

Kernresonanzuntersuchung der Molekülrotation in festem Benzol: T_1 -Spektroskopie

J. Wendt

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart
und

F. Noack

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1660–1670 [1974]; received September 14, 1974)

*Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Molecular Rotation in Solid Benzene:
 T_1 -spectroscopy*

We have extended Haeberlen's and Maier's NMR investigation of the molecular rotation in solid polycrystalline benzene (C_6H_6), performed in 1967 in the Larmor frequency range from 88 MHz to 22 MHz, to lower frequencies down to 4.4 MHz. In some cases monocrystalline samples were also studied. The extensive data show that the presently accepted model of purely uncorrelated rotations of the benzene molecules around their sixfold axis has to be rejected. Instead, two results found, namely

- a slight increase of the rotational activation energy when approaching the melting point of benzene and
 - the width of the T_1 relaxation minima as a function of the reciprocal temperature
- suggest an additional relevance of correlated molecular motions, like e.g. the 'gear-wheel mechanism' first proposed by Cox. By appropriate modifications of Haeberlen's theory, i.e. by assuming a rate equation with temperature dependent activation energy and by emphasizing the effect of simultaneous rotations of neighbouring rings compared with the purely statistical, uncorrelated case, we succeeded to describe the considered T_1 measurements quantitatively.

1. Problemstellung

Benzol wurde in festem wie auch in flüssigem Zustand mit Methoden der magnetischen Kernresonanz bei zum Teil unterschiedlicher Zielsetzung schon häufig untersucht^{1–51}. Das fundamentale chemische Interesse an dieser Substanz, die hohe Symmetrie des Benzolrings, seine bequeme Deuterierbarkeit und nicht zuletzt der Zugang zu dynamischen Eigenschaften, die sich mechanischen, kalorimetrischen und optischen Experimenten, der Röntgen- und Neutronenspektroskopie wie auch Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen bisher verschlossen oder allenfalls indirekt darlegten, boten der Kernspinresonanz seit der historischen Arbeit Turners im Jahre 1949¹ immer wieder einen besonderen Anreiz, die Leistungsgrenzen neuer Verfahren oder Theorien zu erproben. Beispielsweise sind hier hervorzuheben die Analyse einer Protonenresonanz-Linienschmälerung im Festkörper durch Andrew und Eades², die Demonstration einer Tieffeldtechnik durch Haupt und Müller-Warmuth¹⁰, die Nutz-

barmachung flüssig-kristalliner Lösungsmittel zur Strukturbestimmung durch Saupe¹⁴ und die Diskussion einer Spin-Rotations-Wechselwirkung durch Powles und Mitarbeiter²³; ferner die Entwicklung auflösungssteigernder Nachweisverfahren^{18, 19, 38, 46}, die Erprobung der Fourier-Spektroskopie^{33, 36, 39, 47} und vieles mehr, was hier und da bereits in die Standardlehrbücher eingegangen ist.

Besonders erfolgreich erwiesen sich die Kernresonanzmethoden beim Studium der Bewegungsmechanismen in festem Benzol, da sie sich hier auf viele gesicherte Vorstellungen über die *Gitterstruktur* stützen konnten. Denn die Kristallklasse ebenso wie die atomaren Abstände und Winkel der einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung C_6H_6 sind durch Röntgen-^{52, 53} und Neutronenstreuung⁵⁴ über weite Temperatur- und Druckbereiche seit langem gut bekannt. Danach kristallisiert C_6H_6 unter Normaldruck orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ (D_{2h}^{15}) mit 4 Molekülen pro Einheitszelle (Benzol I), während im Kilobargebiet zwei meist unbeachtete Hochdruckmodifikationen (Benzol II bzw. III) existieren, deren erste der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5) mit einer aus 2 Molekülen gebauten Elementarzelle zugeordnet

Sonderdruckerfordernungen an Doz. Dr. F. Noack, Phys. Inst. der Universität, D-7000 Stuttgart, Pfaffenwaldring 57.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werden konnte. Interessanterweise findet sich die monokline Kristallsymmetrie in den verwandten Substanzen C_6F_6 und C_6Cl_6 bereits unter Normalbedingungen⁵⁵.

Ein Hauptmotiv für viele der Bemühungen seitens der Spinresonanz ist darin zu sehen, daß mit wachsender Information über die Benzolstruktur Ungereimtheiten und selbst Widersprüche zwischen den röntgenographischen^{52, 53}, neutronenspektroskopischen^{54, 56} oder optischen⁵⁷ Befunden zur *Gitterdynamik* und den theoretischen Erwartungen^{52, 58} nicht ausgeblieben waren. Als unbestritten gilt inzwischen zwar, daß die Benzolringe im Kristallgitter um sämtliche Symmetrieachsen thermische Schwingungen ausführen^{52–58}, zudem um die sechszählige Achse mit deutlich kleinerer Frequenz rotieren^{2, 5, 11, 16, 21, 25–28, 33, 34, 36, 40, 41, 44, 45, 51} und schließlich in Schmelzpunktnähe nicht unerheblich zu diffundieren beginnen^{59–62}. Doch konnte bislang weder der anhand des Strukturmodells berechnete Satz raman- bzw. infrarotaktiver Schwingungen befriedigend aufgelöst werden, noch erbrachten die optischen und röntgenographischen Methoden gleichlautende Aussagen über die dominierende Molekülozillation. Während ferner Raman- und Neutronenstreuexperimente auf eine Änderung der relevanten Gitterpotentiale mit steigender Temperatur hinweisen und dadurch bei Annäherung an den Schmelzpunkt den Einsatz kooperativer Bewegungen wie das verzahnte Umlaufen benachbarter Ringe nahelegen, wird ein derartiger Prozeß von der Kernspinresonanz trotz mehrfach vermuteter Andeutungen^{2, 5, 16, 21, 40} aufgrund der neueren verfügbaren Daten bestritten^{26, 44, 45, 51} und statt dessen gelegentlich die Möglichkeit von Drehungen um die zweizähligen Achsen der Molekülebene in Erwägung gezogen^{25, 27}. Einen völlig anderen Gesichtspunkt brachten letzthin Relaxationsmessungen an Hexafluorbenzol ins Spiel mit der überraschenden Feststellung^{41, 44, 45, 51}, in diesem Fall müßten zweierlei Benzolgruppen mit unterschiedlichen Rotationsbarrieren existieren; wegen der niedrigeren Kristallsymmetrie⁵⁵ wurden allerdings eventuelle Parallelen zu normalem Benzol nicht diskutiert.

Ausgehend von dieser Meinungsvielfalt versuchten wir in der vorliegenden Arbeit, die Frage nach dem erstmals von Cox⁵² beschriebenen Zahnradmechanismus mit den in den letzten Jahren verfeinerten Methoden der kernmagnetischen Relaxationsspektroskopie⁶³ erneut anzugehen. In Fortfüh-

rung der Untersuchungen von Haeberlen und Maier²⁶, die sich bereits 1967 mit der Larmorfrequenz- und Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Protonenspinrelaxationszeit T_1 in polykristallinem Benzol I auseinandergesetzt hatten, gelang uns eine Erweiterung der nur in engen Grenzen vorliegenden Dispersionsmessungen zu kleineren Frequenzen und tieferen Temperaturen hin. Beide Schritte lassen die Relaxationscharakteristika prinzipiell klarer hervortreten und schienen uns daher geeignet zur Klärung des Streitpunkts, ob die für den T_1 -Verlauf maßgebliche Molekülbewegung aus der Sicht der Kernresonanz tatsächlich als einfache, unkorrelierte Rotation um die hexadische Achse abläuft oder ob sich möglicherweise doch ein kooperativer Mechanismus nachweisen läßt.

Eine Analyse der Selbstdiffusion in festem C_6H_6 anhand der Relaxationszeit $T_{1\rho}$ im rotierenden Hochfrequenzfeld wird in einer folgenden Arbeit gegeben⁶².

2. Experimentelles

2.1. Apparatur

Für unser Meßprogramm stand ein konventionelles, zwischen 4 MHz und 80 MHz frequenzvariables Bruker-Impulsspektrometer zur Verfügung, dessen Aufbau und Wirkungsweise in der Literatur detailliert beschrieben sind^{63–65}. Ausgehend von Kontrollen der Haeberlenschen Ergebnisse bei der Protonenlarmorfrequenz $\nu_p = 22$ MHz ließ sich mit dieser Anlage, nach Vergrößerung der Standardprobenspulen von $0,5\text{ cm}^3$ auf zirka $1,5\text{ cm}^3$, bis herab zu $\nu_p = 4,4$ MHz ein zufriedenstellendes Kernsignal erzielen. Erhebliche Schwierigkeiten bereitete allerdings die ausreichend exakte Proben temperierung im Tieftemperaturbereich, weil das maßgebliche Steuergerät BST 100/700, das die Temperatur eines gasförmigen Wärmeträgers in die Meßkammer regeln sollte, entgegen der Spezifikation die notwendige Genauigkeit und Stabilität von $\pm 1^\circ\text{C}$ unterhalb -100°C nicht mehr gewährleistete. Deshalb wurden die Temperaturen am Probenort vor und nach jeder Relaxationszeitmessung mittels einer Vergleichssonde, in die ein kalibriertes Thermoelement eingeführt war, überprüft und nur solche Daten berücksichtigt, bei denen die über einen Meßzyklus beobachtete Schwankung durch umsichtige Justierung der Kühlung kleiner als $1,5^\circ\text{C}$ blieb;

dies gelang bis etwa -170°C . Zur Ergänzung und Präzisierung griffen wir des weiteren bei einigen Larmor-Frequenzen auf ein zuverlässigeres, nach dem Prinzip variierbarer Wärmeleitungswiderstände arbeitendes Temperierverfahren⁶⁶ zurück, das bis zu -195°C bequem eine Genauigkeit von wenigen zehntel Grad garantiert. Dadurch konnte die experimentelle Streuung im Verlauf der Protonenspinrelaxationszeit T_1 über den gesamten erfaßten Meßbereich, nämlich zwischen $+5^{\circ}\text{C}$ und -190°C , im Mittel unter $\pm 5\%$ gehalten werden.

2.2. Substanzen; Kristallzucht

Benzol ist in guter Qualität von mehreren Herstellern zu beziehen; wir verwendeten Chemikalien von Merck (C_6H_6 , Reinheitsgrad $>99,5\%$) und Fluka ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ bzw. C_6D_6 , Reinheitsgrad $>97\%$, Deuterierungsgrad $>99\%$), die zur Entfernung des in den Ausgangssubstanzen gelösten, störenden Sauerstoffs zunächst mit Reinststickstoff gewaschen und hernach mit der bewährten „freeze and pump“-Technik in geeignete Probengläser abgefüllt wurden. Eine weitergehende Reinigung erübrigte sich, da die genannte Vorbehandlung den Anschluß an die zuverlässigsten in der Literatur²⁶ beschriebenen Relaxationszeitmessungen bewirkte.

Viel Mühe machte es uns, neben dem bisher mit Methoden der Kernresonanz in festem Zustand ausschließlich polykristallin studierten Benzol auch Einkristalle zu untersuchen. Denn mit einer zur Verfügung stehenden, für Eis konzipierten Bridgman-Zuchtanlage^{67–69} waren sichere Kristallisationsbedingungen für die gewünschten Probendimensionen nur unbefriedigend realisierbar und die Vielzahl der über den Zuchterfolg entscheidenden Parameter, wie Ziehgeschwindigkeit (v), Kapillardurchmesser des Zuchtgefäßes (d), Temperatur von Kühlbad (T_k) bzw. Schmelze (T_s) und nicht zuletzt der Temperaturgradient an der Wachstumsgrenze ($\text{grad } T$), erschwerten das Auffinden leidlich brauchbarer Varianten ungemein. Derlei Problematik klingt auffälligerweise mehr oder weniger stark auch in vielen früheren Arbeiten über Benzolmonokristalle an^{52, 54, 57, 60, 70–72}, sofern dabei auf die Herstellung überhaupt näher eingegangen wird. Als beste Voraussetzungen zur Gewinnung $10–15\text{ cm}^3$ großer, fehlerfreier Stücke, aus denen sich nach optischer Justierung geeignete Meßproben heraus schneiden

ließen, erwiesen sich im vorliegenden Fall schließlich die apparativen Einstellungen⁷³ $v \leq 4\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, $d \leq 0,4\text{ mm}$, $T_k = -15^{\circ}\text{C}$, $T_s = +50^{\circ}\text{C}$ sowie $\text{grad } T \geq 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.3. Meßergebnisse

Abbildung 1 zeigt, in der gebräuchlichen halb-logarithmischen Darstellung über der reziproken Temperaturachse, die Temperaturabhängigkeit der Protonenspinrelaxationszeit T_1 in polykristallinem, nichtdeutiertem Benzol bei insgesamt acht Lar-

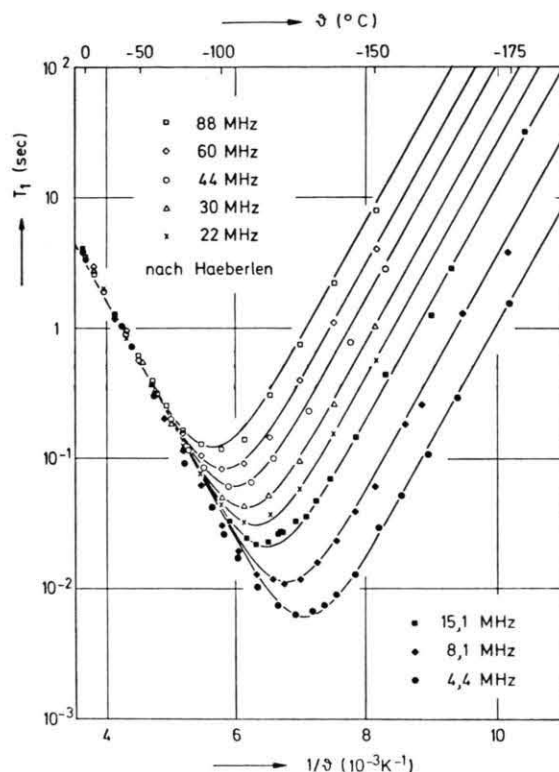


Abb. 1. Longitudinale Protonenspinrelaxationszeit T_1 in polykristallinem Benzol (C_6H_6) in Funktion der reziproken Temperatur $1/\theta$ bei 8 Larmor-Frequenzen $\nu_p \equiv \omega_p/2\pi$. Punkte: Meßwerte. Durchgezogene Kurven: Computerfit des H.M.-Modells [Gl. (1) und (2)] mit $\Delta E = 4,12\text{ kcal mol}^{-1}$, $\tau_0 = 1,20 \cdot 10^{-14}\text{ s}$ und $F_{\min} = 5,2 \cdot 10^{-2}$.

mor-Frequenzen im Bereich 4,4 MHz bis 88 MHz, wobei im oberen Teil (22 MHz bis 88 MHz) auf die älteren Haeblerlenschen Ergebnisse²⁶ zurückgegriffen wurde. Ersichtlich schließen sich die Daten verschiedenen Ursprungs vorzüglich aneinander an, was besonders in den Absolutwerten und der Steigung des Hochtemperaturverlaufs zum Ausdruck kommt und insofern beachtenswert ist, als zu den

Angaben anderer Autoren^{2, 27} nicht unerhebliche Abweichungen bestehen. Zur Bewahrung der Übersicht sind im Gebiet frequenzunabhängiger Relaxation nicht alle bei der späteren Auswertung berücksichtigten Meßpunkte eingezeichnet, aus dem gleichen Grund sind auch die zuvor erwähnten Kontrollwerte bei 22 MHz unterdrückt.

Wie nach dem seither Bekannten^{2, 16, 26, 27} nicht anders zu erwarten, durchläuft das experimentelle T_1 in Funktion der reziproken Temperatur ($1/\vartheta$) bei allen verwendeten Larmor-Frequenzen (ν_p) jeweils ein einfaches Minimum ($T_{1\min}, \vartheta_{\min}$), das sich mit steigender Frequenz entlang seiner Hochtemperaturflanke in Richtung zum Benzolschmelzpunkt hin verschiebt; dies verursacht die starke T_1 -Dispersion im Tieftemperaturbereich, wo die Frequenzvariation um den Faktor 20 eine T_1 -Änderung um nahezu den Faktor 400 nach sich zieht. Die genaue Form des dabei entstehenden $T_1(1/\vartheta, \nu_p)$ -Relaxationsdiagramms weicht jedoch bei näherem Hinsehen merklich von den Befunden vorausgegangener Arbeiten ab. Entscheidend hierfür ist zweierlei, nämlich

- einerseits die leichte Asymmetrie der Minima-Flankensteigungen

$$\left[\left| \frac{d(\log T_1)}{d(1/\vartheta)} \right|_{\vartheta_{\min} \ll \vartheta} \right] > \left[\left| \frac{d(\log T_1)}{d(1/\vartheta)} \right|_{\vartheta_{\min} \gg \vartheta} \right]$$

- und andererseits die aufgrund des größeren Frequenzintervalls auflösbare breitere Form der T_1 -Talsohlen.

Beide Feinheiten sind gut erkennbar beim Vergleich der Meßpunkte mit der in das Diagramm zusätzlich eingezeichneten Kurvenschar, die einen Computerfit der bislang für gut befundenen theoretischen Vorstellungen²⁶ über Symmetrie und Breite der Relaxationsminima in Benzol darstellt (s. Abschnitt 3).

Im Rahmen der Meßunsicherheit blieben die illustrierten Abweichungen sowohl für monokristalline wie auch für deuterierte Proben bestehen. Die erste Veränderung zeigte überhaupt keine Auswirkung auf T_1 und der zweite Eingriff bewirkte nur die bereits von Andrew² sowie Anderson¹⁶ diskutierte, über die verminderte Protonendichte verständliche Vertikalverschiebung der Minima nach längeren Zeiten; Einzelheiten hierzu sind in der Wendtschen Arbeit⁷³ ausgeführt. Wichtig für uns war die Feststellung, daß die erläuterte Unsymmetrie im $T_1(1/\vartheta)$ -Verlauf durchaus bei den höheren Larmor-Frequenzen allein, d. h. trotz stark verkürzter Hoch-

temperaturflanken, nachweisbar ist und deshalb eigentlich schon früher hätte auffallen können. Voraussetzung dazu ist allerdings die Einhaltung einer Meßfehlerschranke von allenfalls wenigen Prozent, was bei tieferen Temperaturen erheblicher Anstrengungen bedarf. So verwundert es kaum, daß Anderson¹⁶ ebenso wie Haeberlen²⁶ die für das folgende wesentliche Beobachtung entging, obwohl erstaunlicherweise Andrew² bereits 1953 in seiner grundlegenden Untersuchung mit den damals unzulänglichen apparativen Mitteln den Effekt erkannt zu haben glaubte und später sogar in mehreren theoretischen Abhandlungen^{5, 25} näher darauf eingegangen worden war.

Parallel zu T_1 wurde in einigen Fällen auch das zweite Moment (M_2) des Kernsignal-Induktionsabfalls bestimmt. Wegen der relativ großen Totzeit unseres Spektrometers und der damit verbundenen Unbestimmbarkeit der Anfangsamplitude gelang jedoch keine entscheidende Präzisierung der Andrewschen² Resultate, wonach M_2 unterhalb 110 K aufgrund des T_1 -Mechanismus von einem Plateau bei 1,8 Oe² auf ein zweites Plateau bei zirka 10 Oe² ansteigt. Erwartungsgemäß ergab sich bei monokristallinen Proben eine starke Orientierungsabhängigkeit des Moments, die beispielsweise bei 190 K und Drehungen um die *c*-Achse bis zu einem Faktor zwei ausmachte, der aber im interessanten Umschlaggebiet um 100 K herum nicht nachgegangen werden konnte, weil die offenbar zu großen Kristalle beim Abkühlen stets zersprangen.

3. Diskussion

3.1. Das H.M.-Relaxationsmodell

Seit Andrew und Eades² 1953 anhand des Bloembergen-Formalismus dargelegt hatten, daß die longitudinale Protonenspinrelaxationszeit in festem Benzol bei Megahertzfrequenzen von der behinderten, thermisch aktivierten Rotation der C₆H₆-Moleküle um ihre sechszählige Symmetrieachse herrührt, wurde die zugehörige Theorie häufig verändert oder verfeinert^{5, 16, 25, 26}. Basierend auf der vertrauten Vorstellung sechszähliger Rotatoren gelang zuletzt Haeberlen und Maier²⁶ (H. M.) mit den bekannten Strukturdaten^{52, 54} die numerische Durchrechnung eines unkorrelierten Bewegungsmodells, welches die dipolare magnetische Wechselwirkung zwischen den 192 Protonen 32 benachbarter Benzolmoleküle be-

rücksichtigt. Danach führt die zentrale Annahme, daß die C_6H_6 -Ringe unabhängig voneinander aus jeder ihrer 6 Gleichgewichtslagen nach einer mittleren Verweilzeit τ_c mit gleicher, zeitunabhängiger Übergangswahrscheinlichkeit in irgendeine der 5 anderen Lagen springen, während die Molekülschwer-

punkte auf ihren Gitterplätzen verharren, zu einer aus inter- und intramolekularen Beiträgen ähnlicher Größenordnung zusammengesetzten Relaxationsrate, in der sich die Sprungstatistik über 6 von der Larmor-Frequenz $\nu_p \equiv \omega_p/2\pi$ abhängige Debye-Terme ausdrückt:

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= 1/T_{1\text{inter}} + 1/T_{1\text{intra}}; \\ 1/T_{1\text{inter}} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[a_1 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_p^2 \tau_c^2} + 4a_1 \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_p)^2 \tau_c^2} \right. \\ &\quad \left. + a_2 \frac{2\tau_c/2}{1 + \omega_p^2 (\tau_c/2)^2} + 4a_2 \frac{2\tau_c/2}{1 + (2\omega_p)^2 (\tau_c/2)^2} \right]; \\ 1/T_{1\text{intra}} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[b_1 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_p^2 \tau_c^2} + 4b_1 \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_p)^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

($\gamma = 2,67 \cdot 10^4 \text{ Hz Oe}^{-1}$, $I = 1/2$: magnetogyrisches Verhältnis bzw. Spin der Protonen; $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$: durch 2π dividierte Plancksche Konstante; $a_1 = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-6}$, $a_2 = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-6}$, $b_1 = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-6}$: Strukturgrößen). Für die Temperaturabhängigkeit des Sprungparameters, $\tau_c(\vartheta)$, entnahmen H.M. ihren Messungen, insbesondere der $T_{1\text{min}}$ -Verschiebung über der reziproken Temperaturachse bei Variation der Larmor-Frequenz, ein einfaches Arrhenius-Gesetz

$$\tau_c = \tau_0 \exp \{ \Delta E / R \vartheta \} \quad (2)$$

mit dem Präexponentialfaktor $\tau_0 = 0,92 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ und der Aktivierungsenergie $\Delta E = 4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Gaskonstante $R = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$); sie erreichten derart, in Verbindung mit Gl. (1), eine bemerkenswert gute theoretische Beschreibung des ihnen vorliegenden experimentellen Materials.

Eine Überprüfung des Modells unter Heranziehung des erweiterten Relaxationsdiagramms zeigt jedoch unübersehbare Mängel auf. Denn die mit geeigneten Computerprozeduren (Mifunv⁷⁴, Held⁷⁴) an der Stuttgarter Universitätsrechenanlage TR 4 gewonnene Anpassung des $T_1(1/\vartheta, \nu_p)$ -Verlaufs nach Gl. (1) und Gl. (2) an alle in Abb. 1 eingetragenen Punkte sowie zudem an einige in der Zeichnung wegen Doppelbelegungen unterdrückte Marken (insgesamt 171) beläßt im Hochtemperaturbereich, nach Optimierung der beiden Modellparameter τ_0 und ΔE , deutliche Abweichungen zwischen Modellkurven ($T_{1\text{theor}}$) und Meßwerten ($T_{1\text{gem}}$). Die Mängel manifestieren sich in der Größe des minimalisierten, pro Punkt verbleibenden mittleren Fehlers

$$F_{\min} \equiv \left[\frac{1}{171} \sum_i \frac{[T_1(\vartheta_i, \nu_p)_{\text{theor}} - T_1(\vartheta_i, \nu_p)_{\text{gem}}]^2}{[T_1(\vartheta_i, \nu_p)_{\text{theor}}]^2} \right]^{1/2}_{\min} \quad (3)$$

den die Anpassung günstigenfalls ($\tau_0 = 1,20 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, $\Delta E = 4,12 \text{ kcal mol}^{-1}$) auf $5,2 \cdot 10^{-2}$ reduziert. Nach Abb. 1 beruht dieser Modellfehler im wesentlichen auf der leichten Asymmetrie der Flankensteigungen und den etwas zu breiten Talsohlen der experimentellen T_1 -Minima; darüber hinaus bleibt bei tiefen Temperaturen ($\vartheta \ll \vartheta_{\min}$) die Dispersion mit $T_{1\text{gem}} \sim \nu_p^{(1,95 \pm 0,04)}$ nach Abwägung der Meßunsicherheit sehr wahrscheinlich geringfügig hinter der theoretisch zu erwartenden, quadratischen Frequenzabhängigkeit zurück. Interessant ist, daß aufgrund des verkürzten Hochtemperaturverlaufs eine alleinige Auswertung von Messungen aus dem oberen Frequenzbereich (Abb. 2) von den drei genannten Mängeln der Theorie nur den ersten, und den allenfalls zögernd, verrät. Das macht verständlich, warum Andrews² frühe Hinweise auf einen möglichen Umschwung des Relaxationsmechanismus bei Annäherung an den Benzolschmelzpunkt später meist stillschweigend übergangen wurden.

3.2. Erweitertes Relaxationsmodell

Zur Verfeinerung der H.M.-Theorie boten sich, selbst unter Beibehaltung des im Prinzip bewährten Grundkonzepts, mehrere Gesichtspunkte an, welche die gewünschte Asymmetrie der T_1 -Minima und dabei zum Teil die Vorstellung korrelierter Molekülsprünge ins Spiel bringen, nämlich

- (a) eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie;

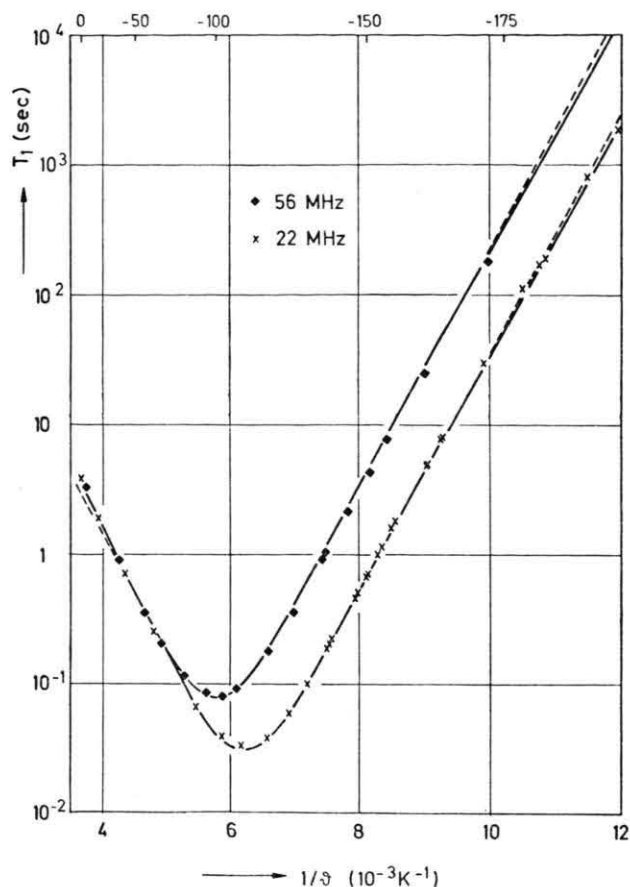


Abb. 2. Longitudinale Protonenspinrelaxationszeit T_1 in polykristallinem Benzol (C_6H_6) in Funktion der reziproken Temperatur $1/\vartheta$ bei 2 Larmor-Frequenzen $\nu_p \equiv \omega_p/2\pi$. Punkte: Meßwerte. Gestrichelte Kurven: Computerfit des H.M.-Modells [Gl. (1) und (2)] mit $\Delta E = 4,20 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\tau_0 = 1,05 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ und $F_{\min} = 4,5 \cdot 10^{-2}$. Durchgezogene Kurven: Computerfit der Erweiterung IIa [Gl. (1), (2) und (8)] mit $\Delta E = 4,32 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\tau_0 = 0,82 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, $\alpha = 0,96$ und $F_{\min} = 4,1 \cdot 10^{-2}$.

- (b) das Vorliegen uneinheitlicher mittlerer Sprungzeiten;
- (c) eine Temperaturabhängigkeit der Strukturgrößen.

Wegen der merklichen Dichteänderung von Benzol^{2, 75} im Bereich der Rotationsrelaxation ist Punkt (c) unbestreitbar, und das Ergebnis der Haeblerlenschen $a_{1(2)}$ -Berechnung aus den Gitterabmessungen bei 251 K bedarf einer Korrektur. Problematischer hingegen sind die beiden Aspekte (a) und (b), da sie in der Regel als Anzeichen kooperativer Phänomene gelten und deshalb mit dem zur Diskussion stehenden Coxschen Bild vom Zahnradmechanismus in Verbindung gebracht werden können. Einige An-

sätze, die wir zur Separation der genannten möglichen Einflüsse per Computer durchtesteten, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im einzelnen dazu folgendes.

3.2.1. *Temperaturabhängige Aktivierungsenergie (Tabelle 1/I).* Am relevantesten schien uns die Möglichkeit zur Modellverbesserung durch Einführung der Standard-Ratengleichung⁷⁶⁻⁷⁸

$$\tau_c = \nu_0^{-1} \exp \{ -\Delta S/R \} \exp \{ \Delta E/R\vartheta \} \quad (4)$$

mit temperaturabhängiger Aktivierungsenergie ΔE und Aktivierungsentropie ΔS (ν_0 : zugehörige Gitterfrequenz) anstelle des Arrhenius-Ansatzes Gl. (2); denn für einen derartigen Verlauf der Sprungzeit existieren eine Reihe qualitativer Hinweise seitens der Neutronenspektroskopie⁵⁴ (Änderung der Gitterschwingungsamplituden) wie auch seitens der Raman-Spektroskopie⁵⁷ (Verschiebung der Raman-Linien). Eine mögliche Erklärung für veränderliche Exponenten aus der Sicht der Kernresonanz erlaubt die Vorstellung, daß neben unkorrelierten Benzolringsprüngen auch verzahnte Drehungen von Molekülgruppen vorkommen, die ein größeres Rotationspotential besitzen und daher erst bei höheren Temperaturen merklich angeregt werden können. Die beobachtbare *mittlere* Aktivierungsbarriere beider Rotationsprozesse wächst in diesem Bild mit wachsender Temperatur notwendigerweise an, ähnlich wie man es z. B. für translatorische Diffusionsvorgänge beim Wechsel von Einfach- zu Doppelleerstellenmechanismen vorfindet⁷⁹. Eben einen solchen Anstieg spiegelt die Asymmetrie der $T_1(1/\vartheta)$ -Minima wider, wenn man zusammen mit Gl. (1) und Gl. (4) die allgemeine thermodynamische Relation⁷⁷

$$\frac{d\Delta S}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{d\Delta E}{d\vartheta} \quad (5)$$

beachtet, wonach im Falle einer Krümmung des $\ln[\tau_c(1/\vartheta)]$ -Arrhenius-Diagramms jeweils die Kurventangente, und nicht etwa die durch $\vartheta^{-1} = 0$, $\tau_c = \nu_0^{-1}$ gezogene Sekante, die wahre Potentialschwelle bei einer gewählten Temperatur liefert. Ohne Gl. (5) ($\triangleq \Delta S = \text{const}$) ergäbe sich dagegen anstelle des Anwachsens eine Abnahme von ΔE , wie Andrew² und diesem folgend später Das⁵ fälschlicherweise gemutmaßt hatten.

Trotz der qualitativ einsichtigen Modellkorrektur gelang jedoch weder mit einem in ϑ linearen Ansatz

$$\begin{aligned} \Delta E(\vartheta) &= \Delta E(\vartheta_0) + \beta(\vartheta - \vartheta_0), \\ \rightarrow \Delta S(\vartheta) &= \Delta S(\vartheta_0) + \beta \ln(\vartheta/\vartheta_0) \end{aligned} \quad (6)$$

Tab. 1. Erweiterungen des H.M.-Relaxationsmodells und zugehörige optimierte Modellparameter.

Modell	$T_1(\tau_c)$ -Gesetz	$\tau_c(\vartheta)$ -Gesetz	Optimierte Modellparameter	F_{\min}
H.M.	Gl. (1)	Gl. (2)	$\Delta E = 4,12 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 1,20 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
I (H.M. + $E(\vartheta)$)	(a): Gl. (1)	Gl. (4), (5) u. (6)	$\Delta E = 4,02 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 1,78 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\beta = 3,30 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-n}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
	(b): Gl. (1)	Gl. (4), (5) u. (7)	$\Delta E_0 = 4,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 2,17 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\beta_n = 1,20 \cdot 10^{-9} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-n}$ $n = 3,5$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
II (I + $g(\tau_c)$)	(a): Gl. (1) u. (8)	Gl. (2)	$\Delta E = 4,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 0,93 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\alpha = 0,94$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
	(b): Gl. (1) u. (9)	Gl. (4), (5) u. (6)	$\Delta E = 4,07 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 1,77 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\beta = 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ $\alpha = 0,75$	$4,22 \cdot 10^{-2}$
III (II + $\varrho(\vartheta)$)	Gl. (1), (10) u. (11)	Gl. (4), (5) u. (6)	$\Delta E = 4,11 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\tau_0 = 1,37 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\beta = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$

($\vartheta_0 = 130,5 \text{ K}$: Debye-Temperatur) bei demgemäß insgesamt drei optimierbaren Parametern ($\tau_0 \equiv \nu_0^{-1} \exp \{ -\Delta S(\vartheta_0)/R \}$; $\Delta E(\vartheta_0)$; β) noch anhand eines allgemeineren Potenzgesetzes

$$\begin{aligned} \Delta E(\vartheta) &= \Delta E_0 + \beta_n \cdot \vartheta^n, \\ \rightarrow \Delta S(\vartheta) &= \Delta S_0 + \beta_n \cdot n(n-1)^{-1} \vartheta^{n-1} \end{aligned} \quad (7)$$

bei sogar vier frei verfügbaren Modellkonstanten ($\tau_0 \equiv \nu_0^{-1} \exp \{ -\Delta S_0/R \}$; ΔE_0 ; β_n ; n) eine durchschlagende Verbesserung der Kurvenanpassung im kritischen Bereich, also auf der linken Seite der Minima. Denn neben der erwünschten Versteilerung der T_1 -Hochtemperaturflanken bewirken Gl. (4) bis Gl. (7) gegenüber der H.M.-Rechnung eine nachteilige leichte Einengung der Minimabreite. Computeroptimierungen endeten dadurch vorzeitig, ohne visuell befriedigendes Ergebnis, bei $F_{\min} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ bzw. $4,7 \cdot 10^{-2}$, lieferten aber desungeachtet deutlich von Null verschiedene temperaturabhängige Korrekturterme (siehe Tabelle 1).

3.2.2. *Sprungzeitverteilung (Tabelle 1/III)*. Auch die Erweiterung der H.M.-Theorie mit Hilfe einer asymmetrischen Sprungzeitstatistik führte für sich allein nicht zum erhofften Erfolg. Die in ähnlichen Fällen vielfach bewährte Cole-Davidson-Verteilung^{63, 66} $g(\tau_c)$, die Gl. (1) ($T_1 \triangleq T_{1\text{HM}}$) in

$$\frac{1}{T_1} = \int_0^\infty \frac{g(\tau_c)}{T_{1\text{HM}}} d\tau_c; \quad (8)$$

$$\begin{aligned} g(\tau_c) &= \frac{\sin \pi \alpha}{\pi \alpha} \left[\frac{\tau_c}{\tau_{\text{CD}} - \tau_c} \right] \quad \text{für } \tau_c \leq \tau_{\text{CD}}, \\ g(\tau_c) &= 0 \quad \text{für } \tau_c > \tau_{\text{CD}} \end{aligned}$$

überführt und dabei an sich vermöge ihres Breitenparameters (α^{-1}) das Relaxationsdiagramm in der benötigten Richtung asymmetrisch zu verbiegen in der Lage ist, senkte bei unverändertem Arrhenius-Ansatz [Gl. (2)] für die Temperaturabhängigkeit des Mittenparameters (τ_{CD}) den Restfehler eines Kurvenfits (Optimierungsgrößen: τ_0 ; ΔE ; α), verglichen mit der einfachen Modellrechnung, nur minimal auf $F_{\min} = 4,9 \cdot 10^{-2}$. Die entscheidenden Differenzen zu den experimentellen Daten um $1/\vartheta \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ blieben von der Theorieausweitung nahezu unberührt, und allenfalls die alleinige Behandlung der problemloseren Messungen bei höheren Larmor-Frequenzen (Abb. 2) zeigte die erwarteten günstigen Auswirkungen deutlich. Die Ursache für das insgesamt unzulängliche Ergebnis ist durchaus einsichtig: Über den Breitenparameter einer Cole-Davidson-Verteilung wird nicht nur die gewünschte Ungleichheit der Minima-Flankensteigungen erzeugt, sondern zudem eine Abnahme der T_1 -Dispersion im Tieftemperaturbereich ($T_1 \sim \nu_p^{1+\alpha}$, $\alpha \leq 1$). Demzufolge sind wesentlich von eins abweichende α -Werte aufgrund der in Benzol nachgewiesenen, fast quadratischen Frequenzabhängigkeit gar nicht vertretbar, und der erlaubte Bereich

vermag offenbar die T_1 -Minima nicht genügend zu verformen.

Die dennoch aus der Optimierung entnehmbare schmale Sprungzeitverteilung ($\alpha = 0,94$) kann, ähnlich wie die zuvor diskutierte Zunahme der Aktivierungsenergie, als Anzeichen des Cox'schen Zahnradmechanismus gedeutet werden. Leitgedanke dazu ist die Überlegung, daß durch (gelegentliche) Korrelationen zwischen Nachbarmolekülen die Verweilzeit τ_c eines Benzolrings in einer seiner Ruhelagen gegenüber dem unkorrelierten Fall verkürzt werden sollte, weil zur direkten thermischen Aktivierung eine sterische Triggerung hinzukommt und somit unterhalb einer Schranke (τ_{CD}) alle kürzeren Zeitkonstanten denkbar sind. Genau das erfaßt die Cole-Davidson-Sprungzeitstatistik, die Bewegungen im Bereich $\tau_c \leq \tau_{CD}$ mit endlicher Wahrscheinlichkeit zuläßt [$g(\tau_c) \neq 0$], Sprünge im Bereich $\tau_c > \tau_{CD}$ hingegen verbietet [$g(\tau_c) = 0$]. In diesem Bild weist die geringe Breite der angepaßten Verteilung übereinstimmend mit der $E(\vartheta)$ -Analyse darauf hin, daß gemeinsame Moleküldrehungen nicht wesentlich häufiger als rein statistisch auftreten und deshalb die Sprungzeitskala der unabhängigen Rotatoren dominiert.

Wegen der Unverträglichkeit der T_1 -Dispersion mit einem ausreichend großen CD-Breitenparameter wählten wir einen anderen Weg, um theoretisch durch Berücksichtigung uneinheitlicher Sprungzeiten die vom H.M.-Modell nicht genau wiedergegebene Breite der T_1 -Minima sicherzustellen. Vergewissern wir uns, daß der Zahnradmechanismus ein gegensinniges Drehen benachbarter Moleküle bedeutet, dann müssen bei einer von der unkorrelierten Statistik der H.M.-Rechnung abweichenden, *korrelierten* Behandlung der Rotation gegenüber der Aussage von Gl. (1) die intermolekularen, von $\tau_c/2$ abhängigen Relaxationsbeiträge im Verhältnis zu den τ_c -abhängigen Termen stärker hervortreten; denn Gegendrehungen (Sprungrate der intermolekularen Spinverbindungsvektoren: $2/\tau_c$; Gewichtungsfaktor: a_2) werden durch Molekülverhakungen wahrscheinlicher als ohne diese. Die vormalig von Anderson¹⁶ vorgebrachte gegensätzliche Vorstellung, wonach sich die *freie* Rotation durch überwiegende $\tau_c/2$ -Relaxationsbeiträge auszeichnen sollte, gilt inzwischen durch das kaum von eins abweichende a_2/a_1 -Verhältnis in Gl. (1) als widerlegt²⁶. Entscheidend für das weitere ist nun, daß eine Betonung der Gegendrehungen, bei entsprechender Ver-

minderung der voneinander unabhängigen Sprünge, in gewissen Grenzen den $T_1(\tau_c)$ -Minimalbereich aufzuweiten vermag, weil eine Umverteilung in der relativen Häufigkeit der $\omega_p \tau_c/2$ - und $\omega_p \tau_c$ -Dispersionsprodukte in Gl. (1) der Annahme einer schmalen Sprungzeitverteilung gleichkommt.

Anstatt dieses Konzept durch Übergang von der einfacheren Poisson-Statistik^{26, 80} zu einer korrelierten Markoff-Statistik^{80, 81} von Anbeginn neu durchzurechnen, was uns in Anbetracht des bescheidenen experimentellen Effekts nicht angemessen erschien, begnügten wir uns mit einer pauschalen Wichtung der intermolekularen Strukturgrößen anhand einer Korrelationszahl κ ($0 \leq \kappa \leq 1$), welche den Gewichtungsfaktor a_2 wunschgemäß vergrößert und a_1 entsprechend herabsetzt:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,75 \cdot 10^{-3} (1 - \kappa) \text{ Å}^{-6}; \\ a_2 &= 0,96 \cdot 10^{-3} (1 + \kappa) \text{ Å}^{-6}. \end{aligned} \quad (9)$$

Zusammen mit Gln. (4), (5) und (6), die zusätzlich zu der erläuterten Breitenkorrektur das Asymmetrieverhalten in die Theorie einbringen, konstruieren Gln. (1) und (9) ein Relaxationsmodell mit vier anpaßbaren Parametern [$\tau_0 = \tau_0^{-1} \exp \{-\Delta S(\vartheta_0)/R\}$; $\Delta E(\vartheta_0)$; β ; κ], von denen zwei (β ; κ) indirekt im Rahmen der gewählten Ansätze einen eventuellen Zahnradmechanismus widerspiegeln können. Die Kurvenoptimierung erbrachte bei $F_{\min} = 4,22 \cdot 10^{-2}$ für beide Größen nichtverschwindende, positive(!) Werte, wobei vor allem die nur leichte Änderung von β nach dem Einbeziehen von κ beachtenswert ist (siehe Tabelle 1).

3.2.3. Temperaturabhängige Strukturgrößen (Tabelle 1/III). Benzol I ändert seine Dichte (ρ) im betrachteten Temperaturintervall um knapp 10%^{2, 75}, was notwendigerweise eine Temperaturabhängigkeit der Strukturgrößen a_1 und a_2 nach sich zieht; der genaue Gang läßt sich leicht in die Haeberlensche, für 251 K gültige $a_{1(2)}$ -Berechnung einbauen, indem man einen aus den vorhandenen $\rho(\vartheta)$ -Daten ableitbaren Multiplikator

$$[\rho(\vartheta)/\rho(251)]^2 = [1 - 8,1 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 251) - 1,7 \cdot 10^{-6} (\vartheta - 251)^2]^2 \quad (10)$$

eingführt und dementsprechend auch Gl. (9) erweitert:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,75 \cdot 10^{-3} (1 - \kappa) [\rho(\vartheta)/\rho(251)]^2 \text{ Å}^{-6}; \\ a_2 &= 0,96 \cdot 10^{-3} (1 + \kappa) [\rho(\vartheta)/\rho(251)]^2 \text{ Å}^{-6}. \end{aligned} \quad (11)$$

Durch $\rho(\vartheta)$ kommt im Gesamtmodell [Gln. (1), (4), (5), (6), (10) und (11)], neben der Wirkung

Tab. 2. C₆H₆-Rotation Modellparameter nach Erweiterung III [Gl. (1), (4), (5), (6), (10) und (11)] im Vergleich mit früheren Literaturangaben.

ΔE (kcal mol ⁻¹)	β (kcal mol ⁻¹ grad ⁻¹)	τ_0 (s)	α	Referenz
3,7	—	$\approx 3,2 \cdot 10^{-14}$	—	Andrew (1953) ²
3,1	—	$5 \cdot 10^{-13}$	—	Waugh (1963) ¹¹
3,95	—	$1,82 \cdot 10^{-14}$	—	Anderson (1965) ¹⁶
3,7	—	—	—	Sekiya (1967) ²⁵
4,2	—	$0,92 \cdot 10^{-14}$	—	Haeberlen (1967) ²⁶
4,4	—	—	—	Van Steenwinkel (1969) ²⁷
4,11	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Diese Arbeit

einer Temperaturabhängigkeit von ΔE auf die T_1 -Flankensteigungen, ein zusätzliches Verbiegen der Minima ins Spiel, demzufolge die Notwendigkeit des β -Korrekturterms in Gl. (6) im Prinzip abgeschwächt wird. Die abschließende Computeranalyse zeigte jedoch (s. Tab. 1), daß die Berücksichtigung der Dichteänderung die gewichtigere, da exponentiell eingehende Variation der Aktivierungsenergie im Hinblick auf eine optimale Kurvenanpassung nur zu einem geringen Teil ersetzen kann: Bei nochmals leicht verbessertem Fehlerminimum ($F_{\min} = 4,16 \cdot 10^{-2}$) blieb der bedeutsame „ $\Delta E(\vartheta)$ -Effekt“, trotz Gl. (11), im wesentlichen erhalten ($\beta = 2,49 \cdot 10^{-3}$). Hinsichtlich α dagegen bewirkte Gl. (11) eine drastische Reduktion ($\alpha = 2,7 \cdot 10^{-2}$), die im Rahmen der Meßgenauigkeit sichere Schlüsse unterbindet. Zusätzliche Untersuchungen bei noch niedrigeren Larmor-Frequenzen, die eine Präzisierung der kritischen T_1 -Hochtemperaturflanke erwarten lassen, sollen hier weiterführen.

Der nach der vorliegenden Arbeit wahrscheinlichste Satz von Modellkonstanten sowie zum Vergleich einige ältere Literaturangaben sind in Tab. 2 zusammengestellt.

3.3. Folgerungen

Solange theoretische Aussagen über das Rotationspotential einzelner Benzolringe ebenso wie Rechnungen über die Behinderung korreliert drehender Molekülgruppen fehlen, kann die hier ausgewertete Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie (zwischen -190°C und $+5^\circ\text{C}$ knapp 13%) nur als indirekter Hinweis auf anteilige Rotationsbewegungen im Sinne des Coxschen Bildes verstanden werden. Diese Spekulation gewinnt jedoch durch einen zweiten Gesichtspunkt an Rückhalt. Bei einer theoretischen Abschätzung des Präexponentialfaktors $\tau_0 = \nu_0^{-1} \exp\{-\Delta S/R\}$ in Gl. (4) war be-

reits Boden^{44, 45, 55} aufgefallen, daß die klassische Gitter-Torsionsfrequenz⁷⁸ der Benzolringe um ihre sechszählige Symmetrieachse, nämlich

$$\nu_T = \frac{6}{2\pi} \left[\frac{\Delta E}{2\Theta} \right]^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \quad (12)$$

($\Theta = 301,6 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$: Trägheitsmoment), um fast zwei Größenordnungen unter der experimentell bestimmten Frequenzkonstanten τ_0^{-1} liegt (siehe Tabelle 1). Die Identifizierung von ν_0 mit ν_T ergibt damit einen erheblich von eins abweichenden Entropiefaktor $\exp\{-\Delta S/R\}$, was generell für die Existenz kooperativer Phänomene bezeichnend ist⁷⁸. Darauf weist auch Boden hin, ohne allerdings einen Zusammenhang mit dem speziellen Zahnradeneffekt zu sehen. Beachtet man nun die neue Information, daß der Entropieterm wegen $\beta > 0$ nach Gl. (6) eben dort an Bedeutung gewinnt, wo erst die Torsionsschwingungen häufiger zu Rotationssprüngen führen, also bei Annäherung an den Benzolschmelzpunkt $\vartheta_s = 5,2^\circ\text{C}$ ($\exp\{-\Delta E/R\vartheta_s\} = 5,8 \cdot 10^{-4}$!), so lassen sich sowohl Größenordnung wie auch Änderung von ΔS durchaus zugunsten einer mit steigender Temperatur sich stärker ausprägenden Zahnradbewegung anführen.

An einer quantitativeren Stütze dieser Schlußfolgerung durch Berechnung der rotatorischen Aktivierungsenergien aus semi-empirischen Buckingham-Potentialen, mit denen kürzlich eine erfolgreiche Ableitung der Kohäsionsenergie des Benzolgitters gelang ($U = 11,28 \text{ kcal mol}^{-1}$)^{82, 83}, wird gegenwärtig gearbeitet.

Wir bedanken uns bei Prof. Dr. A. Seeger und bei unseren Kollegen, Dipl.-Phys. R. Messer, Dr. G. Preißing und Dr. G. Held, für viele hilfreiche Ratschläge; des weiteren bei Dr. J. von Schütz und Dipl.-Phys. G. Noll für einige Kontrollmessungen bzw. die Bereitstellung der Kristallzuchtanlage. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- ¹ E. Turner, A. Sachs u. E. Purcell, *Phys. Rev.* **76**, 456 [1949].
- ² E. Andrew u. R. Eades, *Proc. Roy. Soc. London A* **218**, 537 [1953].
- ³ H. Gutowsky u. D. Woessner, *Phys. Rev.* **104**, 843 [1956].
- ⁴ G. Nederbragt u. C. Reilly, *J. Chem. Phys.* **24**, 1110 [1956].
- ⁵ T. Das, *J. Chem. Phys.* **27**, 763 [1957].
- ⁶ A. Nolle u. P. Mahendroo, *J. Chem. Phys.* **33**, 863 [1960].
- ⁷ R. Mitchell u. M. Eisner, *J. Chem. Phys.* **33**, 86 [1960]; **34**, 651 [1961].
- ⁸ J. Powles u. D. Neale, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 377 [1961]. *Reports Osaka University* **17**, 229 [1967].
- ⁹ J. Blicharski, *Acta Phys. Polonica* **22**, 521 [1962].
- ¹⁰ J. Haupt u. W. Wüller-Warmuth, *Z. Naturforsch.* **17a**, 405 [1962] und dort genannte Referenzen.
- ¹¹ J. Waugh u. E. Fedin, *Soviet Phys. Solid State* **4**, 1633 [1963].
- ¹² U. Haeblerlen, R. Hausser, F. Noack u. G. Maier, *Phys. Lett.* **12**, 306 [1964].
- ¹³ D. Woessner, *J. Chem. Phys.* **40**, 2341 [1964].
- ¹⁴ A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **20a**, 572 [1965].
- ¹⁵ G. Bonera u. A. Rigamonti, *J. Chem. Phys.* **42**, 171 [1965].
- ¹⁶ J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **43**, 3575 [1965].
- ¹⁷ M. Zeidler, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* **69**, 659 [1965].
- ¹⁸ K. Weiss, *Z. Naturforsch.* **21a**, 853 [1966].
- ¹⁹ R. Kosfeld u. L. Oehlmann, *Z. Naturforsch.* **21a**, 855 [1966].
- ²⁰ R. Hausser, G. Maier u. F. Noack, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1410 [1966].
- ²¹ J. Anderson u. W. Slichter, *J. Chem. Phys.* **44**, 1797 [1966].
- ²² B. Boss u. E. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **45**, 81 [1966].
- ²³ J. Powles, M. Rhodes u. J. Strange, *Mol. Phys.* **11**, 515 [1966] und dort genannte Referenzen.
- ²⁴ D. McCall u. D. Douglass, *J. Phys. Chem.* **71**, 987 [1967].
- ²⁵ T. Sekiya, K. Sakamoto, C. Nishida u. Y. Watari, *Technical Reports, Asaka University* **17**, 229 [1967].
- ²⁶ U. Haeblerlen u. G. Maier, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1236 [1967].
- ²⁷ R. van Steenwinkel, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1526 [1969].
- ²⁸ U. Haeblerlen, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1459 [1970].
- ²⁹ J. Anderson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **11**, 343 [1970].
- ³⁰ Y. Egozy, A. Loewenstein u. B. Silver, *Mol. Phys.* **19**, 177 [1970].
- ³¹ G. Ford, L. Robinson u. G. Savitsky, *J. Magn. Resonance* **4**, 109 [1971].
- ³² J. Duplan, A. Briguet u. J. Delman, *J. Chem. Phys.* **54**, 3648 [1971].
- ³³ M. Mehring, R. Griffin u. J. Waugh, *J. Chem. Phys.* **55**, 746 [1971].
- ³⁴ C. Yannoni u. H. Bleich, *J. Chem. Phys.* **55**, 5406 [1971].
- ³⁵ H. Jaekle, U. Haeblerlen u. D. Schweitzer, *J. Magn. Resonance* **4**, 198 [1971].
- ³⁶ M. Gibby, A. Pines u. J. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 296 [1972].
- ³⁷ H. Pfeifer, *NMR-Basic Principles and Progress* **7**, 53 [1972] und dort genannte Referenzen.
- ³⁸ R. Vold u. S. Chan, *J. Chem. Phys.* **56**, 28 [1972].
- ³⁹ G. Englert, *Z. Naturforsch.* **27a**, 715 [1972].
- ⁴⁰ P. Rigny, *Physica* **59**, 707 [1972].
- ⁴¹ S. Albert, H. Gutowsky u. J. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **56**, 2844 [1972].
- ⁴² U. Haeblerlen, H. Spiess u. D. Schweitzer, *J. Magn. Resonance* **6**, 39 [1972].
- ⁴³ K. Gillen u. J. Griffiths, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 359 [1972].
- ⁴⁴ N. Boden, J. Cohen, P. Davis u. M. Gibb, *Third International Symposium: Chemistry of the Solid State, Glasgow 1972*, 46.
- ⁴⁵ N. Boden, P. Davis, C. Stam u. G. Wesseling, *Mol. Phys.* **25**, 87 [1973].
- ⁴⁶ R. Vold, R. Vold u. H. Simon, *J. Magn. Resonance* **11**, 283 [1973].
- ⁴⁷ G. Levy, J. Cargioli u. F. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1527 [1973].
- ⁴⁸ W. Litchman u. D. McLaughlin, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 424 [1973].
- ⁴⁹ T. Bull, *J. Chem. Phys.* **59**, 6173 [1973].
- ⁵⁰ B. Boddenberg, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* **78**, 354 [1974].
- ⁵¹ N. Boden u. M. Gibb, *Mol. Phys.* **27**, 1359 [1974].
- ⁵² (a) E. Cox, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 159 [1958]. (b) E. Cox, D. Cruickshank u. J. Smith, *Proc. Roy. Soc. London A* **247**, 1 [1958].
- ⁵³ G. Piermarini, A. Mighell, C. Weir u. S. Block, *Science* **165**, 1250 [1969].
- ⁵⁴ G. Bacon, N. Curry u. S. Wilson, *Proc. Roy. Soc. London A* **279**, 98 [1964].
- ⁵⁵ N. Boden, P. Davis, C. Stam u. G. Wesseling, *Mol. Phys.* **25**, 81 [1973].
- ⁵⁶ (a) J. Rush, *J. Chem. Phys.* **47**, 3936 [1967]. (b) K. Logan, S. Trevino, H. Prask u. J. Gault, *J. Chem. Phys.* **53**, 3417 [1970]. (c) D. Winfield u. D. Ross, *Mol. Phys.* **24**, 753 [1972].
- ⁵⁷ (a) M. Marzocchi u. H. Bonadeo, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 282 [1972]. (b) H. Bonadeo, M. Marzocchi, E. Castellucci u. S. Califano, *J. Chem. Phys.* **57**, 4299 [1972]. (c) B. Wyncke u. A. Hadni, *C. R. Acad. Sci. Paris* **275 B**, 825 [1972]. (d) A. Brillante, C. Taliani u. C. Zauli, *Mol. Phys.* **25**, 1263 [1973]. (e) H. Hong u. R. Kopelman, *J. Chem. Phys.* **58**, 384 [1973]. (f) Th. Netzel, S. Colson u. D. Fox, *J. Chem. Phys.* **59**, 475 [1973]. (g) J. Birks, E. Pantos u. T. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 426 [1973]. (h) Y. Sataty, A. Ron u. M. Brith, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 500 [1973].
- ⁵⁸ (a) I. Harada u. T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* **46**, 2078 [1967]. (b) D. Oliver u. S. Walmsley, *Mol. Phys.* **17**, 617 [1969]. (c) E. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, 4701 [1970]. (d) G. Taddei, H. Bonadeo, M. Marzocchi u. S. Califano, *J. Chem. Phys.* **58**, 966 [1973]. (e) M. Sanquer u. J. Mesager, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 107 [1973]. (f) G. Elliot u. G. Leroi, *J. Chem. Phys.* **58**, 1253 [1973].
- ⁵⁹ J. Sherwood, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **9**, 37 [1969].
- ⁶⁰ R. Fox u. J. Sherwood, *Transact. Faraday Soc.* **67**, 3364 [1971].
- ⁶¹ D. O'Reilly u. E. Peterson, *J. Chem. Phys.* **56**, 5536 [1972].
- ⁶² F. Noack u. M. Weithase, *Verhandl. DPG (VI)* **8**, 652 [1973].
- ⁶³ F. Noack, *NMR-Basic Principles and Progress* **3**, 83 [1971].
- ⁶⁴ R. Hausser, in: F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, Teubner, Stuttgart 1968.
- ⁶⁵ Th. Farrar u. E. Becker, *Pulse and Fourier Transform in NMR*, Academic Press, New York 1971.
- ⁶⁶ M. Stohrer, F. Noack u. J. von Schütz, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **241**, 937 [1970].
- ⁶⁷ B. Forster, *Diplomarbeit*, T.H. Stuttgart 1962.
- ⁶⁸ G. Siegle u. M. Weithase, *Z. Phys.* **219**, 364 [1969].
- ⁶⁹ M. Weithase, F. Noack u. J. von Schütz, *Z. Phys.* **246**, 91 [1971].
- ⁷⁰ A. Glasgow, G. Ross, A. Horton, D. Enagonio, H. Dixon u. C. Saylor, *Anal. Chim. Acta* **17**, 54 [1957].
- ⁷¹ J. Heseltine, D. Elliott u. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **40**, 2584 [1964].
- ⁷² S. Colson u. E. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **43**, 2661 [1965].
- ⁷³ J. Wendt, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart 1972.

- ⁷⁴ G. Held, Dissertation, Universität Stuttgart 1974.
- ⁷⁵ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie Bd. III/a, Springer-Verlag, Berlin 1971.
- ⁷⁶ S. Glasstone, K. Laidler u. H. Eyring, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.
- ⁷⁷ A. Seeger, in: S. Flügge, Handbuch der Physik Bd. VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1955.
- ⁷⁸ A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, John Wiley, New York 1968.
- ⁷⁹ A. Seeger u. H. Mehrer, in: A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling u. D. Diehl, Vacancies and Interstitials in Metals, North-Holland, Amsterdam 1969.
- ⁸⁰ G. Korn u. Th. Korn, Mathematical Handbook for Scientists and Engineers, McGraw-Hill, New York 1968.
- ⁸¹ H. Versmold, J. Chem. Phys. **58**, 5649 [1973].
- ⁸² L. Beck, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1973.
- ⁸³ I. M. Rae u. R. Mason, Proc. Roy. Soc. London **A 304**, 487 [1968].