 \text{ MHz}$; $\odot \triangleq 20 \text{ MHz}$; $\triangle \triangleq 10 \text{ MHz}$.

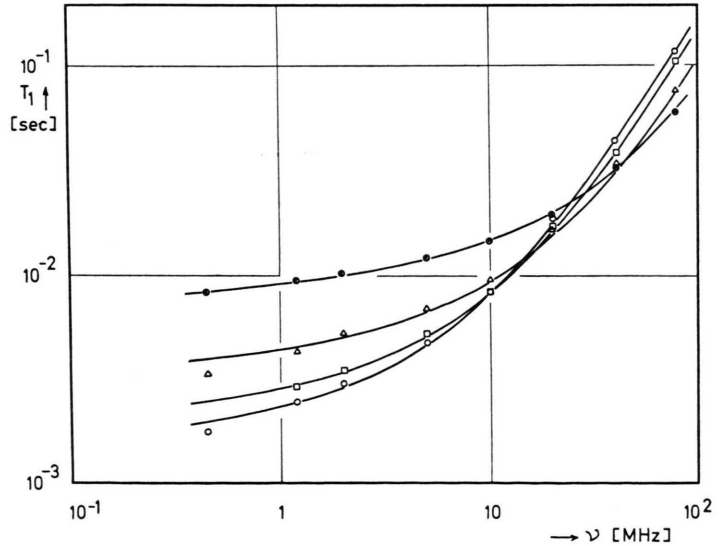


Abb. 5. Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxation in Glycerin mit verschiedenem Wassergehalt:

- $\circ \triangleq 0,2\%$; $\square \triangleq 2,2\%$;
 $\triangle \triangleq 5,0\%$; $\bullet \triangleq 11\%$.

(Translatorische Bewegungsmechanismen sind in Glycerin wegen des außerordentlich kleinen Diffusionskoeffizienten¹⁵ sicher vernachlässigbar.) Dabei bedeuten γ das magnetogyrische Verhältnis der Spins, I ihre Spinquantenzahl, $2\pi\hbar$ die Plancksche Konstante, $\omega/2\pi = \nu$ die Larmor-Frequenz im äußeren Magnetfeld und $J(\omega)$ das Intensitätsspektrum der Spin-Spin-Wechselwirkung. Dieses Spektrum resultiert nach (1 c) aus der Relativbewegung benachbarter Spins mit den Indizes $i = 1, \dots, N$, $k = 1, \dots, n$, die sich im Abstand r_{ik} mit der Korrelationszeit (Sprungzeit) τ_{ik} (bzw. τ im kontinuierlichen Fall) relativ zueinander bewegen. $g(\tau)$ ist die durch $\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1$ normierte Verteilungsfunktion der Korrelationszeiten möglicher Bewegungsformen, $\langle 1/r_{ik}^6 \rangle$ der durch die Normierung ausgeklammerte Ensemblemittelwert der reziproken Spinabstände.

Die Korrelationszeiten τ werden in der Regel über einen Arrhenius-Ansatz^{5, 16, 17} mit der Temperatur ϑ verknüpft, was der Vorstellung von durch Potentialbarrieren behinderten Fluktuationen entspricht:

$$\tau = \tau_\infty \exp\{\Delta E/R\vartheta\} \quad (2)$$

(ΔE = Aktivierungsenergie des Prozesses, R = Gaskonstante).

Im folgenden sollen die Meßdiagramme von Abb. 2 bis Abb. 5 mit Gl. (1) und (2) durch geeignete Wahl von $g(\tau)$ und ΔE beschrieben werden. Die atomistische Auswertung der Doppelsumme (1 c) ist bislang für mehratomige Moleküle wie Glycerin wegen der Vielzahl der möglichen Spinverbindungsvektoren \mathbf{r}_{ik} nicht vollzogen worden. Statt dessen bevorzugt man in diesem Fall heuristisch statistische Modelle über die Fluktuationen des Spinsystems durch Ansätze über die Verteilungsfunktionen $g(\tau)$ ^{5, 6, 8, 10, 11} in Gl. (1 d). Beachtet man, daß ein Glycerinmolekül 8 verschiedene Protonen enthält und durch Assoziationen auch größere Komplexe bildet, so läßt sich eine derart große Zahl rotatorischer Bewegungen denken, daß der Übergang von der Doppelsumme (1 c) zum Integral (1 d) gerechtfertigt erscheint¹⁰.

3.2. Korrelationszeitverteilungen

$g(\tau)$ wird in der Literatur^{5, 6, 8, 10, 11, 18, 19} entweder an Hand mechanischer oder dielektrischer Analogiebetrachtungen eingeführt oder als mathematische Funktion formal angesetzt. In Tab. 1 sind die gebräuchlichsten Verteilungsfunktionen mit den daraus folgenden T_1 -Gleichungen zusammengestellt. Spalte 1 gibt den Namen der Verteilung, Spalte 2 die Definitionsgleichung an. In einigen Fällen sind die Verteilungen, wie in der Literatur üblich, aus Gründen mathematischer Bequemlichkeit anstatt für τ ($\cong g(\tau)$) in der logarithmischen Darstellung für $z = \ln(\tau/\tau_0)$ ($\cong F(z)$) angegeben. Spalte 2 enthält, soweit vorhanden, Literaturhinweise^{5, 20-25} zu den jeweiligen Verteilungsfunktionen. In Spalte 3 sind die mit den $g(\tau)$ bzw. $F(z)$ aus Spalte 2 gewonnenen Gleichungen für T_1 angegeben.

Zur numerischen Auswertung wurden diese Beziehungen in Algol 60 programmiert und mit der Rechanlage TR 4 des Recheninstituts der Universität Stuttgart ausgewertet*. Die berechneten Funktionen wurden direkt von der Maschine in Koordinaten eines $\lg T_1 - \lg \omega$ -Achsenkreuzes mit vorgegebenem Maßstab umgesetzt und zwecks Maschinenzeichnung auf Lochstreifen ausgedruckt (Graph-Prozedur). Der mit diesen Lochstreifen gesteuerte Zeichenautomat Z 64 (Zuse) lieferte Schaubilder der gesuchten Funktionen, die in Abb. 6 a bis h verkleinert reproduziert sind.

3.3. Diskussion der experimentellen und theoretischen Kurven

Eine sorgfältige Gegenüberstellung der Messungen von Abb. 2 bis 5 mit den Diagrammen 6 a bis 6 h durch Übereinanderlegen der auf Pergament gezeichneten experimentellen und theoretischen Kurven ergab, daß keine der angegebenen Verteilungsfunktionen das Relaxationsverhalten von Glycerin befriedigend beschreibt. Dieser Kurvenvergleich erfaßt sowohl die Frequenz- als auch die Temperaturabhän-

¹⁵ E. STEJSKAL u. J. TANNER, J. Chem. Phys. **42**, 288 [1965].

¹⁶ A. ODAJIMA, Suppl. Prog. Theor. Phys. **10**, 142 [1959].

¹⁷ S. FLÜGGE, Handbuch d. Physik, Bd. XVII, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 125 f.

¹⁸ S. FLÜGGE, Handbuch d. Physik, Bd. XVII, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 121 f.

¹⁹ P. DRAKE, R. PRIDHAM u. R. MEISTER, J. Chem. Phys. **48**, 2272 [1968].

²⁰ W. YAGER, Physics **7**, 434 [1936].

²¹ D. DAVIDSON u. R. COLE, J. Chem. Phys. **18**, 1417 [1950]; **19**, 1484 [1951].

²² K. COLE u. R. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].

²³ R. FUOSS u. J. KIRKWOOD, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 385 [1941].

²⁴ D. MCCALL, D. DOUGLASS u. E. ANDERSON, J. Chem. Phys. **30**, 1272 [1959].

²⁵ P. FANG, Physica **27**, 681 [1961].

* Über die Fang-Verteilung stellte uns freundlicherweise Herr KRÜGER, Euratom Ispra, umfangreiche Computer-Rechnungen zur Verfügung.

	1	2	3
Abb	Name der Verteilungen	Analytische Gestalt der Verteilungsfunktion	Analytische Gestalt der T_1 -Gleichung
			$\frac{1}{T_1} = C \left[\int_0^{\infty} \frac{G(\tau_R) \tau_R d\tau_R}{1 + (\omega \tau_R)^2} + 4 \int_0^{\infty} \frac{G(\tau_R) \tau_R d\tau_R}{1 + (2\omega \tau_R)^2} \right] C = \frac{2}{5} \left\langle \frac{1}{\tau_{ik}^2} \right\rangle \cdot \tau^4 \hbar^2 I(1+1)$
8	Einfache δ -Funktion	$G(\tau_R) = \delta(\tau_R - \tau_0)$ 4) 7)	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \left[\frac{1}{1 + (\omega \tau_0)^2} + \frac{4}{1 + 4(\omega \tau_0)^2} \right]$
6a	Cole - Davidson - Verteilung	$G\left(\frac{\tau_R}{\tau_0}\right) = \begin{cases} \frac{\sin \delta}{\pi} \left(\frac{\tau_R}{\tau_0 - \tau_R} \right)^\delta & \tau_R < \tau_0 \\ 0 & \tau_R = \tau_0 \\ \frac{\sin \delta}{\pi} \left(\frac{\tau_R}{\tau_R - \tau_0} \right)^\delta & \tau_R > \tau_0 \end{cases}$ 21) $0 < \delta \leq 1$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \left[\frac{\sin(\delta \arctan \omega \tau_0)}{\omega \tau_0 (1 + (\omega \tau_0)^2)^{\delta/2}} + 4 \frac{\sin(\delta \arctan 2\omega \tau_0)}{2\omega \tau_0 (1 + (2\omega \tau_0)^2)^{\delta/2}} \right]$
6b	Einfach - Gauß - Verteilung	$G\left(\frac{\tau_R}{\tau_0}\right) = \begin{cases} \frac{n}{2\sqrt{\pi}} e^{-n^2 \left(\frac{\tau_R}{\tau_0}\right)^2} & \tau_R \geq 0 \\ 0 & \tau_R < 0 \end{cases}$ $n > 0$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \frac{n}{2\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\tau_0} \frac{\exp(-n^2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2) d\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)}{1 + (\omega \tau_0)^2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2} + 4 \int_0^{\tau_0} \frac{\exp(-n^2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2) d\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)}{1 + (2\omega \tau_0)^2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2} \right]$
6c	Log - Gauß - Verteilung	$F(z) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 z^2}$ 20) $0 < \alpha$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{(z - \omega^2 z^2)} dz}{1 + (\omega \tau_0 e^z)^2} + 4 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{(z - 4\omega^2 z^2)} dz}{1 + (2\omega \tau_0 e^z)^2} \right]$
6d	Cole - Cole - Verteilung	$F(z) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \gamma \pi}{\operatorname{ch} \gamma z + \cos \gamma \pi}$ 22) $0 < \gamma \leq 1$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \frac{1}{2\omega \tau_0} \left[\frac{\cos[(1-\gamma)\frac{\pi}{2}]}{\operatorname{ch}(\gamma \ln \omega \tau_0) + \sin[(1-\gamma)\frac{\pi}{2}]} + 2 \frac{\cos[(1-\gamma)\frac{\pi}{2}]}{\operatorname{ch}(\gamma \ln 2\omega \tau_0) + \sin[(1-\gamma)\frac{\pi}{2}]} \right]$
6e	Fuoss - Kirkwood - Verteilung	$F(z) = \frac{\beta \cos(\frac{\beta \pi}{2}) \operatorname{ch}(\beta z)}{\pi \cos^2(\frac{\beta \pi}{2}) \operatorname{sh}^2(\beta z)}$ 23) $0 < \beta \leq 1$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \frac{\beta}{\omega \tau_0} \left[\frac{(\omega \tau_0)^\beta}{1 + (\omega \tau_0)^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega \tau_0)^\beta}{1 + (2\omega \tau_0)^{2\beta}} \right]$
6f	Rechteck - Verteilung	$F(z) = \begin{cases} \frac{1}{\ln b/a} & b \geq \tau_R \geq a \\ 0 & b < \tau_R; a > \tau_R \end{cases}$ $0 < \frac{b}{a}$ 24)	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \frac{1}{\omega \tau_0 \ln b/a} \left[\arctan(\omega b) - \arctan(\omega a) + \arctan(2\omega b) - \arctan(2\omega a) \right]$ $\tau_0 = \frac{a+b}{2}$
6g	Superposition zweier δ -Fkt.	$G(\tau_R) = \frac{1}{R+1} (R \delta(\tau_R - \tau_{10}) + \delta(\tau_R - \tau_{20}))$ $\tau_0 = S \tau_{20}$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_{20} \left[\frac{RS}{1 + (\omega \tau_{20} S)^2} + \frac{4RS}{1 + (2\omega \tau_{20} S)^2} + \frac{1}{1 + (\omega \tau_{20})^2} + \frac{4}{1 + (2\omega \tau_{20})^2} \right]$
6h	Fangsche Verteilung	$G\left(\frac{\tau_R}{\tau_0}\right) = \frac{\sin \frac{\gamma}{2} \pi}{\pi} \left(\frac{\tau_0}{\tau_R - \tau_0} \right)^{\frac{\gamma}{2}}$ 25) $\tau_R > \tau_0$ $\tau_R < \tau_0$ $0 < \frac{\gamma}{2} \leq 1$	$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \left[\frac{(\omega \tau_0)^{\frac{\gamma}{2}} \sin(\frac{\gamma}{2} \operatorname{arccot}(\omega \tau_0))}{(\omega \tau_0) (1 + \omega^2 \tau_0^2)^{\gamma/2}} + 4 \frac{(2\omega \tau_0)^{\frac{\gamma}{2}} \sin(\frac{\gamma}{2} \operatorname{arccot}(2\omega \tau_0))}{(2\omega \tau_0) (1 + 4\omega^2 \tau_0^2)^{\gamma/2}} \right]$

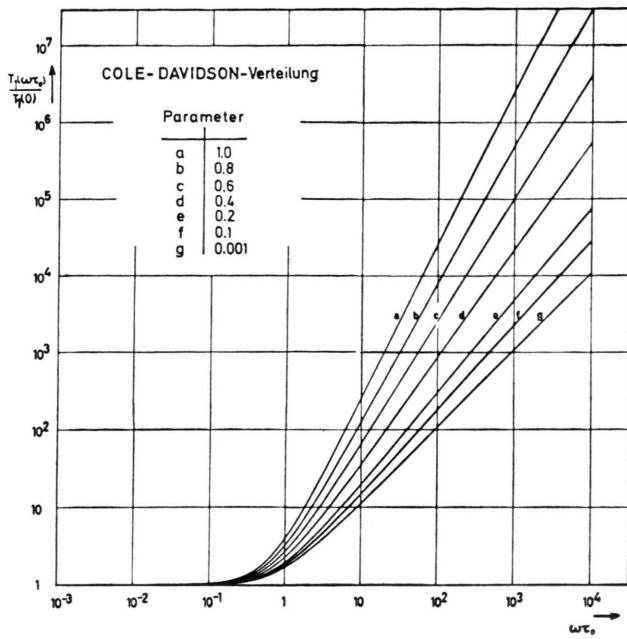


Abb. 6 a.

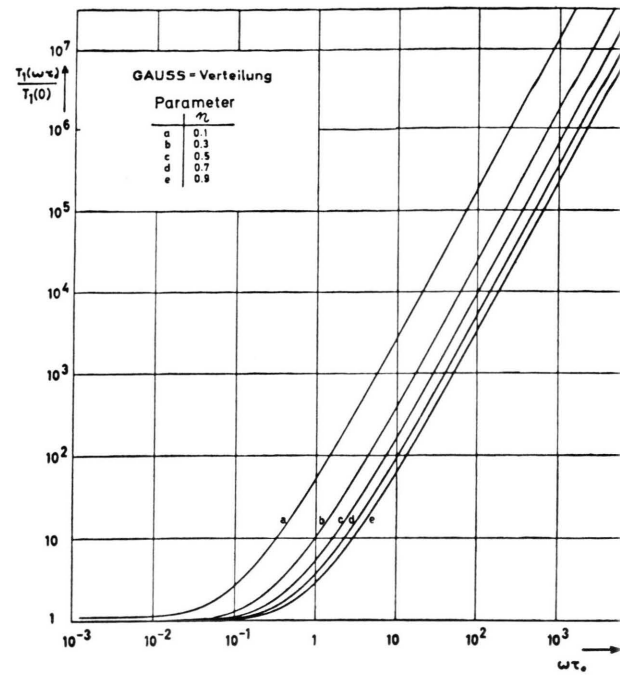


Abb. 6 b.

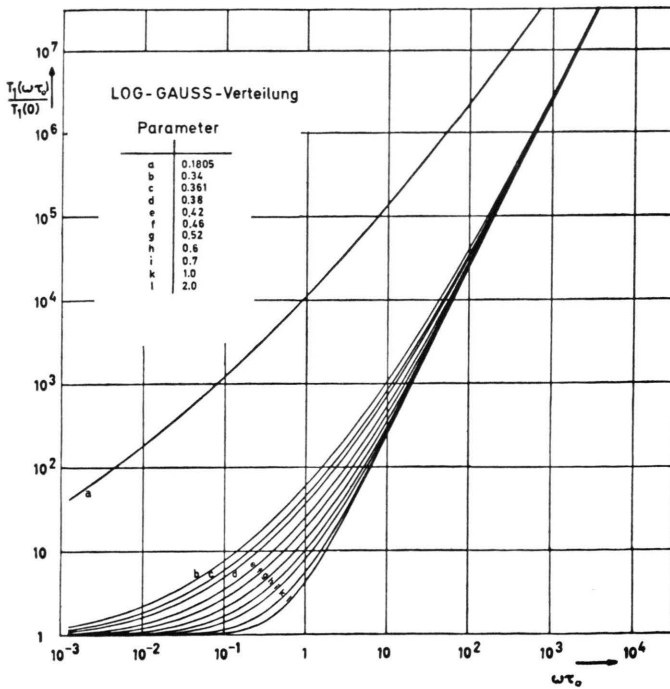


Abb. 6 c.

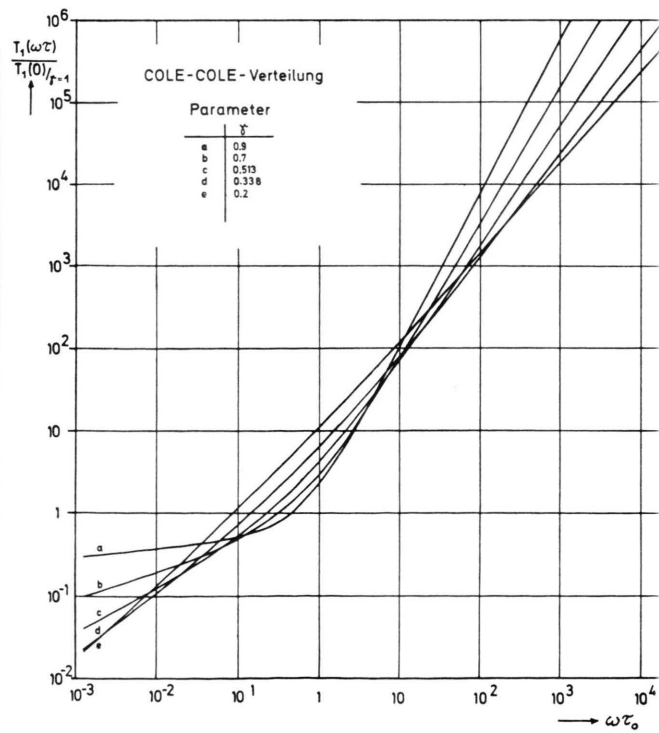


Abb. 6 d.

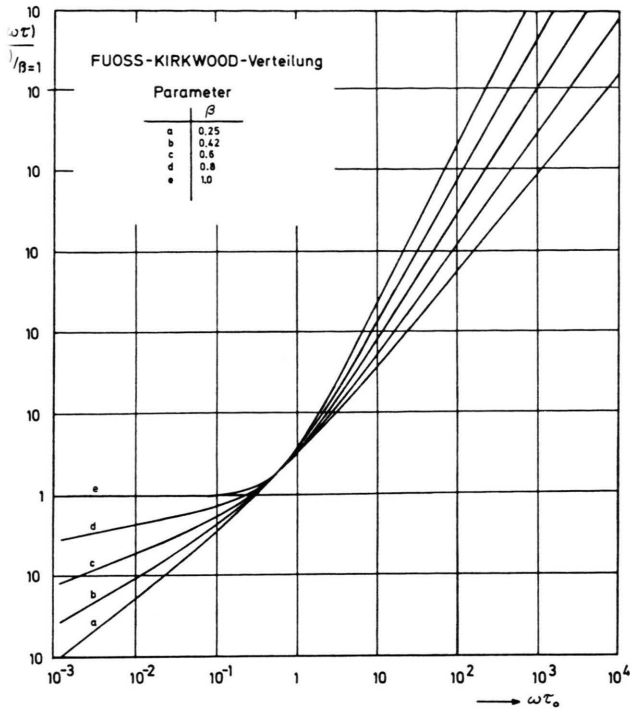


Abb. 6 e.

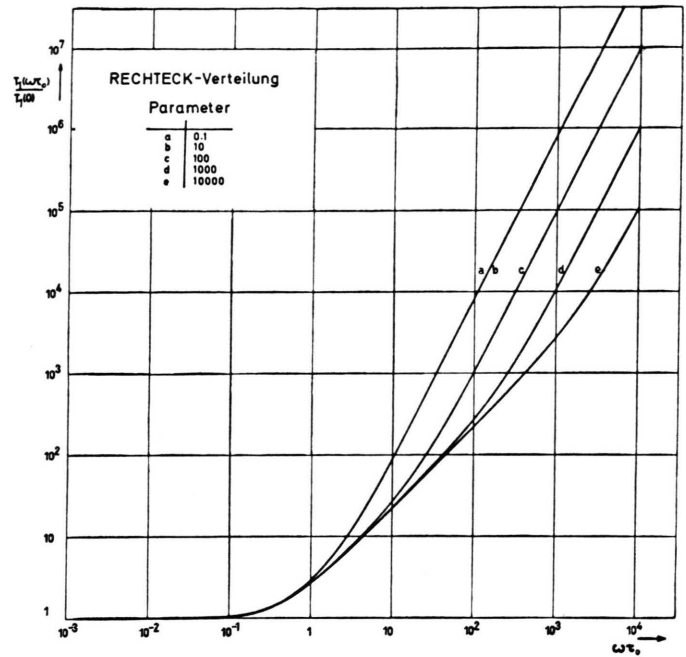


Abb. 6 f.

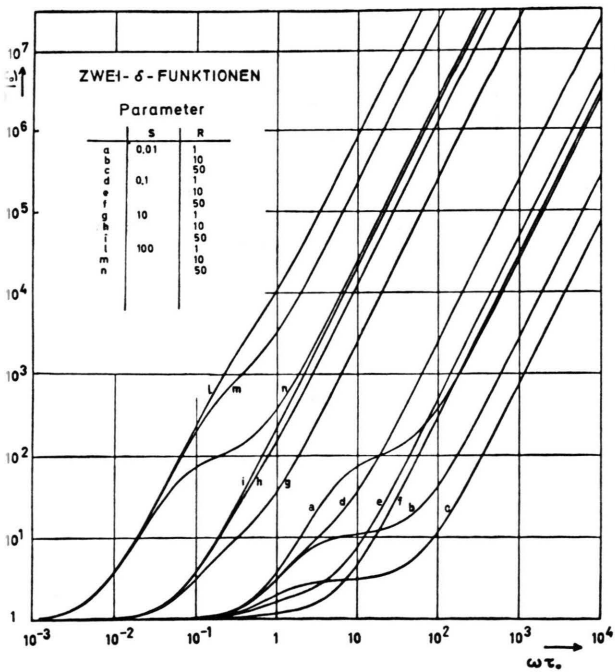


Abb. 6 g.

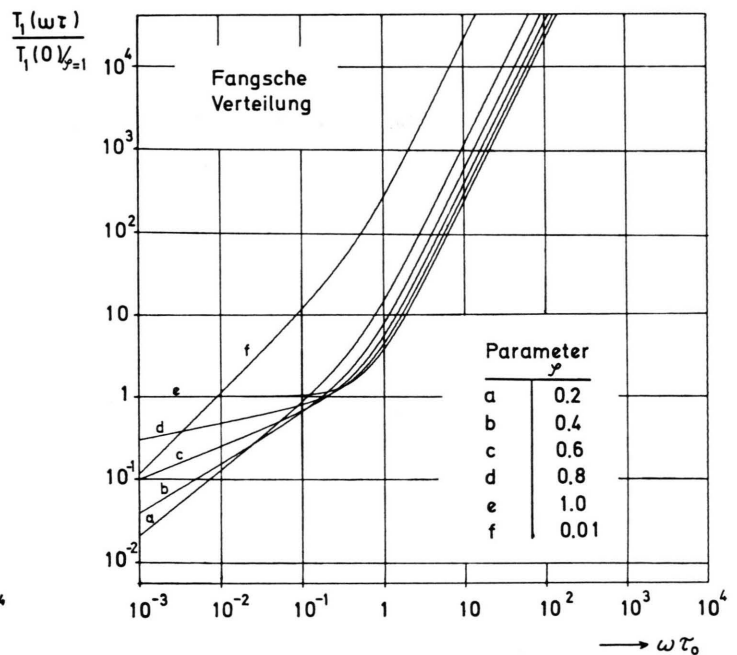


Abb. 6 h.

Abb. 6. Frequenzabhängigkeit von T_1 nach Gl. (1 a) und (1 d) für verschiedene Verteilungsfunktionen $g(\tau)$ und Parameter nach Tab. 1.

gigkeit der Relaxationszeiten, und zwar die Frequenzabhängigkeit ersichtlich direkt, die Temperaturabhängigkeit indirekt durch Beachtung der Kompatibilitätsbedingung

$$\frac{T_1(\omega \rightarrow 0)_{\vartheta_1}}{T_1(\omega \rightarrow 0)_{\vartheta_2}} = \frac{f(\tau_0 \vartheta_1, x \vartheta_1)}{f(\tau_0 \vartheta_2, x \vartheta_2)}. \quad (3)$$

Sie folgt aus den T_1 Gleichungen der Tab. 1 nach Division der T_1 -Ausdrücke für zwei Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 , wobei $\tau_0 \vartheta_i$ bzw. $x \vartheta_i$ die Mitten- und Breitenparameter der jeweiligen Verteilung und f die zugehörige Funktion aus Tab. 1 bezeichnen. Die Kompatibilitätsbedingung beschreibt das Verhältnis der Vertikal- zur Horizontalverschiebung der $T_1(\omega)$ -Kurven in Log-Darstellung bei Temperaturvariation.

Daß das erste Modell der Tab. 1 (einfache δ -Funktion) keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erbringt, war schon Bloembergen aufgefallen. Neu ist, daß auch die übrigen Verteilungsfunktionen, selbst bei beliebiger Wahl der Kurvenparameter, an der Beschreibung der Meßergebnisse scheitern. Zwar kann im Fall der Log-Gauß-Verteilungsfunktion der Breitenparameter α so gewählt werden, daß im untersuchten Frequenzintervall $450 \text{ kHz} < \nu < 120 \text{ MHz}$ jede einzelne Dispersionskurve der Abb. 3 und 4 in guter Näherung an eine der Kurven von Abb. 6c angepaßt werden kann. Zieht man jedoch die Kompatibilitätsbedingung

$$\frac{T_1(0)_{\vartheta_1}}{T_1(0)_{\vartheta_2}} = \frac{\exp\{1/4 \alpha \vartheta_2^2\} \tau_0 \vartheta_2}{\exp\{1/4 \alpha \vartheta_1^2\} \tau_0 \vartheta_1} \quad (3a)$$

hinzu, so versagt auch die Log-Gauß-Verteilung. Das veranschaulicht Abb. 7, in der $T_1(0)$ für variable ϑ_1 aufgetragen ist, deutlich: Die gestrichelte Linie stellt die Bedingung (3a) dar, die mit \circ markierten Punkte sind an Hand der angepaßten T_1 -, α - und τ_0 -Werte bestimmt worden. Das angepaßte $T_1(0)$ verläuft gegenüber der geforderten 45° -Geraden viel zu flach.

Diese Ergebnisse zeigen, daß einige in der Literatur aus der Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxation in Glycerin gezogene Folgerungen nicht richtig sind. Argumente von ROEDER¹¹ bzw. FAVRET und MEISTER⁶ über die Brauchbarkeit der Cole-Davidson- bzw. Log-Gauß-Verteilung zur Interpretation von $T_1(\vartheta)$ können durch die vorangehende kombinierte Analyse der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von T_1 ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist, daß ebenso wie die Temperaturabhängigkeit auch die Frequenzabhängigkeit für sich al-

lein, wie oben erläutert, zu Trugschlüssen führen kann.

3.4. Die Diffusionsverteilung

Nachdem die gebräuchlichsten Verteilungsfunktionen bei der Beschreibung der experimentellen Resultate versagten, führte die Suche nach einer brauchbaren Alternative auf die Funktion

$$g(\tau) = \frac{3}{2} \frac{[B_{3/2}(\sqrt{\tau_0/\tau})]^2}{\tau} \quad (4)$$

($B_{3/2}$ = Bessel-Funktion der Ordnung $3/2$, τ_0 = Parameter oder mittlere Korrelationszeit). Wir bezeichnen sie als Diffusionsverteilung, da das zugehörige Intensitätsspektrum

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \left\langle \frac{1}{r_{ik}^6} \right\rangle \int_0^\infty \frac{[B_{3/2}(\sqrt{\tau_0/\tau})]^2}{\tau} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (4a)$$

dem aus der Relaxationstheorie durch translatorische Diffusionsprozesse^{4, 26} bekannten Typ entspricht. Was jedoch dort als einfache Diffusionsschrittfolge mit der mittleren quadratischen Sprungweite $\langle d^2 \rangle = 2 D \tau_0$ und einem Diffusionskoeffizienten D gedeutet wird, bedeutet hier die Verteilung einer Vielzahl rotatorischer Fluktuationen mit Debye-Spektrum $\tau/1 + \omega^2 \tau^2$ als Intensitätsfunktion. Der Verlauf von $T_1(\omega \tau_0)$ nach Gl. (1) und (4a), nämlich

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\langle \frac{1}{r_{ik}^6} \right\rangle \cdot \tau_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} x^5}} \left[\left(\frac{1}{2} x - \frac{1}{2} \right) \right. \right. \\ + \left\{ \left(\frac{1}{2} x + 2 \sqrt{\frac{1}{2} x} + \frac{1}{2} \right) \cos 2 \sqrt{\frac{1}{2} x} \right. \\ + \left. \left. \left(\frac{1}{2} x - \frac{1}{2} \right) \sin 2 \sqrt{\frac{1}{2} x} \right\} e^{-2 \sqrt{\frac{1}{2} x}} \right] \right. \\ + \frac{4}{\sqrt{x^5}} \left[\left(x - \frac{1}{2} \right) + \left\{ \left(x + 2 \sqrt{x} + \frac{1}{2} \right) \cos 2 \sqrt{x} \right. \right. \\ + \left. \left. \left(x - \frac{1}{2} \right) \sin 2 \sqrt{x} \right\} e^{-2 \sqrt{x}} \right] \left. \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

mit $x = (\omega \tau_0)$,

ist in Abb. 8 dargestellt. Zum Vergleich ist der entsprechende Verlauf für die einfache δ -Verteilung nach Tab. 1 eingetragen. Der Vergleich mit den Meßkurven von Abb. 2 bis 5 liefert die Substanzparameter τ_0 (Parameter der Korrelationszeitverteilung) und $\langle 1/r_{ik}^6 \rangle^{-1/6} \equiv b$ (mittlerer Spinabstand) sowie in Verbindung mit Gl. (2) die zugehörige Aktivierungsenergie ΔE .

(a) Die Korrelationszeit τ_0 läßt sich auf zweierlei Weise bestimmen, einerseits aus den Dispersionskurven $T_1(\nu)$, andererseits aus der Temperaturabhängigkeit $T_1(\vartheta)$. Im ersten Fall wird die theoretische, an der Stelle $\omega \tau_0 = 1$ markierte Dispersionskurve $T_1(\omega \tau_0)$ auf den experimentellen Diagram-

²⁶ F. NOACK u. G. HELD, Z. Phys. **210**, 60 [1968].

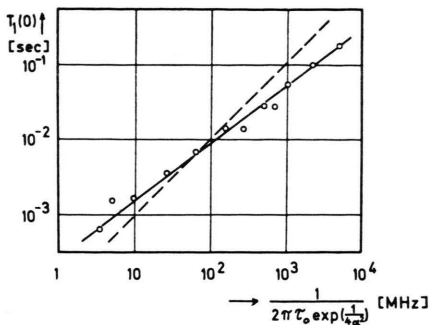


Abb. 7. Prüfung der Kompatibilitätsbedingung Gl. (3 a) für variables ϑ_1 . (---) Steigung nach Gl. (3 a); (—○—○—○) durch Anpassung von Abb. 3 an Diagramm (6 c) ermittelter Verlauf.

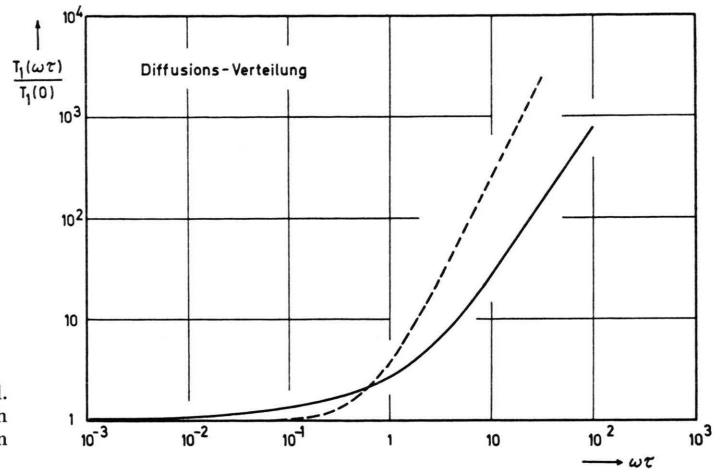


Abb. 8. Frequenzabhängigkeit von T_1 nach Gl. (5) und zum Vergleich für die einfache δ -Verteilung nach Tab. 1 (gestrichelt).

men verschoben, bis die Kurven bestmöglich zur Deckung kommen und auch die Kompatibilitätsbedingung Gl. (3) $T_1(0)_{\vartheta_1}/T_1(0)_{\vartheta_2} = \tau_{0\vartheta_2}/\tau_{0\vartheta_1}$ erfüllt ist. Der an der Markierung erscheinende Frequenzwert ν liefert mit $\tau_0 = 1/2\pi\nu$ die gesuchte Korrelationszeit. Auf diese Weise kann für jede Temperatur, bei der $T_1(\nu)$ experimentell vorliegt, die zugehörige Korrelationszeit abgelesen, d. h. die Funktion $\tau_0(\vartheta)$ punktweise aufgenommen werden. — Im zweiten Fall geht man davon aus, daß $T_1\{\tau_0(\vartheta)\}$ nach Gl. (5) an den Stellen $\tau_0 = 3,145/2\pi\nu$ Minima durchläuft. Mit der jeweiligen Meßfrequenz ν folgt daraus wieder die gesuchte Korrelationszeit, und zwar jeweils für die Temperatur, bei welcher das T_1 -Minimum beobachtet wird.

Abb. 9 zeigt, daß beide Verfahren nahezu gleiche Ergebnisse liefern. Die kleine noch verbleibende Differenz dürfte daran liegen, daß beim ersten Verfahren die experimentellen und theoretischen Kurven über ihren gesamten Verlauf verglichen werden und eine eventuell auftretende Abweichung durch Verschiebung der Kurven subjektiv auf den ganzen Funktionsverlauf verteilt wird. Beim zweiten Verfahren dagegen wird die exakte Übereinstimmung von Experiment und Theorie von vornherein vorausgesetzt und im einzelnen nicht mehr geprüft; verwertet wird pro Kurve nur ein einzelner Punkt, nämlich das Minimum. Wie gut die Anpassung von Theorie und Experiment gelingt, veranschaulicht Abb. 10 über einen $\omega\tau_0$ -Variationsbereich von mehr als 10^5 außerordentlich eindrucksvoll.

(b) Aus Abb. 9 entnimmt man den mit $T_1(\nu)$ bzw. $T_1(\vartheta)$ gewonnenen τ_0 -Geraden nach Gl. (2)

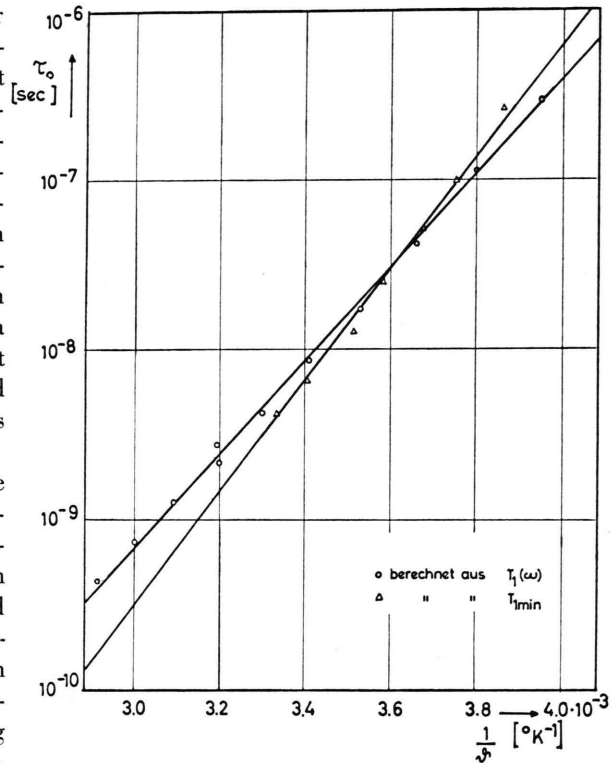


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_0 in Glycerin für die Diffusionsverteilung (4).

Aktivierungsenergien von $\Delta E = 12,6$ bzw. $\Delta E = 14,8$ kcal/Mol; beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze von $\approx 20\%$ überein. Diese „scheinbaren“ Aktivierungsenergien können jedoch nicht einem einfachen aktivierten Prozeß zugeordnet werden, da ja

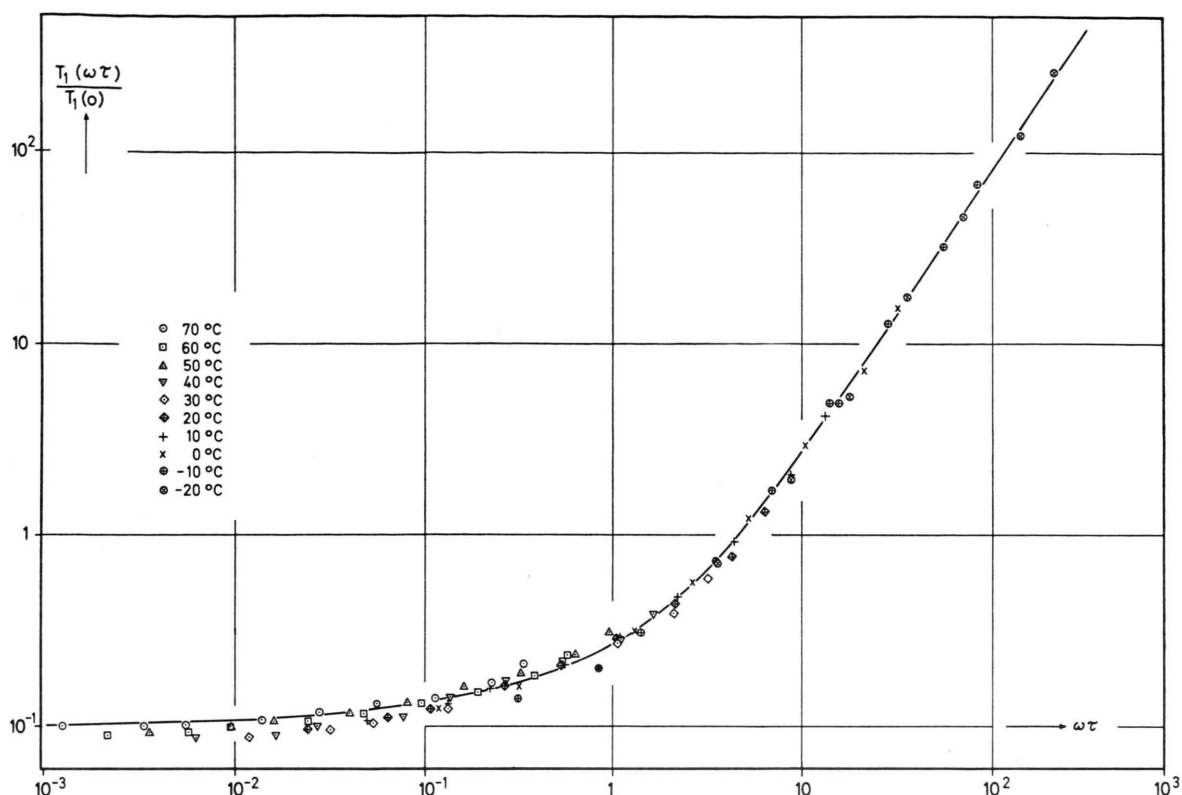


Abb. 10. $\omega \tau_0$ -Abhängigkeit von T_1 in Glycerin: \circ aus Abb. 2, 3 und 9 bestimmte experimentelle Werte; ——— theoretischer Verlauf nach Gl. (5).

auch die Korrelationszeiten τ_0 Mittelwerte über eine große Zahl möglicher Fluktuationen darstellen.

Die hier kernmagnetisch bestimmten Aktivierungsenergien liegen z. Tl. erheblich über den aus dielektrischen Messungen ermittelten Daten. DAVIDSON und COLE²¹ erhielten aus dielektrischen Messungen $\Delta E = 4,4$ kcal/Mol, LITOVITZ²⁷ gibt $\Delta E = 5,4$ kcal/Mol an. Bei CONNOR⁵ findet man $\Delta E = 3,6$ kcal/Mol.

Bemerkenswert ist, daß das beobachtete T_1 -Minimum für alle in Tab. 1 genannten Modelle auf $\Delta E = 14,8$ kcal/Mol führen würde, da für alle Relaxationsgleichungen eine Minimumbedingung der Form $\omega \tau_0 = C$ gilt. Die modellabhängige Konstante C ist wegen der Eigenschaften des Logarithmus für die Bestimmung von ΔE aus der Steigung der Geraden $\ln \tau_0 = \ln \tau_{0\infty} + \Delta E/R \vartheta$ unmaßgeblich. Im Gegensatz hierzu sind die aus $T_1(\nu)$ ableitbaren Aktivierungsenergien außerordentlich modellempfindlich. Beispielsweise führt die Analyse der Log-Gauß-Ver-

teilung (die jedoch wegen Unerfüllbarkeit der Kompatibilitätsbedingung verworfen werden muß), auf $\Delta E \approx 20$ kcal/Mol. Im großen Unterschied der mit den beiden Auswerteverfahren gewonnenen Ergebnisse offenbart sich erneut die Unzulänglichkeit der Log-Gauß-Verteilung.

(c) Als weiteren Substanzparameter kann man schließlich mit Gl. (5) den mittleren Spinabstand der relaxierenden Glycerinprotonen $b \equiv \langle 1/r_{ik}^6 \rangle^{-1/6}$ auswerten.

Für $\omega \rightarrow 0$ folgt zunächst

$$\frac{1}{T_1(0)} = \frac{4}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) (\tau_0/b^6), \quad (5a)$$

so daß sich mit den gemessenen $T_1(0)$ - und τ_0 -Daten die Spinabstände b angeben lassen. Sie sind in Tab. 2 für verschiedene Temperaturen zusammengestellt:

ϑ [°C]	70	60	50	40	30	20	10	0	-10
b [Å]	1,73	1,76	1,73	1,73	1,73	1,72	1,67	1,67	1,68
Δb [Å]	$\pm 0,035$								

Tab. 2.

²⁷ G. MCDUFFIE u. T. LITOVITZ, J. Chem. Phys. **37**, 1699 [1962].

Mit steigender Temperatur steigt b leicht an, was als Folge der abnehmenden Dichte plausibel erscheint.

Obschon sich die „Diffusionsverteilung“ (4) ersichtlich in vielen Punkten gut zur Beschreibung der Glycerin-Relaxation bewährt, bleibt ein Kriterium unbefriedigend erfüllt: Das T_1/T_2 -Verhältnis an der Stelle des T_1 -Minimums (Abb. 2 und 4). Der von der Theorie geforderte Wert ($T_1/T_{2/\min} = 2,9$) ist gegenüber den Meßwerten ($T_1/T_{2/\min} \approx 4$) um etwa 30% zu klein. Eine genauere Analyse dieser Diskrepanz erfordert weitere T_2 -Messungen, die z. Zt. vorbereitet werden.

3.5. Das Powles-Glarum'sche Defekt-Diffusionsmodell

Nachdem die in 3.4. beschriebene Diffusionsverteilung kein dielektrisches Analogon besitzt und dadurch die übliche Zuordnung dielektrischer und magnetischer Korrelationszeiten in Frage gestellt wird [$\tau_{\text{diel}} = 1/3 \tau_{\text{magn}}$ (s. Anm. ^{1, 3, 4})], erhebt sich das Problem einer molekularen Interpretation solcher Verteilungsfunktion ²⁸⁻³⁰. Von POWLES und HUNT ⁹ wurde 1966 ein Relaxationsmodell durch Diffusion von Leerstellen (Defects) vorgeschlagen, das in seinem Ansatz große Ähnlichkeit besitzt mit der auf

Gl. (4 a) führenden Vorstellung translatorischer Fluktuationen der Spinverbindungsvektoren ⁴. Die unterschiedliche Auswirkung der Diffusion von Defekten oder spintragenden Molekülen auf das Relaxationsverhalten von Glycerin führt allerdings zu einer von Gl. (5) verschiedenen T_1 -Formel, die sich dementsprechend nicht an unsere Experimente anpassen läßt. Zwar kann man, ähnlich wie bei der Log-Gauß-Verteilung, die Powles'sche Theorie an die einzelnen Dispersionskurven in Abb. 3 und 4 durch geeignete Wahl der Parameter (τ_D = Korrelationszeit des Defekts, τ_c = Korrelationszeit eines [nichtdefinierten] Restprozesses) anpassen; die Kompatibilitätsbedingung für Temperaturvariation (3) wird jedoch beim Powles'schen Modell nicht erfüllt.

Dagegen scheint eine neuere Theorie von CHABAN ³⁰ die Meßergebnisse gut zu beschreiben. Das soll in einer folgenden Arbeit diskutiert werden.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. O. KNESER für die Förderung dieser Arbeit sowie den Herren Dr. R. HAUSSER, Dr. G. KRÜGER und Dr. G. SIEGLE und Dipl.-Phys. G. HELD für nützliche Ratschläge. — Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit Sach- und Personalmitteln unterstützt, wofür wir zu Dank verpflichtet sind.

²⁸ J. ANDERSON u. R. ULLMANN, J. Chem. Phys. **47**, 2178 [1967].

²⁹ K. LIU u. R. ULLMANN, J. Chem. Phys. **48**, 1158 [1968].

³⁰ I. CHABAN, JETP **26**, 361 [1968].