

Kernresonanzuntersuchung der Molekülrotation und Selbstdiffusion in festem Benzol: $T_{1\rho}$ -Spektroskopie

F. Noack, M. Weithase und J. von Schütz

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1707–1714 [1975]; eingegangen am 18. Oktober 1975)

*Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Molecular Rotation and Diffusion in Solid Benzene:
 $T_{1\rho}$ -Spectroscopy*

We have extended previous NMR investigations of the molecular motion in solid benzene to lower proton spin Larmor frequencies using the rotating frame ($T_{1\rho}$) technique. The new data show two relaxation mechanisms, namely the well-known *rotation* of the benzene rings around their sixfold axis and, additionally, the *self-diffusion* by vacancies. The rotation and diffusion was analyzed by computer optimization of the relaxation models of Haeberlen and Torrey, respectively. The parameters of rotation are essentially consistent with results derived recently from high-frequency T_1 measurements. The diffusion parameters are in agreement with preliminary low-frequency T_1 measurements, but reveal a dramatic discrepancy by nearly 4 orders of magnitude with respect to tracer experiments of Fox and Sherwood. This behaviour is discussed in terms of correlation effects similar to those observed in plastic and liquid crystals.

1. Problemstellung

In einer vorausgegangenen Arbeit¹ wurde anhand der Larmorfrequenz- und Temperaturabhängigkeit der Protonenspinrelaxationszeit T_1 in festem Benzol (C_6H_6) gezeigt, daß die im Megahertzbereich für die magnetische Relaxation maßgebliche, behinderte Rotation der Benzolringe um ihre 6zählige Achse aus der Sicht der Kernresonanz – abweichend von der seitherigen Vorstellung – nicht ausschließlich als einfach aktivierter, unkorrelierter Sprungprozeß abläuft. Breite und Asymmetrie des bei mehreren Larmor-Frequenzen in Funktion der Temperatur vermessenen T_1 -Minimums ließen deutliche, wenngleich geringe Abweichungen gegenüber dem von Haeberlen und Maier² durchgerechneten Modell unabhängiger Rotatoren erkennen, und sowohl die Größenordnung der Aktivierungsentropie wie auch der Temperaturgang der Aktivierungsenergie der den Meßdaten entnommenen rotatorischen Sprungzeit machten die Existenz korrelierter Moleküldrehungen wahrscheinlich. Die ernüchternde Kleinheit des hierfür im T_1 -Verlauf entscheidenden Effekts steht im Einklang mit theoretischen Abschätzungen³, wonach sich das zweite Moment der Protonenresonanzlinie in C_6H_6 beim Wechsel von unkorrelierter zu korrelierter Rotationsbewegung nur um wenige Prozente ändert.

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die aus unserer früheren T_1 -Analyse gewonnenen Aussagen zur Benzolringrotation womöglich durch $T_{1\rho}$ -Messungen zu verfeinern. Die $T_{1\rho}$ -Technik⁴ ent-

spricht durch die Vorgabe eines rotierenden Referenzsystems ($\rho \hat{=}$ rotating frame) weitgehend T_1 -Experimenten bei niedrigen, demzufolge direkt schwer zugänglichen und meist ungebräuchlichen Larmor-Frequenzen im kHz-Bereich; sie gestattet im Prinzip eine erhebliche Verlängerung der Hochtemperaturflanke eines Relaxationsdiagramms und damit eine sorgfältigere Bestimmung der Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Bewegungsprozesses. Infolge der relativ kleinen effektiven Larmor-Frequenz können im $T_{1\rho}$ -Experiment allerdings auch weitere, langsamere Bewegungen relaxationswirksam werden und die Sachlage komplizieren. In Benzol ist dies der Fall.

$T_{1\rho}$ -Ergebnisse über normales Benzol liegen bis jetzt in der Literatur, von kurzen Hinweisen^{5,6} auf unsere Arbeit abgesehen, nicht vor. Dennoch sind brauchbare Anhaltspunkte über die im Vergleich mit T_1 zu erwartenden Unterschiede bereits einer Publikation van Steenwinkels⁷ aus dem Jahre 1969 zu entnehmen, der mittels der Jeenerschen T_{1d} -Technik⁸ ($d \hat{=}$ dipolares Lokalfeld) nachweisen konnte, daß in der Nähe des Benzolschmelzpunktes neben der bekannten Rotation der C_6H_6 -Ringe um ihre 6zählige Symmetrieachse ein zweiter, stärker behinderter Umorientierungsprozeß zur Kernspinrelaxation beiträgt. Van Steenwinkel sah darin ein mögliches Anzeichen der oft gesuchten Drehsprünge um die 2zähligen Molekülachsen, seiner Deutung wurde jedoch schon

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. F. Noack, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, 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.

wenig später von O'Reilly und Peterson⁹ widersprochen und statt dessen die zunehmende Selbstdiffusion als wahrscheinlichste neue Relaxationsursache vorgeschlagen. Ein Vergleich des aus dem T_{1d} -Verlauf abschätzbaren Diffusionskoeffizienten mit inzwischen bekanntgewordenen Tracerexperimenten von Fox und Sherwood¹⁰ führt jedoch, wie im folgenden dargestellt wird, auf eklatante Unstimmigkeiten; sie zu klären war die zweite Zielsetzung unserer Arbeit.

2. Meßergebnisse

2.1. Meßtechnik. Die Messungen erfolgten an polykristallinem Benzol mit einem an anderer Stelle¹¹ detailliert beschriebenen, sowohl im Hoch- wie im Tieftemperaturbereich erprobten^{12,13} NMR-Impulsspektrometer konventioneller Bauart (Zeemanfeldstärke: $H_0 = 6576$ Oe; Protonen-Larmor-Frequenz: $\nu_0 = 28$ MHz; Magnetfeldstärke im rotierenden Referenzsystem: $H_1 \leq 36$ Oe; Temperaturbereich: $100\text{ K} \leq \vartheta \leq 1170\text{ K}$). Bei großen H_1 -Amplituden und langen $T_{1\varrho}$ -Zeiten ($H_1 \cdot T_{1\varrho} \geq 2$ Oe·s) ergaben sich leider, allerdings nicht ganz unerwartet (s. u.), systematische Schwierigkeiten, die im wesentlichen weder durch besonders sorgfältige Justierung¹¹ der Resonanzbedingung $\nu_0 = \nu_{\varrho}$ (ν_{ϱ} = Frequenz des H_1 -Feldes) oder durch Steigerung der Homogenität im rotierenden und statischen Zeemansystem ($\Delta H_1/H_1$ bzw. $\Delta H_0/H_0$) noch durch Verbesserung der Temperierung ($\Delta\vartheta/\vartheta$) oder der Empfängergeräuszeit (Δt) behoben werden konnten. $T_{1\varrho}$ -Messungen oberhalb der genannten Grenze ergaben neben einer leichten Tendenz des Relaxationsablaufs zur Nichtexponentialität allem Anschein nach zu kurze Zeiten, was z. B. deutlich bei Kontrollversuchen mit reinem Wasser zum Ausdruck kam. Hier zeigte sich mit wachsender H_1 -Amplitude im erfaßten Bereich ein 'unsinniges' Absinken der Protonenspinrelaxationszeit $T_{1\varrho}$ auf rund ein Viertel des Tieffeldplateaus, das der in diesem Fall gesicherten Feldunabhängigkeit von $T_{1\varrho}$ ¹⁴ ganz und gar zuwiderlief und – wegen der Richtung der Änderung – unmöglich von einer eventuellen Temperaturerhöhung in der Probenkammer infolge der eingestrahlten Hochfrequenz herrühren konnte. Ähnliche Unstimmigkeiten finden sich auch bei der Gegenüberstellung anderer in der Literatur vorliegender $T_{1\varrho}$ -Diagramme¹⁵ mit neueren $T_{1\varrho}$ -Tieffeldexperimenten¹⁶. Zudem fällt beim Studium der Arbeiten zum Thema Relaxation im rotierenden Magnetfeld auf, daß in den seltenen Beispielen¹⁷, wo in den 'kritischen' Bereich vorgestoßen wurde (bis maximal ca. 10 Oe·s), die Meßpunktfolgen in der Regel mehr oder weniger abrupt abbrechen, anstatt an die natür-

liche $T_{1\varrho}$ -Grenze anzuschließen; die beschriebene Problematik scheint demnach nicht ganz unbekannt zu sein. Wahrscheinliche Ursachen für die Langzeitgrenze der normalen $T_{1\varrho}$ -Technik sehen wir in Nichtlinearitäten der Empfängercharakteristik nach brutaler Übersteuerung sowie eventuell im Bloch-Siegert-Effekt¹⁸.

Bei festem Benzol kamen die Meßschwierigkeiten vor allem in der Nähe des Schmelzpunkts ($5,5^\circ\text{C}$) ins Spiel, weil hier die Relaxationsraten, an $T_{1\varrho}$ im Megahertzbereich orientiert, relativ klein werden können. Ob und inwieweit die dadurch bedingten $T_{1\varrho}$ -Unstimmigkeiten mit Hilfe der zuverlässigeren, aber im Tieffeld aufwendigeren T_1 -Technik¹⁶ beseitigbar sind, wird gegenwärtig untersucht; erste Versuche an Benzol bestätigen unsere Erwartungen nach einem normalen Übergang von der Hochfeld- zur Tieffeldrelaxation.

2.2. Ergebnisse. Als Meßproben dienten wie bei der vorausgegangenen T_1 -Analyse¹ entgaste Vakuumabfüllungen von C_6H_6 (Merck Uvasol) in polykristallinem Zustand. Durch eine sorgfältige T_1 -Kontrolle bei $\nu_0 = 28$ MHz wurde zunächst die Übereinstimmung mit früheren Befunden sichergestellt, anschließend für ausgewählte H_1 -Werte (2 bis 16 Oe) die Temperaturabhängigkeit von $T_{1\varrho}$ bestimmt. Die mittlere Streuung der Meßdaten betrug maximal $\pm 5\%$, ein deutlicher Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf die Ergebnisse ließ sich nicht fest-

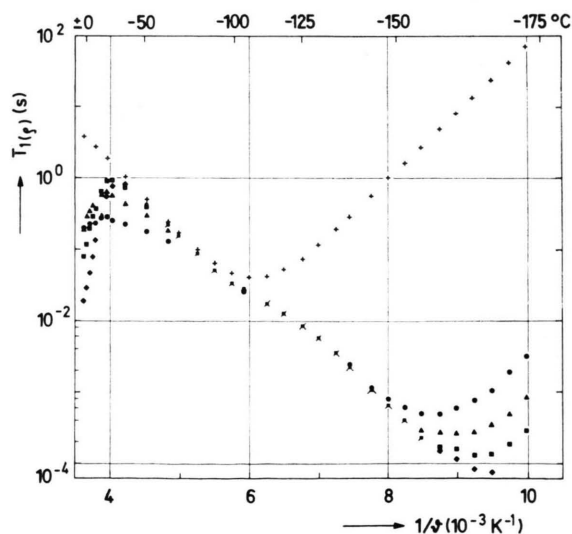


Abb. 1. Protonenspinrelaxationszeit $T_{1\varrho}$ in polykristallinem Benzol in Funktion der reziproken Temperatur bei mehreren H_1 -Feldstärken: 2 Oe (◆); 4 Oe (■); 8 Oe (▲) und 16 Oe (●). Zusammenfallende Meßpunkte: 2 und 4 Oe (◼); 2, 4 und 8 Oe (◻); 2, 4, 8 und 16 Oe (◻). Zum Vergleich T_1 bei 28 MHz (+).

stellen. Entsprechend der Darstellung in Referenz¹ ist der beobachtete Relaxationsverlauf in Abb. 1 logarithmisch in Funktion der reziproken Temperatur $1/\vartheta$ wiedergegeben. Anders als alle seitherigen T_1 -Messungen, die nur auf einen einzigen Relaxationsmechanismus hinweisen, zeigt $T_{1\varrho}$ bei den verwendeten H_1 -Feldstärken *zweierlei* molekulare Umorientierungen an, nämlich einen Tieftemperaturprozeß (TT), der das in seiner Lage vom HF-Feld abhängige Minimum verursacht (rechts im Bild), und einen Hochtemperaturprozeß (HT), der das drastische Absinken der Relaxationszeit knapp unterhalb des Benzolschmelzpunkts bewirkt (links im Bild), ohne daß hierbei ein Grenzwert erkennbar wird. Die zugrundeliegenden Mechanismen unterscheiden sich ersichtlich nicht nur durch die weit auseinanderliegenden Temperaturbereiche ihrer stärksten Relaxationseffektivität, sondern auch durch die Steigungen der $T_{1\varrho}$ -Asymptoten über der Temperaturachse, in denen sich die zugehörigen Aktivierungsenergien ausdrücken. Beides steht qualitativ im Einklang mit Beobachtungen van Steenwinkels⁷, der anhand der dipolaren Relaxationszeit T_{1d} erstmals zwei verschiedenen behinderte Molekülmulagerungen in festem Benzol erkannt hatte. Der Größenordnung nach fiel in Abb. 1 der T_{1d} -Verlauf einigermaßen in den Erwartungsbereich von $T_{1\varrho}$ für $H_1 \cong H_d = (M_2/3)^{1/2}$ (H_d : dipolares Lokalfeld; M_2 : zweites Moment), das sind im vorliegenden Fall¹ etwa 0,73 Oe; bei derart geringen Feldstärken waren mit der von uns benutzten Technik¹¹ keine $T_{1\varrho}$ -Messungen mehr möglich.

3. Diskussion

Eine grobe Abschätzung der Aktivierungsschwellen des TT- und HT-Prozesses aus den Steigungen des Relaxationsdiagramms bei ca. -100°C bzw. 0°C anhand eines Arrheniusansatzes

$$T_{1\varrho} = \text{const} \cdot \exp \{ \pm \Delta E / R\vartheta \} \quad (1)$$

(ΔE : Aktivierungsenergie, R : Gaskonstante) führt auf $\Delta E_{\text{TT}} \approx 4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{HT}} \approx 22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, d. h. auf Werte, die aus der T_1 -Spektroskopie für die *Rotation* der Benzolringe um die 6zählige Symmetrieachse und aus Tracerexperimenten für die *Selbstdiffusion* im Benzolgitter bekannt sind^{1, 2, 10}. Deshalb legten wir diese Vorstellungen einer quantitativen Kurvendiskussion zugrunde; Drehungen um die 2zähligen Molekülachsen gelten als mit der Gittersymmetrie (D_{2h}^{15}) unverträglich, worauf erstmals O'Reilly⁹ hinwies.

3.1. Rotation um 6zählige Achse (Tieftemperaturprozeß)

Das von Haeberlen und Maier durchgerechnete T_1 -Rotatormodell² — ortsfeste Molekülschwerpunkte, Drehsprünge der Benzolringe um ihre 6zählige Achse aus jeder der 6 Gleichgewichtslagen im Gitter in irgendeine der 5 anderen mit gleicher Sprungwahrscheinlichkeit, d. h. nach einer mittleren Verweilzeit („Sprungzeit“) τ_R , Relaxation durch dipolare magnetische Wechselwirkung zwischen den 192 Protonen von 8 Elementarzellen — läßt sich ohne weiteres auf $T_{1\varrho}$ übertragen, wenn man einige Standardverknüpfungen der Relaxationstheorie^{19, 20} heranzieht. Unter Beachtung der in Ref.¹ zur Erfassung eventueller Korrelationseffekte vorgeschlagenen Verfeinerungen ergibt sich danach für die zentrale Abhängigkeit der durch Rotationen (R) bedingten Relaxationsrate $1/T_{1\varrho(R)}$ von der Larmor-Frequenz im rotierenden H_1 -Feld und im statischen H_0 -Feld, $\omega_1 \equiv 2\pi\nu_1 = \gamma H_1$ bzw. $\omega_0 \equiv 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$ (γ : magnetogyrisches Verhältnis des Protons), ein aus vier Elementen [Gl. (2) – Gl. (5)] geschachteltes Gleichungssystem. Gleichung (2) verbindet $T_{1\varrho(R)}$ allgemein mit den Intensitätsspektren $J_{i(R)}$, $i = 0, 1$ und 2, der rotatorisch modulierten dipolaren magnetischen Proton-Proton-Wechselwirkung:

$$\frac{1}{T_{1\varrho(R)}} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_{0(R)}(2\omega_1) + 10J_{1(R)}(\omega_0) + J_{2(R)}(2\omega_0)] \quad (2)$$

($\hbar = h/2\pi$: Plancksche Konstante; $I = 1/2$: Protonenspin). Gleichung (3) spezifiziert diese $J_{i(R)}$ in Funktion der Larmor-Frequenzen ω_1 und ω_0 , der Sprungzeit τ_R sowie der von Haeberlen berechneten Strukturgrößen a_1 , a_2 und b_1 :

$$J_{1(R)}(\omega) = a_1 \frac{2\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2} + a_2 \frac{2\tau_R/2}{1 + \omega^2(\tau_R/2)^2} + b_1 \frac{2\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2}, \quad (3a)$$

$$J_{0(R)}(\omega) : J_{1(R)}(\omega) : J_{2(R)}(\omega) = 6:1:4. \quad (3b)$$

Gleichung 4 beschreibt die Abhängigkeit der Strukturgrößen von der absoluten Temperatur ϑ infolge der sich ändernden Benzoldichte ϱ in linearer Näherung (gegenüber Ref.¹ vereinfacht!):

$$a_1 = 0,75 \cdot 10^{-3} [\varrho(\vartheta)/\varrho(251 \text{ K})]^2 \text{ \AA}^{-6}, \quad (4a)$$

$$a_2 = 0,96 \cdot 10^{-3} [\varrho(\vartheta)/\varrho(251 \text{ K})]^2 \text{ \AA}^{-6}, \quad (4b)$$

$$b_1 = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-6}, \quad (4c)$$

$$\varrho(\vartheta) = \varrho(251 \text{ K}) [1 - 5,0 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 251 \text{ K})]. \quad (4d)$$

Gleichung (5) schließlich formuliert ein Ratengesetz für die mittlere Sprungzeit mit in Funktion der Temperatur linear variabler Aktivierungsschwelle ΔE , was auf drei anpaßbare Modellparameter hinausläuft:

$$\tau_R = \nu_0^{-1} \exp \{ -\Delta S/R \} \cdot \exp \{ \Delta E/R\vartheta \}, \quad (5a)$$

$$\Delta E = \Delta E(\vartheta_0) + \beta(\vartheta - \vartheta_0), \quad (5b)$$

$$\Delta S = \Delta S(\vartheta_0) + \beta \ln(\vartheta/\vartheta_0) \quad (5c)$$

(ΔE : Aktivierungsenergie der Rotation; ΔS : zugehörige Aktivierungsentropie; $\Delta E(\vartheta_0)$ und $\Delta S(\vartheta_0)$: Werte bei der Debye-Temperatur von Benzol, $\vartheta_0 = 130,5$ K; β : linearer Temperaturkoeffizient; ν_0 : Gittertorsionsfrequenz).

Die Anpassung der Gln. (2) bis (5) an die Tieftemperaturmeßdaten aus Abb. 1 durch Optimierung²¹ der drei Parameter

$$\tau_0 \equiv \nu_0^{-1} \exp \{ -\Delta S(\vartheta_0)/R \},$$

$\Delta E(\vartheta_0)$ und β erbrachte leider nicht die gegenüber der T_1 -Analyse¹ erhoffte Präzisierung des bedeutsamen Temperaturkoeffizienten β . Wegen des relativ starken T_1 -Einflusses¹ auf $T_{1\varrho}$ über die $J_{1(R)}$ - und $J_{2(R)}$ -Terme des Gleichungssystems erwies sich der berechnete $T_{1\varrho(R)}$ -Anstieg links vom Minimum auch bei konstanter Aktivierungsenergie als erheblich gekrümmt, so daß die Kurvenanpassung trotz der langen Meßstrecke eine von $\beta \neq 0$ herrührende Biegung nur mühsam und nicht zwingend herausfand. Im Einklang mit der T_1 -Auswertung ergaben unsere Optimierungsversuche zwar zum Teil eine mit der Temperatur leicht ansteigende Aktivierungsenergie, aber für eine sichere Aussage war der Effekt offenbar zu klein. Störend wirkte die schon bei T_1 bemerkte Gültigkeitsgrenze des Modells im Bereich des Relaxationsminimums, wo die Theorie eine tiefere und spitzere als die experimentell beobachtete Talsohle fordert. Bei $T_{1\varrho}$ wurde diese Art Diskrepanz mehrfach gefunden^{17, 22}, so daß weniger eine Schwäche des zur Diskussion stehenden speziellen Modells, sondern eher eine prinzipielle Schwierigkeit vorzuliegen scheint. Bemühungen zur Behebung des Mangels, u. a. mit Hilfe eines Korrelationsfaktors¹, blieben ohne Erfolg, und nur durch Unterdrückung einiger Punkte um den Minimalwert von $T_{1\varrho(R)}$ herum gelang eine visuell gute Optimierung. Das Resultat ohne diesen (unerlaubten) Kunstgriff ist in Abb. 2 dargestellt, die zugehörigen Parameter nennt Tabelle 1. Da die unbefriedigende Qualität der Anpassung (Standardabweichung pro Punkt 15%)

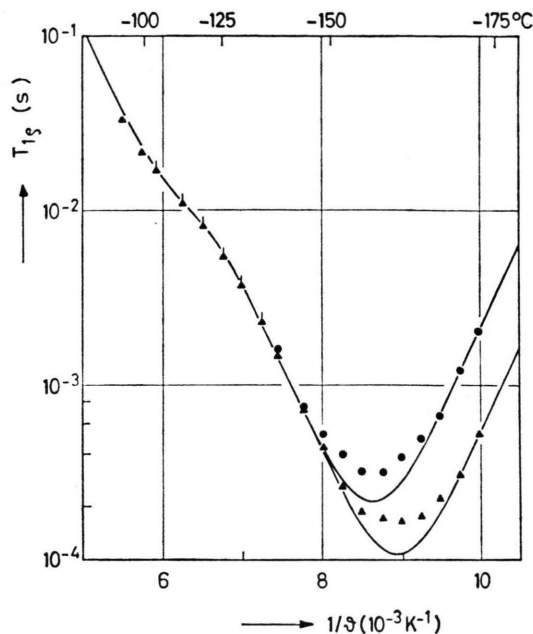


Abb. 2. Protonenspinrelaxationszeit $T_{1\varrho}$ in polykristallinem Benzol im Tieftemperaturbereich. Punkte: Meßwerte bei $H_1 = 8$ Oe (\blacktriangle) und $H_1 = 16$ Oe (\bullet). Zusammenfallende Meßpunkte 8 und 16 Oe (\blacktriangle). Kurvenzüge: Computeranpassung nach Gl. (2) – Gl. (5) ($\tau_0 = 4,98 \cdot 10^{-15}$ s, $\Delta E(\vartheta_0) = 4,49$ kcal \cdot mol $^{-1}$).

Tab. 1. NMR-Ergebnisse und theoretische Abschätzungen über die thermisch aktivierte molekulare Rotation um die 6-zählige Symmetrieachse in festem Benzol. (a) Computeroptimierung an sämtliche Meßpunkte gemäß Abbildung 2. (b) Computeroptimierung ohne $T_{1\varrho}(1/\vartheta)$ -Minimumsbereich (siehe Text).

Methode	$\tau_0 \equiv \nu_0^{-1} \cdot \exp \{ -\Delta S(\vartheta_0)/R \}$ s	$\Delta E(\vartheta_0)$ kcal \cdot mol $^{-1}$	β kcal \cdot mol $^{-1} \cdot$ K $^{-1}$
$T_{1\varrho}$ (a)	$4,98 \cdot 10^{-15}$	4,49	(0)
(b)	$7,82 \cdot 10^{-15}$	4,36	(0)
T_1 ¹	$1,37 \cdot 10^{-14}$	4,11	$2,49 \cdot 10^{-3}$
theoret. ²³		1,42 – 2,41	
theoret. ²⁴		1,8 – 3,2	

einen einwandfreien Schluß über den Temperaturkoeffizienten verbot, wurde beim abschließenden Kurvenfit vorsichtshalber $\beta = 0$ gesetzt, d. h. die von der $T_{1\varrho}$ -Technik gegenüber den T_1 -Messungen erwartete Verfeinerung der Nicht-Arrhenius Sprungzeitcharakteristik kam nicht zustande. So ist das wesentliche Ergebnis der $T_{1\varrho(R)}$ -Analyse darin zu sehen, daß hinsichtlich Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor im Rahmen der Meß- und Auswertefehler zwischen $T_{1\varrho}$ - und T_1 -Spektroskopie weitgehende Übereinstimmung besteht. Gegenwärtig bekannte

theoretische Abschätzungen^{23, 24} der rotatorischen Aktivierungsschwelle liegen hingegen erheblich niedriger als die experimentellen Daten (s. Tab. 1); in allen bisherigen Rechnungen blieben eventuelle korrelierte Moleküldrehungen unberücksichtigt.

3.2. Selbstdiffusion durch Leerstellen (Hochtemperaturprozeß)

Zur Beschreibung der $T_{1\rho}$ -Relaxation in festem Benzol durch Selbstdiffusion (D) bietet sich ein von Torrey²⁵ ursprünglich für T_1 und kubisch-flächenzentrierte (kfz) Gitter entwickeltes Random-Walk-Modell an, wenn man die orthorhombische C_6H_6 -Struktur²⁶ (Kantenlängen der Elementarzelle bei 251 K: $a = 7,44 \text{ \AA}$, $b = 9,65 \text{ \AA}$, $c = 6,81 \text{ \AA}$) näherungsweise als leicht verzerrte kfz-Struktur (mittlere Kantenlänge der Elementarzelle: $\bar{a} = (a b c)^{1/3} = 7,88 \text{ \AA}$) ansieht. Auf $T_{1\rho}$ übertragen^{9, 20, 27} ergibt die Torreysche Theorie – unkorrelierte Diffusions-sprünge der Moleküle auf benachbarte freie Gitterplätze, Relaxation durch intermolekulare dipolare magnetische Wechselwirkung der auf Gitterpunkten angenommenen Protonen – in zu Gl. (2) analoger Schreibweise

$$\frac{1}{T_{1\rho(D)}} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_{0(D)}(2\omega_1) + 10 J_{1(D)}(\omega_0) + J_{2(D)}(2\omega_0)] \quad (6)$$

mit

$$J_{1(D)}(\omega) = \frac{8 \pi c n \tau_D}{15 k^3 l^3} G(k, \omega \tau_D/2) \quad (7a)$$

und

$$J_{0(D)}(\omega) : J_{1(D)}(\omega) : J_{2(D)}(\omega) = 6 : 1 : 4. \quad (7b)$$

Hierbei bedeuten neben den bereits eingeführten Größen n die Zahl der Gitterpunkte pro Volumen der Einheitszelle (kfz: $4/\bar{a}^3$), c die Zahl der Spins pro Gitterpunkt (Benzol: 6), τ_D die mittlere Verweilzeit („Sprungzeit“) der Moleküle zwischen zwei Diffusionsschritten, l die Schrittweite, k einen Normierungsfaktor (kfz: 0,743) und $G(k, \omega \tau_D/2)$ eine tabellierte Funktion²⁵, die für $k = 0,743$ und $\omega \tau_D/2 \gg 1$ asymptotisch in die Form

$$G_{kfz}(k, \omega \tau_D/2) = \frac{1 - 1/(12 k^2)}{4 k (\omega \tau_D/2)^2} = \frac{0,285}{(\omega \tau_D/2)^2} \quad (7c)$$

übergeht. Allein dieser Bereich ist für das vorliegende Problem interessant, weil alle Meßpunkte *rechts* von dem nach Gl. (6) zu erwartenden $T_{1\rho(D)}$ -Minimum liegen (s. Abbildung 1). In diesem Grenz-

fall reduziert sich die Theorie, unter zusätzlicher Beachtung von $\omega_0 \gg \omega_1$ (Megahertz- bzw. Kilohertzfrequenzen) und $l = \bar{a}/\sqrt{2}$ (Sprung auf benachbarten freien Gitterplatz), auf die einfache quadratische Dispersionsrelation

$$\frac{1}{T_{1\rho(D)}} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) 6 \frac{8 \pi c n \tau_D}{15 k^3 l^3} \frac{0,285}{(\omega_1 \tau_D)^2} = \frac{3,14 \cdot 10^8}{\omega_1^2 \tau_D} \text{ s}^{-1}, \quad (8)$$

die zusammen mit der Einstein-Beziehung

$$\tau_D = l^2 / (6 D) = \bar{a}^2 / (12 D) \quad (9)$$

und einem Arrhenius-Ansatz für den Selbstdiffusionskoeffizienten D ,

$$D = D_0 \exp \{ -\Delta E / R \vartheta \}, \quad (10)$$

den benötigten Modellzusammenhang zwischen $T_{1\rho(D)}(\vartheta)$ und $D(\vartheta)$ herstellt (D_0 : Präexponentialfaktor, ΔE : Aktivierungsenergie der Diffusion). Das Modell besitzt zwei anpaßbare Parameter (D_0 , ΔE), ein Gl. (5) entsprechendes allgemeineres Temperatugesetz schien uns wegen der Enge des relevanten Temperaturintervalls nicht angebracht.

Um aus den Messungen D zu gewinnen, wurde zunächst der „experimentelle“ $T_{1\rho(D)}$ -Verlauf in Schmelzpunktnähe aus der totalen Relaxationsrate $1/T_{1\rho}$ durch Abzug des Rotationsanteils $1/T_{1\rho(R)}$ ermittelt, und zwar gemäß der Subtraktionsregel

$$1/T_{1\rho(D)} = 1/T_{1\rho} - 1/T_{1\rho(R)} \quad (11)$$

und den $T_{1\rho(R)}$ -Daten aus Abschnitt 3.1. Die danach mittels Computeranpassung²¹ der Gln. (8) bis (10) an die $T_{1\rho(D)}$ -Punkte im zuverlässigen H_1 -Bereich (s. Abb. 3) berechneten Parameterwerte des Diffusionskoeffizienten (D_{NMR}) sind in Tab. 2 den von Fox und Sherwood¹⁰ aus ^3H - und ^{14}C -Tracerexperimenten entnommenen Konstanten (D_{Tracer}) gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt nur hinsichtlich der Aktivierungsenergie befriedigende Übereinstimmung, die Präexponentialfaktoren und damit die Absolutwerte von D_{NMR} und D_{Tracer} differieren hingegen um etwa 4 Größenordnungen! Qualitativ war uns die Existenz einer erheblichen Unstimmigkeit bereits anhand der van Steenwinkelschen Arbeit⁷ aufgefallen, weil keinerlei Anzeichen für ein $T_{1\rho}$ -Minimum vorlagen, obwohl es bei einer durch D_{Tracer} und Gl. (9) bestimmten magnetischen Korrelationszeit τ_D hätte der Fall sein müssen. Gelegentlich früherer NMR- und Traceruntersuchungen in der flüssigen Phase von Benzol war eine ähnliche Problematik nicht aufgetaucht²⁸.

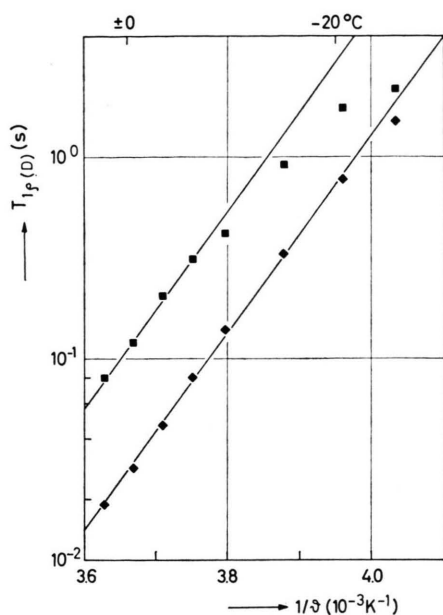


Abb. 3. Protonenspinrelaxationszeit $T_{1\rho}$ in polykristallinem Benzol im Hochtemperaturbereich. Punkte: Nach Gl. (11) auf $T_{1\rho(D)}$ umgerechnete Meßwerte bei $H_1=2$ Oe (◆) und $H_1=4$ Oe (■). Kurvenzüge: Computeranpassung nach Gl. (8) — Gl. (10) ($D_0=16,4 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta E=22,46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tab. 2. NMR- und Tracer-Ergebnisse über die Selbstdiffusion durch Leerstellen in festem Benzol.

Methode	D_0 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	ΔE $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$T_{1\rho}$	$1,64 \cdot 10^1$	22,46
^3H -Tracer ¹⁰	$1,53 \cdot 10^5$	23,14
^{14}C -Tracer ¹⁰	$1,43 \cdot 10^5$	23,09

Um naheliegenden Einwänden gegen die Qualität der benutzten Theorie zu begegnen, sind drei Anmerkungen wichtig, nämlich: (1) Allein aus dem Ausbleiben des $T_{1\rho(D)}$ -Minimums bis zu den niedrigsten verwertbaren Larmor-Frequenzen ω_1 ($\approx 2 \cdot \pi \cdot 8 \cdot 10^3 \text{ Hz}$) und der damit verbundenen Ungleichung¹⁹

$$\omega_1 \tau_D = \omega_1 l^2 / (6 D_{\text{NMR}}) > 1 \quad (12)$$

folgt weitgehend modellunabhängig, allerdings unter der Annahme $l = \bar{a}/\sqrt{2}$, das eklatante Mißverhältnis $D_{\text{NMR}}/D_{\text{Tracer}} \leq 1/40$. Die Diskrepanz kann also nicht ausschließlich in der sicherlich stark vereinfachenden NMR-Auswertung nach Torrey gesucht werden, zumal bekannt ist, daß die bisherigen Verfeinerungen der translatorischen Relaxationstheorie^{29, 30} allenfalls minimale Korrekturen nach sich ziehen. (2) Die Konstante in Gl. (8) ($3,14 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$) liefert durch Vergleich der Relaxationsrate mit

der Powlesschen Beziehung²⁷

$$\frac{1}{T_{1\rho(D)}} = \frac{\gamma^2 M_2}{2,33 \omega_1^2 \tau_D} \text{ s}^{-1} \quad (13)$$

ein zweites Moment $M_2 = 1,02 \text{ Oe}^2$, was dem experimentell beobachteten, durch intermolekulare dipolare magnetische Proton-Proton-Wechselwirkung verursachten Wert bei voll wirksamer Benzolringrotation ($0,77 \text{ Oe}^2$)³¹ sehr nahe kommt. Die Übereinstimmung stützt die Torreysche Theorie und rechtfertigt ihre Vereinfachungen, wie z. B. die Platzierung der Spins auf die Molekülzentren. (3) Eine Berücksichtigung von durch Diffusionsschritte induzierten molekularen Drehbewegungen verkürzt die theoretische Relaxationszeit, d. h. würde gegebenenfalls einen noch kleineren als den ermittelten Diffusionskoeffizienten D_{NMR} ergeben; ein solcher Mechanismus ist also zur Erklärung des Sachverhalts ungeeignet.

Diskrepanzen der geschilderten Art und Richtung sind bekannt von Diffusionsuntersuchungen an plastischen Kristallen mit niedriger Schmelzentropie ΔS_f , wo sie im Fall $\Delta S_f \leq 4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ nicht nur hinsichtlich D_0 , sondern sogar bei ΔE auftreten³². Benzol, das seiner Natur nach eine Stellung zwischen plastischen und normalen Molekulkristallen einnimmt, paßt mit $\Delta S_f = 8,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ gut³³ in dieses Schema. Die Ursachen der Differenzen blieben bis heute umstritten, nicht zuletzt deshalb, weil mit der Verfeinerung der Experimentierkunst manche der Unstimmigkeiten verschwanden²². Zur Diskussion stehen vor allem Korrelationsmechanismen in der Umgebung von Gitterfehlern^{17, 22, 32} sowie methodische Meßverfälschungen infolge paramagnetischer Verunreinigungen³⁴. Im vorliegenden Fall schließen wir paramagnetische Zentren zur Erklärung des anomalen $D_{\text{NMR}}/D_{\text{Tracer}}$ -Verhältnisses aus, da man ihnen eine relaxationszeitverlängernde Wirkung zuschreiben müßte, was ungewöhnlich wäre. Zudem sollte in diesem Bild anstelle der im Bereich kleiner $T_{1\rho} \cdot H_1$ -Produkte beobachteten quadratischen $T_{1\rho(D)}$ -Frequenzabhängigkeit eher ein Wurzelgesetz^{19, 35} vorgefunden werden. Auch die alternativ in Frage kommenden Korrelationseffekte liefern vordergründig keine Lösung des Problems, wie folgende Überlegung verdeutlicht: Aufgrund des Isotopeneffekts sind in Benzol nach Fox¹⁰ Einfachleerstellen die Träger der Selbstdiffusion, und für einen solchen Mechanismus im kfz-Gitter berechnete Wolf²⁹ anhand der unterschiedlichen Statistik von ‚Massensprüngen‘ und ‚Leerstellenbegegnungen‘ einen zeit-

lichen Korrelationsfaktor $f' = D_{\text{NMR}}/D_{\text{SD}} = 0,73$ (D_{SD} : makroskopischer, unkorrelierter Selbstdiffusionskoeffizient); zusammen mit dem seit langem bekannten räumlichen Korrelationsfaktor³⁶ $f = D_{\text{Tracer}}/D_{\text{SD}} = 0,781$ ergibt sich demnach $D_{\text{NMR}}/D_{\text{Tracer}} = 0,94$, was weitab von dem gewünschten Faktor 10^{-4} liegt und die zur Diskussion stehende Diskrepanz so gut wie gar nicht mindert. Es scheint deshalb zweifelhaft, ob die benötigte riesige Korrektur auf dem Wolfschen Weg je zu erreichen ist.

Mit Hilfe einer formalen Uminterpretation zweier Größen in Gl. (8) und Gl. (9) kommt man dagegen ohne weiteres ans Ziel. Nahegelegt dadurch, daß eine theoretische Abschätzung³⁷ von D_0 anhand kalorischer Daten die Größenordnung des Tracerresultats stützt und dadurch Skepsis gegenüber der NMR-Analyse auslöst, bietet sich folgende Möglichkeit zur Behebung der Anomalie: Bei der Auswertung der Kernspinrelaxation wurde, der Vorstellung eines Leerstellenmechanismus entsprechend, die Sprungweite der maßgeblichen Spinabstände zu $l = \bar{a}/\sqrt{2}$ angenommen. Läßt man diesen entscheidenden Ansatz fallen, so kann auch im Rahmen des Torrey-Modells Übereinstimmung zwischen D_{NMR} und D_{Tracer} erzwungen werden, indem man in Gl. (8) bei Konstanz des (experimentell festgelegten) Produkts

$l^3 \tau_D$ derart die Schrittweite l vergrößert sowie die Sprungzeit τ_D verkürzt ($l \rightarrow l'; \tau_D \rightarrow \tau_D'$), daß der neue Quotient $l'^2/6 \tau_D'$ den Wert des Tracer-Diffusionskoeffizienten annimmt. Numerisch führt die geschilderte Angleichung auf $l' \approx 10^{4/5} l$ und $\tau_D' \approx 10^{-12/5} \tau_D$, also auf ein durchaus noch mit der Antiminimumsbedingung $\omega_1 \tau_D' > 1$ [s. Gl. (12)] verträgliches Resultat. Ob und inwieweit die somit von D_{NMR} auf l' übertragene Problematik leichter interpretierbar ist als die alternative Sachlage unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten – immerhin sind die Differenzen rein zahlenmäßig weitaus geringer – bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. T_1 -Tiefeldmessungen zur Überprüfung bzw. Präzisierung des $T_{1\rho}$ -Ergebnisses werden gegenwärtig durchgeführt. Darüber hinaus wünschenswert scheinen uns Tracerexperimente an verwandten Systemen wie z. B. C_6F_6 , dessen NMR-Relaxationsdiagramm umfassend vorliegt³⁸ und völlig andere molekulare Bewegungsprozesse ausweist als normales Benzol.

Wir danken unseren Kollegen, insbesondere Dr. M. Stohrer, für ihre Hilfe und Ratschläge. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- ¹ J. Wendt u. F. Noack, Z. Naturforsch. **29a**, 1660 [1974].
- ² U. Haebleren u. G. Maier, Z. Naturforsch. **22a**, 1236 [1967].
- ³ P. Rigny, Physica **59**, 707 [1972].
- ⁴ D. Ailion, Adv. Magnetic Resonance **5**, 177 [1971].
- ⁵ J. Wendt, F. Noack u. M. Weithase, Verhandl. DPG (VI) **7**, 432 [1972].
- ⁶ F. Noack u. M. Weithase, Verhandl. DPG (VI) **8**, 652 [1973].
- ⁷ R. van Steenwinkel, Z. Naturforsch. **24a**, 1526 [1969].
- ⁸ (a) J. Jeener u. P. Broekaert, Phys. Rev. **157**, 232 [1967]; (b) J. Jeener, Adv. Magnetic Resonance **3**, 205 [1968].
- ⁹ D. O'Reilly u. E. Peterson, J. Chem. Phys. **56**, 5536 [1972].
- ¹⁰ (a) J. Sherwood, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **9**, 37 [1969]; (b) R. Fox u. J. Sherwood, Transact. Faraday Soc. **67**, 3364 [1971].
- ¹¹ M. Weithase, Dissertation, Universität Stuttgart 1973.
- ¹² M. Weithase, F. Noack u. J. von Schütz, Z. Phys. **246**, 91 [1971].
- ¹³ M. Weithase u. F. Noack, Z. Phys. **270**, 319 [1974].
- ¹⁴ R. Hausser, Dissertation, Universität Stuttgart 1964.
- ¹⁵ (a) R. Dong, W. Forbes u. M. Pinar, J. Chem. Phys. **55**, 145 [1971]; (b) R. Dong, W. Forbes u. M. Pinar, Solid State Commun. **9**, 151 [1971].
- ¹⁶ W. Wölfel, F. Noack u. M. Stohrer, Z. Naturforsch. **30a**, 437 [1975].
- ¹⁷ (a) J. Chezeau, J. Dufourcq u. J. Strange, Mol. Phys. **20**, 305 [1971]; (b) N. Boden, J. Cohen u. P. Davis, Mol. Phys. **23**, 819 [1972]; (c) R. Folland, R. Jackson, J. Strange u. A. Chadwick, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1713 [1973].
- ¹⁸ J. Seiden, C. R. Acad. Sci. Paris **240**, 2228 [1955].
- ¹⁹ A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1962.
- ²⁰ D. Look u. I. Lowe, J. Chem. Phys. **44**, 2995 [1966].
- ²¹ G. Held, Dissertation, Universität Stuttgart 1974.
- ²² A. Chadwick, J. Chezeau, R. Folland, J. Forrest u. J. Strange, J. Chem. Soc., Faraday Transact. **71**, 1610 [1975].
- ²³ M. Sanquer u. J. Messenger, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **20**, 107 [1973].
- ²⁴ R. Boyd, C. Fyfe u. D. Wright, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1355 [1974].
- ²⁵ (a) H. Torrey, Phys. Rev. **92**, 962 [1953]; (b) H. Torrey, Phys. Rev. **96**, 690 [1954]; (c) H. Resing u. H. Torrey, Phys. Rev. **131**, 1102 [1963].
- ²⁶ Landolt-Börnstein, Neue Serie **5a**, 270 [1971].
- ²⁷ J. Powles, A. Begum u. M. Norris, Mol. Phys. **17**, 489 [1969].
- ²⁸ R. Hausser, G. Maier u. F. Noack, Z. Naturforsch. **21a**, 1410 [1966].
- ²⁹ D. Wolf, Z. Naturforsch. **26a**, 1816 [1971].
- ³⁰ C. Sholl, J. Phys. C **7**, 3378 [1974].
- ³¹ E. Andrew u. R. Eades, Proc. Roy. Soc. London A **218**, 537 [1953].
- ³² (a) P. Bladon, N. Lockhart u. J. Sherwood, Mol. Phys. **20**, 577 [1971]; (b) A. Chadwick u. J. Sherwood, in: Diffusion Processes, ed. by J. Sherwood, Gordon and Breach, London 1971; (c) J. Tanner, J. Chem. Phys. **56**, 3850 [1972]; (d) P. Bladon, N. Lockhart u. J. Sherwood, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **19**, 315 [1973].
- ³³ A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, John Wiley, New York 1968.
- ³⁴ F. Volino, Mol. Phys. **27**, 821 [1974].

³⁵ H. Rorschach, *Physica* **30**, 38 [1964].

³⁶ (a) J. Bardeen u. C. Herring, in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, ed. by W. Shockley, John Wiley, New York 1952; (b) A. LeClaire, *Phys. Chem., an Advanced Treatise* **10**, 261 [1970].

³⁷ R. Baughman u. D. Turnbull, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1375 [1971].

³⁸ (a) S. Albert, H. Gutowsky u. J. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **56**, 2844 [1972]; (b) N. Boden, P. Davis, C. Stam u. G. Wesselink, *Mol. Phys.* **25**, 87 [1973].