

Kernmagnetische Relaxation und Selbstdiffusion in Benzol

W. DIETRICH, B. GROSS und R. KOSFELD

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 40—44 [1970]; eingegangen am 30. Oktober 1969)

Es wurden erneut die longitudinale Relaxationszeit T_1 und der Selbstdiffusionskoeffizient D_s des Benzols zwischen 0 °C und 100 °C gemessen. Besondere Sorgfalt galt hierbei der Temperierung der Probe. Nach der Relaxationstheorie von HUBBARD erfordert die Temperaturabhängigkeit des Spin-Rotations-Relaxationsprozesses ein starkes Anwachsen des Quotienten aus Selbstdiffusionskoeffizient und longitudinaler Relaxationszeit. Es wird jedoch mit steigender Temperatur eine Abnahme von D_s/T_1 entsprechend der Dichteänderung des Benzols beobachtet.

Hieraus folgt, daß der Spin-Rotations-Prozeß bei Benzol zwischen 0 °C und 100 °C keinen wesentlichen Einfluß auf die longitudinale Relaxation besitzt. Dadurch lassen sich die inter- und intramolekularen Anteile des Relaxationsprozesses allein aus temperaturabhängigen Messungen von T_1 , D_s und ρ in einfacher Weise bestimmen.

In zahlreichen Flüssigkeiten, die Kerne mit dem Spin $I = 1/2$ enthalten, wird das beobachtete Relaxationsverhalten durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den kernmagnetischen Momenten bestimmt. In der Nähe der kritischen Temperatur kommt dann die Spin-Rotationswechselwirkung zwischen den kernmagnetischen Momenten und dem magnetischen Feld, das am Ort der Kerne durch die Molekülrotation erzeugt wird, als weiterer Wechselwirkungsmechanismus zum Tragen.

Die Wechselwirkungsmechanismen lassen sich durch relativ einfache physikalische Modelle beschreiben und zu molekular-kinetischen Prozessen in Beziehung setzen. Die molekular-kinetischen Prozesse werden durch Korrelationszeiten charakterisiert, die in Beziehung zur translatorischen Diffusion des Moleküls in der Flüssigkeit gebracht werden können.

Um zu prüfen, inwieweit die theoretischen Beziehungen mit dem beobachteten physikalischen Verhalten übereinstimmen, wurden am Beispiel des Benzols, das bereits mehrfach untersucht worden ist^{1–10}, erneut die longitudinale Relaxationszeit T_1 und der Selbstdiffusionskoeffizient D_s im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 90 °C gemessen.

Eine mehrfach angewendete Methode zur Ermittlung des intramolekularen Anteils beim longitudina-

len Relaxationsprozeß ist die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 der Protonen in binären Systemen der Substanz mit ihrem deuterierten Äquivalent. Durch Verminderung der Protonendichte mit abnehmender Konzentration wird der intermolekulare Anteil beim longitudinalen Relaxationsprozeß herabgesetzt. Der intramolekulare Anteil wird dann durch Extrapolation gegen die Konzentration Null für die protonenhaltige Substanz ermittelt. Diese Methode liefert recht unterschiedliche Ergebnisse^{2, 8–10}. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß allein aus der Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Relaxationsverhaltens und der Selbstdiffusion eine Bestimmung des intra- und intermolekularen Anteils im Relaxationsprozeß möglich ist.

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgt unter Bezug auf die Relaxationstheorie von HUBBARD¹¹, die auf dem Diffusionsmodell für die translatorische und rotatorische Molekularbewegung basiert.

1. Experimentelles

1.1. Apparatur

Zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 wurde ein digitales Impulsspektrometer (Fa. Bruker-Physik A.G., Karlsruhe-Forchheim) benutzt, das wahl-

Sonderdruckanforderungen an Dozent Dr. R. KOSFELD, Institut für Physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

¹ J. S. BLICHARSKI, Acta Phys. Polon. **22**, 521 [1962].

² J. G. POWLES u. R. FIGGINS, Molec. Phys. **10**, 155 [1966].

³ K. H. WEISS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1424 [1964].

⁴ L. OEHLMANN, Dissertation, Aachen 1966.

⁵ G. CHIAROTTI, G. CHRISTIANI u. L. GUILLOTTO, Nuovo Cim. **1**, 863 [1955].

⁶ J. SOLOMON, J. Phys. Radium **20**, 768 [1959].

⁷ J. G. POWLES u. D. CUTLER, Nature **184**, 1123 [1959].

⁸ M. EISNER u. R. W. MITCHELL, Bull. Am. Phys. Soc. **6**, 363 [1961].

⁹ G. BONERA u. A. RIGAMONTI, J. Chem. Phys. **42**, 171 [1965].

¹⁰ M. D. ZEIDLER, Ber. Bunsenges. **69**, 659 [1965].

¹¹ J. S. HUBBARD, Phys. Rev. **131**, 275, 1125 [1963].



weise bei 15 MHz und 60 MHz arbeitet. Von einem Mutterquarz ausgehend wird einerseits die Meßfrequenz und andererseits die Zeitbasis für den Impulsgenerator abgeleitet. Die von der Probe induzierten Signale werden auf einem Speicheroszillographen aufgezeichnet oder auch über einen Analog-Digitalwandler auf Lochstreifen gestanzt.

Zur Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten wurde die Methode der gepulsten Feldgradienten verwendet¹². Die Dauer der Gradientenimpulse betrug ca. 10^{-3} s und ihre Amplitude bis 200 G/cm.

1.2. Probenherstellung

Die Probenherstellung erfolgte in gleicher Weise wie sie bereits an anderer Stelle beschrieben wurde¹³. Als Substanz wurde Benzol, wie es im Handel in der Qualität Uvasol (Fa. Merck, Darmstadt) zu erhalten ist, verwendet.

Vor der Vakuumdestillation wurde die Substanz nochmals eingehend mit Phosphorpentoxid getrocknet und durch mehrfaches Sieden und Erstarren unter Argonatmosphäre sorgfältig vom Sauerstoff befreit, danach im Vakuum über eine Vorlage unter Entfernung des Argons in das Probenrohr destilliert.

1.3. Meßergebnisse

In der Abb. 1 ist einmal die longitudinale Relaxationszeit T_1 und zum anderen die Größe $\eta T_1/T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Meßfrequenz 60 MHz wiedergegeben. Die Abb. 2 zeigt das Temperaturverhalten des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s und die Abhängigkeit der Größe $\eta D_s/T_1$ von der Temperatur ϑ .

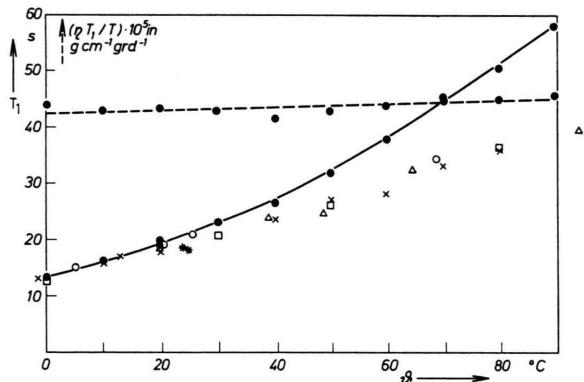


Abb. 1. Longitudinales Relaxationsverhalten von Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur.

● eigene Meßergebnisse; —●— $(\eta T_1/T) \cdot 10^5$;
Literaturwerte nach 1 2 3 4 5, 6, 7
Bezeichnung \times \circ \triangle \square *

¹² B. GROSS u. R. KOSFELD, Meßtechnik **7/8**, 171 [1969].

¹³ W. DIETRICH u. R. KOSFELD, Z. Naturforsch. **24a**, 1209 [1969].

¹⁴ K. GRAUPNER u. E. R. S. WINTER, J. Chem. Soc. **1952**, 1145.

¹⁵ H. HIRAKA, J. OSUGI u. W. JONO, Rev. Phys. Chem. Japan **28**, 52 [1958].

Die Ergebnisse anderer Autoren sind, soweit bekannt¹⁴⁻¹⁹, eingetragen.

Aus der Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit der Größe D_s/T_1 im Temperaturbereich von 0 °C bis 90 °C dargestellt. Bemerkenswert ist hier der deutliche Abfall von D_s/T_1 mit steigender Temperatur, der auf der Abnahme der Dichte mit zunehmender Temperatur beruht.

Aus der Abb. 4 kann neben der rotatorischen Korrelationszeit τ_r noch der Selbstdiffusionskoeffizient D_s für das Temperaturintervall von 0 °C bis 100 °C entnommen werden. In Tab. 1 sind die Meßergebnisse und die abgeleiteten Größen zusammengefaßt.

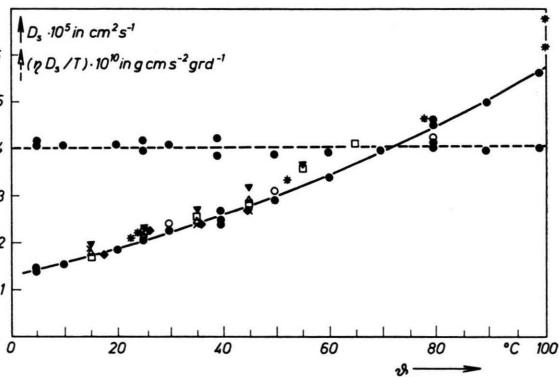


Abb. 2. Selbstdiffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur.

● eigene Meßergebnisse; —●— $(\eta D_s/T) \cdot 10^{10}$;
Literaturwerte nach 14 15 16 4 17 18 19
Bezeichnung \times \triangle \square \circ * ∇ \blacklozenge

2. Diskussion der Meßergebnisse

Es wird vorausgesetzt, daß die molekularen Eigenschaften, die bei einer Störung des Systems den makroskopisch beobachtbaren zeitlichen Verlauf der Magnetisierung ins Gleichgewicht bewirken, von gleicher Art sind wie diejenigen, die das System im Gleichgewicht beherrschen, nämlich statistische, zeitabhängige zwischenmolekulare Wechselwirkung. Nur bei Gültigkeit dieser Voraussetzungen ist es möglich, die molekulare Dynamik eines fluiden Mediums im Gleichgewicht zu beschreiben. Diese Bedingungen sollen als erfüllt angesehen werden.

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit bisher in der Literatur bekannt gewordenen Meßergebnissen^{1-10, 14-19}, so stellt man fest, daß

¹⁶ R. E. RATHBUN u. A. L. BABB, J. Phys. Chem. **65**, 1072 [1961].

¹⁷ R. HAUSER, G. MAIER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **21a**, 1410 [1966].

¹⁸ D. C. DOUGLASS, D. W. McCALL u. D. R. FALCONE, J. Phys. Chem. **71**, 2754 [1967].

¹⁹ P. A. JOHNSON, Chem. Rev. **56**, 387 [1956].

die von uns erhaltenen longitudinalen Relaxationszeiten T_1 für Temperaturen oberhalb 20°C deutlich länger und die Selbstdiffusionskoeffizienten D_s merklich kleiner sind.

Die longitudinale Relaxationsrate $1/T_1$ kann als Summe der Relaxationsraten für den intramolekularen Prozeß, $(1/T_1)_d$, den intermolekularen Prozeß, $(1/T_1)_i$, und den Spin-Rotationsprozeß $(1/T_1)_{SR}$ in der Form

$$1/T_1 = (1/T_1)_d + (1/T_1)_i + (1/T_1)_{SR} \quad (1)$$

angeschrieben werden (es ist ein Spinsystem mit dem Spin $I = 1/2$ vorausgesetzt).

Für den Fall, daß die Linienbreite $\Delta\omega$ verschwindend klein gegen die Resonanzfrequenz ω_0 ist, $\Delta\omega \ll \omega_0$, gibt HUBBARD¹¹ für die Relaxationsrate des intermolekularen Prozesses die Beziehung an:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_i = \frac{N_P \pi \gamma^4 \hbar^2}{5 a D_s} \left[1 + 0,233 \left(\frac{b}{a}\right)^2 + 0,15 \left(\frac{b}{a}\right)^4 \dots \right]. \quad (2)$$

Hierin bedeutet b den Abstand jedes Protons vom Zentrum des Moleküls, a den Molekülradius, D_s den translatorischen Selbstdiffusionskoeffizienten, \hbar das durch 2π dividierte Plancksche Wirkungsquantum, γ das magnetogyrische Verhältnis des Protons und N_P die Protonendichte. Für letztere gilt:

$$N_P = L(z/M) \varrho, \quad (3)$$

wobei ϱ die Dichte der Flüssigkeit, M ihr Molekulargewicht, z die Zahl der Protonen pro Molekül (hier $z = 6$) und L die Avogadro-Konstante ist.

Unter derselben Voraussetzung $\Delta\omega \ll \omega_0$ gibt HUBBARD¹¹ für die Relaxationsrate des intramolekularen Prozesses den Ausdruck an:

$$(1/T_1)_d = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 \tau_r \sum_i r_{ij}^{-6}. \quad (4)$$

Das Symbol \sum_i bedeutet hierbei, daß die Summation von einem Spin i zu allen anderen Spins j im gleichen Molekül zu erstrecken ist. τ_r ist die Korrelationszeit dieses Wechselwirkungsprozesses.

Hierbei soll gelten¹¹:

$$\tau_r = 2 a^2 / (9 D_s). \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Stokes-Einsteinische Gleichung den Diffusionsprozeß richtig beschreibt:

$$D_s = k T / (6 \pi a \eta), \quad (6)$$

erhält man für die Korrelationszeit:

$$\tau_r = 4 a^3 \pi \eta / (3 k T). \quad (7)$$

Das ist aber die rotatorische Korrelationszeit τ_r , deren Zusammenhang mit der Debyeschen Korrelationszeit τ_D gegeben ist durch $\tau_D = 3 \tau_r$.

Sie muß nach WIRTZ, GIERER und SPERNOL²⁰ ebenso wie die Beziehung (6) mit den entsprechenden Mikroreibungsfaktoren f_t , f_r korrigiert werden.

Man kann Gl. (5) in folgender Weise korrigieren:

$$\tau_r = [2 a^2 / (9 D_s)] \cdot f_r / f_t. \quad (8)$$

Damit ergibt sich für die intramolekulare Wechselwirkung nach Gl. (4) :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{3} \frac{a^2 f_r}{f_t} \sum_i r_{ij}^{-6} \frac{1}{D_s}. \quad (4a)$$

Für die Spin-Rotationswechselwirkung wird von HUBBARD¹¹ der Ausdruck angegeben:

$$(1/T_1)_{SR} = (2 \Theta k T \tau_1 / 3 \hbar^2) (2 C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2). \quad (9)$$

Hierin bedeuten C_{\perp} und C_{\parallel} die Komponenten des diagonalisierten Spin-Rotationswechselwirkungstensors, k die Boltzmann-Konstante, Θ das Hauptträgheitsmoment des Moleküls und τ_1 die Korrelationszeit dieses Prozesses.

Diese wird folgendermaßen mit der Selbstdiffusion in Beziehung gesetzt:

$$\tau_1 = 3 \Theta D_s / (4 a^2 k T). \quad (10)$$

Zusammen aus den Gln. (1), (2), (3), (4a), (9) und (10) erhält man:

$$D_s / T_1 = C_{SR} \cdot D_s^2 + C_d + C_i \cdot \varrho \quad (11)$$

mit den Konstanten:

$$C_{SR} = \Theta^2 (2 C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) / (2 a^2 \hbar^2), \quad (11a)$$

$$C_d = \frac{1}{3} \gamma^4 \hbar^2 \cdot (a^2 f_r) / f_t, \quad (11b)$$

$$C_i = \frac{L \pi^2 \hbar^2}{5} \cdot \frac{z [1 + 0,233 (b/a)^2 + 0,15 (b/a)^4 \dots]}{a M}. \quad (11c)$$

Bemerkenswert ist nach Gl. (11), daß alle drei Wechselwirkungen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit besitzen. Tritt in einer Flüssigkeit nur die inter- und intramolekulare Wechselwirkung auf, so wird der Ausdruck D_s / T_1 mit steigender Temperatur (wegen ϱ) leicht abfallen. Das ist, wie der Abb. 3 zu entnehmen ist, bei Benzol der Fall. Tritt dagegen noch zusätzlich Spin-Rotationswechselwirkung in Erscheinung, so sollte sich diese wegen der Temperaturabhängigkeit von D_s mit steigender Tem-

²⁰ A. SPERNOL u. K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8a**, 522 [1953].
— A. GIERER u. K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8a**, 532 [1953].

peratur durch ein Anwachsen des Ausdrucks D_s/T_1 mit stetig größer werdender Steigung bemerkbar machen. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß bei Nichterreichen des thermischen Gleichgewichts in der Flüssigkeit, durch Konvektion verursacht, zu niedrige T_1 gemessen werden und somit das Vorhandensein von Spin-Rotationswechselwirkung vorgetäuscht werden kann.

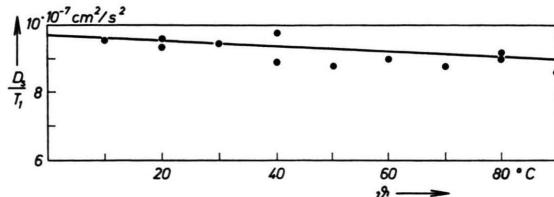


Abb. 3. Abhängigkeit der Größe D_s/T_1 von der Temperatur. [Siehe hierzu Gl. (11).]

Da, wie die Messung zeigt, keine Spin-Rotationswechselwirkung vorliegt, können die Konstanten C_i und C_d aus den experimentellen Daten ermittelt werden. Es folgt:

$$C_i = \frac{(D_s/T_1)_{0^\circ\text{C}} - (D_s/T_1)_{90^\circ\text{C}}}{\varrho_{0^\circ\text{C}} - \varrho_{90^\circ\text{C}}} \quad (12)$$

und $C_d = (D_s/T_1)_{0^\circ\text{C}} - C_i \cdot \varrho_{0^\circ\text{C}} \quad (13)$

Man erhält:

$$C_i = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^5 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

und $C_d = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$.

Mit dem experimentell ermittelten Wert für C_i und Gl. (11c) erhält man für den Molekülradius

$$a = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Bei der Rechnung wurden für die eingehenden Größen folgende Werte benutzt²¹:

$$\begin{aligned} \gamma^4 &= 51,226 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2}, \\ \hbar^2 &= 1,11176 \cdot 10^{-54} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-2}, \\ L &= 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ M &= 78,115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ k &= 1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad 22; \end{aligned}$$

b wird nach Daten von THOMPSON²³ zu $b = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ berechnet.

In der Abb. 2 ist neben dem Diffusionskoeffizienten D_s noch die Größe $\eta D_s/T$ aufgetragen. Dieser Wert sollte, wenn man Gl. (6) umformt und mit

dem translatorischen Mikroreibungsfaktor f_t korrigiert, temperaturunabhängig sein:

$$D_s/T = k/(6 \pi a f_t). \quad (6a)$$

Aus Abb. 2 folgt für die Größe:

$$D_s/T = 4,02 \cdot 10^{-10} \text{ g cm s}^{-2} \text{ K}^{-1}.$$

Mit diesem Wert und dem bereits ermittelten Molekülradius bestimmt man den translatorischen Mikroreibungsfaktor aus Gl. (6a) zu $f_t = 0,67$.

Mit dem experimentell erhaltenen Wert für die Größe C_d und den ermittelten Größen f_t und a folgt dann aus Gl. (11b) für f_r der Wert 0,13.

Für $c = f_t/f_r$ ergibt sich aus den Messungen an Benzol ein temperaturunabhängiger Wert von $c = 5,2$

Die Messungen von RUGHEIMER und HUBBARD²⁴ an flüssigem Methan sprechen ebenfalls für die Existenz von Mikroreibungsfaktoren; denn der in dieser Arbeit benötigte Anpassungsparameter c entspricht dem Quotienten f_r/f_t in Gl. (8)

$$c = f_t/f_r.$$

RUGHEIMER und HUBBARD erhalten für c zwar temperaturabhängige aber dennoch Werte von der gleichen Größenordnung.

Nimmt man für die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten eine Arrhenius-Gleichung an:

$$\ln D_s = -(E_A/R T) + \ln D_{s\infty}, \quad (14)$$

so sollte sich bei temperaturunabhängiger Aktivierungsenergie E_A bei Auftragung von $\ln D_s$ gegen T^{-1} eine Gerade ergeben. Der Abb. 4 ist zu ent-

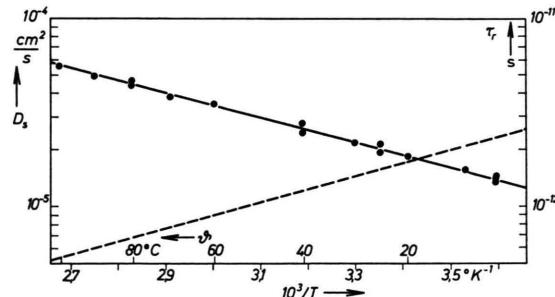


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s und der rotatorischen Korrelationszeit τ_r .

²¹ H. CAPTULLER, Z. Instrumentenk. **69**, 7, 191 [1961].
²² KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. 3, Teubner-Verlag, Stuttgart 1968.

²³ H. W. THOMPSON, Advan. Spectroscopy **1**, 591, New York 1959.
²⁴ J. H. RUGHEIMER u. P. S. HUBBARD, J. Chem. Phys. **39**, 552 [1963].

ϑ °C	T_1 s	$D_s \cdot 10^5$ cm ² s ⁻¹	$\eta \cdot 10^2$ g cm ⁻¹ s ⁻¹	$(\eta T_1/T) \cdot 10^5$ g cm ⁻¹ K ⁻¹	$(\eta D_s/T) \cdot 10^{10}$ g cm s ⁻² K ⁻¹	$(D_s/T_1 \cdot 10^7)$ cm s ⁻²
0	12,5	1,21	0,9055	4,15		9,68
5		1,36	0,8272		4,05	
10	16	1,53	0,7582	4,28	4,1	9,56
20	19,9	1,86	0,6473	4,28	4,1	9,34
				4,4		
25		1,97	0,6021		3,98	
30	23,2	2,2	0,5592	4,28	4,06	9,48
40	27,7	2,46	0,4888	4,32	3,84	9,75
50	32,9	2,89	0,4325	4,4	3,87	8,78
60	37,8	3,39	0,3855	4,37	3,92	8,97
70	44,5	3,9	0,3463	4,49	3,94	8,76
80	50,3	4,6	0,3141	4,47	4,09	9,15
90	57,9	4,96	0,2865	4,57	3,91	9,57
100		5,66	0,2616		3,97	

Tab. 1. Meßwerte und abgeleitete Größen für die Auswertung.

nehmen, daß im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C keine wesentliche Abweichung von der Form einer Geraden auftritt. Für die Aktivierungsenergie ergibt sich:

$$E_A = 12,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{bzw.} \\ = 3,1 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit anderen in der Literatur bekannt gewordenen Werten für Benzol^{7, 15, 16, 18}.

Für den vorexponentiellen Faktor erhält man

$$D_{s\infty} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Unter Bezugnahme auf Gl. (8) folgt für die rotatorische Korrelationszeit τ_r die Beziehung:

$$\tau_r = 8,9 \cdot 10^{-15} \exp(3,1 \cdot 10^3 / R T). \quad (8a)$$

Der Logarithmus der Korrelationszeit τ_r ist in Abb. 4 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur (T^{-1}) angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die großzügige Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.