

den bekannten Verfahren<sup>3, 7, 8</sup> die natürliche Linienbreite  $\Gamma$  und die DEBYE-WALLER-Faktoren ( $f$  für die Quelle und  $f'$  für den Absorber) bei 20,4 °K und 80 °K bestimmt werden. Für  $f$  und  $f'$  ergeben sich folgende Werte:

Temperatur	$f$	$f'$
80 °K	$0,069 \pm 0,012$	$0,032 \pm 0,003$
20,4 °K	$0,217 \pm 0,037$	$0,166 \pm 0,015$

woraus man für die DEBYE-Temperaturen von Platin und Gold

$\Theta_{\text{Pt}} = (197 \pm 16) \text{ °K}$  und  $\Theta_{\text{Au}} = (171 \pm 8) \text{ °K}$  erhält.

Die auf die endliche Absorberdicke korrigierte Linienbreite ergibt sich zu

$$\Gamma = (2,06 \pm 0,21) \cdot 10^{-7} \text{ eV},$$

was einer Halbwertszeit von

$$T_{1/2} = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

in guter Übereinstimmung mit dem elektronisch gemessenen Wert von  $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$  entspricht. Die beobachtete Isomerieverschiebung beträgt  $(3,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ eV}$ . Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Messungen, die kürzlich von ROBERTS und THOMSON<sup>9</sup> bekanntgegeben wurden.

Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ danken wir für die stetige Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. W. MEISSNER und Herrn Dr. WIEDEMANN von der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danken wir für ihre tatkräftige Unterstützung.

- <sup>7</sup> W. VISSCHER, Los Alamos Sci. Lab., unveröffentlicht.  
<sup>8</sup> S. MARGULIES u. J. EHRMANN, Nucl. Instrum. Meth. **12**, 131 [1961].  
<sup>9</sup> L. D. ROBERTS u. J. O. THOMSON, Phys. Rev. **129**, 664 [1963].

## Kernmagnetische Messungen an einem linearen Polyäthylen

### I. Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$ und Linienform<sup>1</sup>

Von U. HAEBERLEN, R. HAUSSER und F. NOACK

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 689—700 [1963]; eingegangen am 1. März 1963)

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und die Form des Kernresonanzsignals der Protonen eines linearen Polyäthylens (Marlex 50, Typ 15) wurden mit einer Impulsapparatur bei 28 MHz zwischen  $-150^\circ\text{C}$  und  $+180^\circ\text{C}$  untersucht. Die Ergebnisse an festem und geschmolzenem Polyäthylen lassen sich durch drei verschiedene Bewegungsformen der Polyäthylen-Moleküle erklären, die mit steigender Temperatur angeregt werden. Die Theorie von SOLOMON<sup>2</sup> wird dazu auf einige anisotrope Bewegungen angewandt.

Polyäthylen wurde bereits in zahlreichen Arbeiten<sup>3</sup> kernmagnetisch untersucht, um in Ergänzung röntgenographischer, ultrarotspektroskopischer, dilatometrischer, dielektrischer, mikroskopischer und mechanischer Messungen Aufschluß über Struktur und molekulare Bewegungsvorgänge zu erhalten.

Die Untersuchungsmethode der Kernresonanz ist dazu geeignet, da die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und die Form des Kernsignals — dies sind die beiden meist benutzten Meßgrößen — von den statischen und dynamischen Eigenschaften der Substanz, also von der Struktur und den inneren Bewegungen abhängen.

Grundlage für die Auswertung von  $T_1$ -Messungen

ist meistens die Theorie von BLOEMBERGEN<sup>4</sup> und SOLOMON<sup>2</sup>. Darin sind im einfachsten Fall für  $T_1$  die Magnetfelder der sich statistisch regellos bewegenden magnetischen Kerndipole verantwortlich. In die angegebenen Endformeln geht die Annahme ein, daß die Relativbewegungen zweier miteinander wechselwirkender Dipole räumlich isotrop sind, daß also vom einen Dipol aus gesehen die Verbindungsline zum zweiten Dipol nacheinander hinreichend schnell in sämtliche Raumrichtungen weist. Diese Voraussetzung ist im festen und geschmolzenen PÄ jedoch nicht erfüllt. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, dieser Tatsache — wenigstens teilweise — quantitativ gerecht zu werden.

<sup>1</sup> Teile der vorliegenden Veröffentlichung wurden vorgetragen; vgl. Phys. Verh. **12**, 113 [1961] und **13**, 209 [1962].

<sup>2</sup> I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

<sup>3</sup> H. THURN, Kolloid-Z. **179**, 11 [1961], dort weitere Zitate.

<sup>4</sup> N. BLOEMBERGEN, Dissertation, Utrecht 1948.



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 digitized 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.

## I. Theorie

### 1. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$ bei anisotropen Bewegungen<sup>5</sup>

Wir knüpfen an die Theorie von SOLOMON<sup>2</sup> an. Er berechnet für ein 2-Spin-System (Spin jeweils  $I = \frac{1}{2}$ ) die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den vier Eigenzuständen und erhält für gleiche Teilchen:

$$1/T_1 = 2(w_1 + w_2) \quad \text{mit} \quad (1)$$

$$w_1 = \frac{1}{4t\hbar^2} \left| \int_0^t F_1(t') \cdot e^{-i\omega_0 t'} dt' \right|^2, \quad (2)$$

$$w_2 = \frac{1}{t\hbar^2} \left| \int_0^t F_2(t') \cdot e^{-2i\omega_0 t'} dt' \right|^2, \quad (3)$$

$$F_1(t) = -\frac{3}{2}k \sin \vartheta(t) \cdot \cos \vartheta(t) \cdot e^{i\varphi(t)}, \quad (4)$$

$$F_2(t) = -\frac{3}{4}k \sin^2 \vartheta(t) \cdot e^{2i\varphi(t)}, \quad (5)$$

$$k = (\gamma^2 \hbar^2) / r_{12}^3 \quad (6)$$

und in dem von ihm explizit durchgerechneten Fall statistisch isotroper Bewegungen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\tau_c}{\hbar^2} \left\{ \frac{\overline{|F_1(t)|^2}}{1 + \omega_0^2 \cdot \tau_c^2} + \frac{4 \cdot \overline{|F_2(t)|^2}}{1 + 4 \omega_0^2 \cdot \tau_c^2} \right\}. \quad (7)$$

Überführung von (2) in ein Doppelintegral (Variable  $t'$  und  $t''$ ) und anschließende Substitution  $\tau = t' - t''$  ergibt

$$w_1 = \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ \int_0^t d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_{-t}^t F_1(t') \cdot F_1^*(t' - \tau) dt' + \int_{-t}^0 d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_0^{t+\tau} F_1(t') \cdot F_1^*(t' - \tau) dt' \right\}. \quad (9)$$

Einsetzen von (8) und Scharmittelbildung liefert

$$w_1 = \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ \int_0^t d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_{-t}^t (|F_1^0|^2 + G_1^1(\tau)) dt' + \int_{-t}^0 d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_0^{t+\tau} (|F_1^0|^2 + G_1^1(\tau)) dt' \right\}. \quad (10)$$

Für die mit  $G_1^1(\tau)$  bezeichnete Korrelationsfunktion von  $F_1^1(t)$  machen wir den üblichen Ansatz<sup>8</sup>

$$G_1^1(\tau) = \overline{|F_1^1(t)|^2} \cdot \exp \{-|\tau|/\tau_c\}. \quad (11)$$

Aus (10) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ t \int_{-t}^{+t} e^{i\omega_0 \tau} |F_1^0|^2 d\tau + t \int_{-t}^{+t} e^{-i\omega_0 \tau} G_1^1(\tau) d\tau - 2 \int_0^t \tau \cdot \cos \omega_0 \tau \cdot |F_1^0|^2 d\tau - 2 \int_0^t \tau \cdot \cos \omega_0 \tau \cdot G_1^1(\tau) d\tau \right\} \\ &= \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ I_1 + I_2 + I_3 + I_4 \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

<sup>5</sup> N. BLOEMBERGEN<sup>6</sup> wendet die Theorie von A. G. REDFIELD<sup>7</sup> auf ein 2-Spin-System identischer Teilchen bei anisotropen Bewegungen an. Der von ihm durchgerechnete Spezialfall stimmt für  $\vartheta = \frac{1}{2}\pi$  nach einigen Berichtigungen mit unserer Gl. (16) überein. Seine Ergebnisse sind etwas allgemeiner als unsere; sie zeigen, daß bei aufgespaltenen Dubletts Kreuzrelaxationseffekte auftreten. Wie sich nach Integration seiner Bewegungsgleichungen jedoch zeigt, ver-

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis,  $r_{12}$  der stets als konstant angenommene Abstand der beiden Spins,  $\tau_c$  die als einheitlich angenommene Korrelationszeit der Bewegungen,  $\omega_0$  die LARMOR-Frequenz;  $\vartheta$  und  $\varphi$  sind die Zenith- und Azimutwinkel der Verbindungsgeraden der beiden Spins in einem in Feldrichtung  $\mathfrak{H}_0$  orientierten Polarkoordinatensystem. Die Querstriche bedeuten Zeit- oder Scharmittel;  $F_1$  und  $F_2$  sollen statistisch stationäre Funktionen sein.

Bei statistischen, isotropen Bewegungen schwanken die Funktionen (4) und (5) um den Mittelwert Null. Diese Eigenschaft geht in (7) ein. Bei anisotropen Bewegungen können die Funktionen  $F_i(t)$  nicht verschwindende Mittelwerte haben.

$$\text{Mit} \quad F_i(t) = F_i^0 + F_i^1(t), \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

zerlegen wir  $F_i(t)$  in einen konstanten Mittelwert  $F_i^0$  und einen zeitabhängigen Anteil  $F_i^1(t)$  mit verschwindendem Mittelwert. Es soll nun gezeigt werden, daß (7) auch für anisotrope Bewegungen gilt, sofern man  $F_i(t)$  durch  $F_i^1(t)$  ersetzt. Die Rechnung wird für  $w_1$  durchgeführt, das Ergebnis läßt sich unmittelbar auf  $w_2$  übertragen.

Überführung von (2) in ein Doppelintegral (Variable  $t'$  und  $t''$ ) und anschließende Substitution  $\tau = t' - t''$  ergibt

$$w_1 = \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ \int_0^t d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_{-t}^t F_1(t') \cdot F_1^*(t' - \tau) dt' + \int_{-t}^0 d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_0^{t+\tau} F_1(t') \cdot F_1^*(t' - \tau) dt' \right\}. \quad (9)$$

Einsetzen von (8) und Scharmittelbildung liefert

$$w_1 = \frac{1}{4t\hbar^2} \left\{ \int_0^t d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_{-t}^t (|F_1^0|^2 + G_1^1(\tau)) dt' + \int_{-t}^0 d\tau \cdot e^{-i\omega_0 \tau} \int_0^{t+\tau} (|F_1^0|^2 + G_1^1(\tau)) dt' \right\}. \quad (10)$$

Für die mit  $G_1^1(\tau)$  bezeichnete Korrelationsfunktion von  $F_1^1(t)$  machen wir den üblichen Ansatz<sup>8</sup>

$$G_1^1(\tau) = \overline{|F_1^1(t)|^2} \cdot \exp \{-|\tau|/\tau_c\}. \quad (11)$$

<sup>6</sup> N. BLOEMBERGEN<sup>6</sup> wendet die Theorie von A. G. REDFIELD<sup>7</sup> auf ein 2-Spin-System identischer Teilchen bei anisotropen Bewegungen an. Der von ihm durchgerechnete Spezialfall stimmt für  $\vartheta = \frac{1}{2}\pi$  nach einigen Berichtigungen mit unserer Gl. (16) überein. Seine Ergebnisse sind etwas allgemeiner als unsere; sie zeigen, daß bei aufgespaltenen Dubletts Kreuzrelaxationseffekte auftreten. Wie sich nach Integration seiner Bewegungsgleichungen jedoch zeigt, ver-

<sup>7</sup> N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. **104**, 1542 [1956].

<sup>8</sup> A. G. REDFIELD, IBM J. Research Develop. **1**, 19 [1957].

<sup>8</sup> A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961. Hier können naheliegende Verfeinerungen eingeführt werden, vgl. dazu<sup>6</sup>.

Die nicht säkularen Integrale  $I_1$  und  $I_3$  liefern zu  $w_1$  keinen Beitrag. Für  $t \gg \tau_c$  ist  $I_4 \ll I_2$  und kann vernachlässigt werden. In  $I_2$  können bei  $t \gg \tau_c$  wegen (11) die Grenzen nach  $\pm \infty$  geschoben werden. Man erhält

$$w_1 = \frac{|F_1^1(t)|^2}{2 \hbar^2} \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (13)$$

Gl. (13) und ein entsprechendes Ergebnis für  $w_2$  ergeben in (1) eingesetzt

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\tau_c}{\hbar^2} \left\{ \frac{|F_1^1(t)|^2}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 |F_2^1(t)|^2}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right\}. \quad (14)$$

Dies sollte gezeigt werden.

Der Ausdruck (14) reduziert sich bei statistischen, isotropen Bewegungen auf (7); in diesem Fall A ist

$$\frac{1}{T_{1A}} = \frac{3}{10} \cdot \frac{k^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right\}. \quad (15)$$

Das ist die bekannte Beziehung von BLOEMBERGEN und SOLOMON.

Wir haben zwei weitere Spezialfälle B und C behandelt:

B) „statistische Rotation um eine gitterfeste Achse“.

Der eine Dipol des Paares bewegt sich dabei *relativ* zum andern auf einer Kreisbahn, deren Normale  $\mathfrak{N}$  gitterfest ist, mit der  $\mathfrak{H}_0$ -Richtung den Winkel  $\Theta$  einschließt und senkrecht auf dem Verbindungsvektor  $r_{12}(t)$  der beiden Dipole steht. Die Drehung wird nicht durch eine bestimmte Winkelgeschwindigkeit  $d\alpha/dt$  beschrieben, sondern als statistischer Prozeß entsprechend Gl. (11) behandelt, wobei der Winkel  $\alpha(t)$ , den der Vektor  $r_{12}(t)$  mit seinem Ausgangswert  $r_{12}(0)$  einschließt, für alle  $\alpha$  zwischen 0 und  $2\pi$  gleich wahrscheinlich ist. Die Rechnung (s. Anhang) ergibt:

$$\frac{1}{T_{1B}} = \frac{k^2}{\hbar^2} \cdot \frac{9}{32} \tau_c \left[ \frac{\sin^2 \Theta (1 + \cos^2 \Theta)}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{(1 + \cos^2 \Theta)^2 + 4 \cos^2 \Theta}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (16)$$

C) „statistische Oszillation um eine gitterfeste Achse“.

Die Bewegung ist dieselbe wie bei B, nur sind jetzt die zugelassenen Winkel auf einen Bereich  $\alpha_0 \pm \hat{\alpha}$  beschränkt. Man erhält (s. Anhang):

$$\frac{1}{T_{1C}} = \frac{k^2}{\hbar^2} \cdot \frac{9}{32} \cdot \tau_c \left[ \frac{\sin^2 \Theta (Y + \cos^2 \Theta \cdot X)}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{X + \cos^2 \Theta \cdot Z + \cos^4 \Theta \cdot X}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (17)$$

mit  $X = \frac{1}{\hat{\alpha}^2} \left[ \hat{\alpha}^2 + 2\hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos^3 \hat{\alpha} - \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} - 2 \sin^2 \hat{\alpha} \cos^2 \hat{\alpha} + f(\alpha_0; \hat{\alpha}) \right], \quad (18)$

$$Y = \frac{1}{\hat{\alpha}^2} \left[ \hat{\alpha}^2 - 2\hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos^3 \hat{\alpha} + \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} - f(\alpha_0; \hat{\alpha}) \right], \quad (19)$$

$$Z = \frac{2}{\hat{\alpha}^2} \left[ 3\hat{\alpha}^2 - 2\hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos^3 \hat{\alpha} + \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} - 2 \sin^2 \hat{\alpha} \cos^2 \hat{\alpha} - f(\alpha_0; \hat{\alpha}) \right], \quad (20)$$

$$f(\alpha_0; \hat{\alpha}) = 2 \sin^2 2 \alpha_0 (-2\hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos^3 \hat{\alpha} + \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} + \sin^2 \hat{\alpha} \cos^2 \hat{\alpha}). \quad (21)$$

Einige Ergebnisse der Diskussion von (15), (16) und (17) sind:

a)  $T_{1B}$  und  $T_{1C}$  sind im Gegensatz zu  $T_{1A}$  bei *einkristalliner* Probe von der Kristallorientierung zum Magnetfeld  $\mathfrak{H}_0$  abhängig. Bei *vielkristalliner* Probe ergeben sich in den Fällen B und C Relaxationszeitverteilungen (Beispiel in Abb. 1).

b) Aus (14) folgt, daß  $T_1$  als Funktion von  $\tau_c$  unabhängig von einer speziellen Bewegungsform ein Minimum bei

$$0,5 \leq \tau_{c \min} \cdot \omega_0 \leq 1 \quad (22)$$

besitzt.

Der genaue Wert im Fall A ist  $\tau_{c \min} = 0,615/\omega_0$ .

In den Fällen B und C ist er von der Orientierung abhängig. Für Vergleiche zwischen Theorie und Experiment genügt es praktisch immer, einen mittleren Wert für  $\tau_{c \min}$  einzusetzen, z. B.

$$\tau_{c \min} = (\sqrt{2} \omega_0)^{-1}. \quad (23)$$

Man mißt meistens  $T_1(T)$ , also die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$ , und nicht  $T_1(\tau_c)$ . Das bei einer bestimmten Temperatur auftretende  $T_1(T)$ -Minimum ist zu einem Vergleich mit der Theorie besonders geeignet, da die Minimumsbedingung (23) eine Bestimmungsgleichung für  $\tau_c$  liefert, wo-

bei nur angenommen werden muß, daß  $T_1$  ausschließlich über  $\tau_c$  von der Temperatur abhängt, während man sonst die spezielle Form der Temperaturabhängigkeit von  $\tau_c$  kennen muß.

Die Minimumswerte von  $T_1$  bei A und B unterscheiden sich höchstens um einen Faktor 2,13 (Abb. 1). Anders bei der Bewegungsform C: hier kann man durch entsprechende Wahl von  $\hat{\alpha}$  Minimumswerte von  $T_1$  erhalten, die beliebig größer sind als in den Fällen A und B.

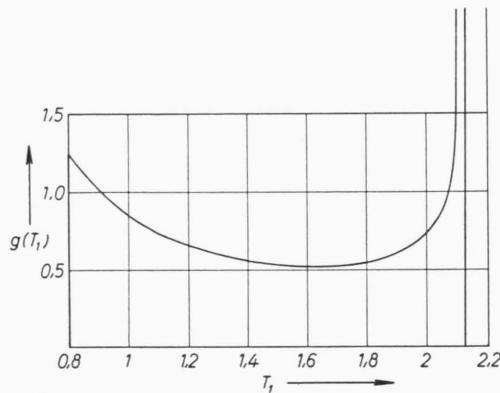


Abb. 1.  $T_1$ -Verteilungsfunktion  $g(T_1)$  für die Bewegungsform B im Fall  $\omega_0^2 \tau_c^2 = 0,5$ ,

$$g(T_1) = \frac{5}{128} \frac{[3 + 6 \cos^2 \Theta(T_1) - \cos^4 \Theta(T_1)]^2}{|3 \cos \Theta(T_1) - \cos^3 \Theta(T_1)|}$$

$$= h(\Theta(T_1)) \cdot \frac{d\Theta(T_1)}{dT_1} = \frac{1}{2} \frac{d\cos \Theta(T_1)}{dT_1}$$

mit  $h(\Theta) = \frac{1}{2} \sin \Theta$  als Verteilungsfunktion für das Auftreten des Winkels  $\Theta$  bei vielkristalliner Substanz. Als Einheit wurde der nach Gl. (15) für  $\omega_0^2 \tau_c^2 = 0,5$  berechnete Wert von  $T_1$  gewählt.

c) Bei isotropen Bewegungen wird für  $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$  die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  gleich der transversalen Relaxationszeit<sup>9</sup>  $T_2$ . Dagegen ist trotz Einhalten dieser Bedingung bei den anisotropen Bewegungen B und C  $T_1$  erheblich größer als  $T_2$ , weil dort die linienverbreiternden statischen lokalen Magnetfelder nicht vollständig ausgemittelt werden (Ausnahme: Fall B,  $\Theta = 54,7^\circ$ ).

d) Mit anisotropen Bewegungen kann man mehrere Minima im Verlauf von  $T_1(T)$  erklären: Bei Temperaturerhöhung unterschreiten bei verschiedenen Temperaturen  $T_i$  die Korrelationszeiten  $\tau_{ci}$  verschiedener statistischer anisotroper Bewegungen den

Wert  $\tau_{ci} = (\sqrt{2} \cdot \omega_0)^{-1}$ . Würde  $T_1$  im ganzen Temperaturbereich von einer einzigen Bewegungsform beherrscht, so hätte  $T_1(T)$  einen V-förmigen Verlauf (s. Abb. 2). Die Überlagerung mehrerer Bewegungsformen ergibt für  $T_1$  qualitativ die in Abb. 2 ausgezogene Kurve. Man kann im allgemeinen erwarten, daß sich nur solche neu auftretenden anisotropen Bewegungen durch ein Minimum bemerkbar machen, welche den vom Dipolverbindungsvektor  $r_{12}$  überstrichenen Raumwinkelbereich merklich vergrößern. Beim letzten  $T_1(T)$ -Minimum findet der Übergang zu statistisch isotropen Bewegungen statt. Der Vektor  $r_{12}$  übersteicht dann gleichmäßig den vollen Raumwinkelbereich. Häufig, jedoch nicht immer, wird dieses letzte Minimum beim Schmelzpunkt liegen.

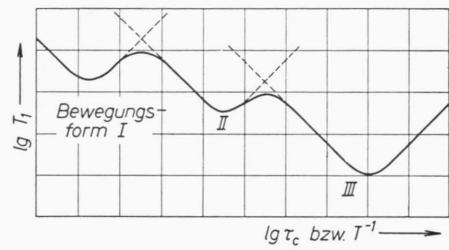


Abb. 2. Zum Auftreten mehrerer  $T_1(T)$ -Minima.

## 2. Zur Form des Kernsignals von PÄ

Es sollen hier die im Abschnitt III benötigten theoretischen Gesichtspunkte und Beziehungen zusammengestellt werden.

In linearem PÄ sind nur die Protonen kernmagnetisch wirksam. Sie sind – man kann von den wenigen  $\text{CH}_3$ -Protonen absehen – chemisch gleich gebunden und besitzen den Spin 1/2. Daher treten weder verschiedene chemische Verschiebungen noch Austausch- und Quadrupolwechselwirkungen auf.

Die Form des Kernsignals wird von den lokalen magnetischen Feldern der Protonendipole bestimmt<sup>10</sup>. Diese Felder sind am wirksamsten, wenn die Protonen in Ruhe sind, daher ist bei tiefen Temperaturen die Absorptionslinie am breitesten. Das magnetische Feld am Ort jedes Protons wird überwiegend durch die Einstellung des Partnerprotons derselben  $\text{CH}_2$ -Gruppe bestimmt. Man erwartet da-

<sup>9</sup>  $T_2$  ist eigentlich nur für LORENTZ-Linien definiert; falls wir es auch für andere Linienformen verwenden, verstehen wir darunter ein ungefähres Maß für die Halbwertsbreite der Linie bzw. Halbwertszeit des Abklingsignals.

<sup>10</sup> Die Experimente seien so geführt, daß keine Sättigungs- und Inhomogenitätseinflüsse auftreten.

her bei linearem PÄ ein Dublett. Die Dublettaufspaltung beträgt bei polykristalliner Probe<sup>11</sup>

$$\delta\omega = (3 \gamma^2 \hbar I) / r_{12}^3. \quad (24)$$

Sie wurde von einigen Autoren beobachtet<sup>3</sup>, doch konnte die Beziehung (24) bisher bei PÄ noch nicht quantitativ bestätigt werden. Bei Temperaturerhöhung werden die Protonen mehr und mehr beweglich. Dadurch mindern sich die lokalen magnetischen Felder immer mehr aus; die Absorptionslinie wird schmäler.

Der Zusammenhang zwischen der Absorptionslinie  $g(\omega)$  und dem Kernsignal  $M(t)$  nach einem  $90^\circ$ -Impuls ist in sehr guter Näherung durch eine FOURIER-Transformation gegeben. Die FOURIER-Transformierte des Dubletts (24), bei dem die beiden Spitzen in gleicher Weise symmetrisch verbreitert sind, enthält einen Faktor  $\cos \delta\omega (t/2)$ . Er bewirkt, daß im Kernsignal Schwebungen auftreten. Der zeitliche Abstand  $t_{1N}$  der 1. Schwebungsnullstelle vom anregenden Impuls ist

$$t_{1N} = \frac{\pi}{\delta\omega} = \frac{\pi r_{12}^3}{3 \gamma^2 \hbar I}. \quad (25)$$

Aus Messungen von  $t_{1N}$  bei hinreichend tiefer Temperatur kann daher der Abstand  $r_{12}$  der beiden Kerndipole berechnet werden.

## II. Substanz und Meßverfahren

Alle Messungen wurden an Marlex 50, Typ 15, mit einer Impulsapparatur<sup>12</sup> bei 28 MHz durchgeführt. Nach den Ergebnissen von McCALL<sup>13</sup> können wir annehmen, daß Verunreinigungen unsere Meßergebnisse nicht verfälscht haben.

Feste Proben wurden vor den Messungen einer Vorbehandlung unterzogen:

- Schmelzen bei  $145^\circ\text{C}$ , 2 Stunden,
- isothermes Kristallisieren bei  $127$  bis  $129^\circ\text{C}$ , bis zum Erreichen einer Kristallinität von mindestens 50%,
- mindestens 2 Stunden Nachkristallisieren bei  $110^\circ\text{C}$ .

Messungen an verschiedenen, so vorbehandelten Proben ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Ergebnisse. Die Probentemperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle direkt in die Substanz eingeschmolzen war.

$T_1$  wurde in bekannter Weise mit  $90^\circ$ -Impulsfolgen gemessen. Um beurteilen zu können, wie breit eine experimentell noch nachweisbare  $T_1$ -Verteilung sein muß, berechneten wir die Auswertekurve einer fiktiven Meß-

reihe, bei der eine  $T_1$ -Rechteck-Verteilung der Breite 2 (s. Abb. 3) zugrunde gelegt wurde. In Abb. 4 wird sie einer echten Meßreihe gegenübergestellt; beide Kurven sind im Rahmen unserer Meßgenauigkeit als gerade anzusprechen und lassen daher keinen Schluß auf eine Relaxationszeitverteilung zu.

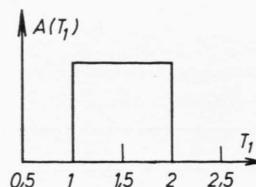


Abb. 3.  $T_1$ -Rechteckverteilung der Breite 2 (willkürliche Einheiten).

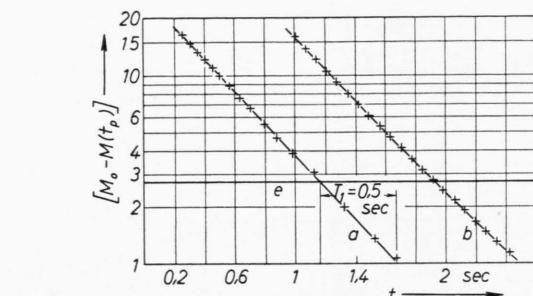


Abb. 4. a) Auswertung einer  $T_1$ -Messung an PÄ ( $146^\circ\text{C}$ ), b) fiktive Messung bei einer Rechteckverteilung der Breite 2 (vgl. Abb. 3).

Die Form des Kernsignals bestimmten wir aus dem Signal nach einem  $90^\circ$ -Impuls, oder, sofern es die Inhomogenität des Magneten notwendig machte, aus der Einhüllenden von Spinechos.

An Festkörpersignalen wurden die Nullstellenabstände  $t_{1N}$  gemessen (Abb. 5). Gl. (25) gilt für einen  $\delta$ -Impuls ( $t_{90^\circ} \rightarrow 0$ ). Man kann einen Impuls endlicher

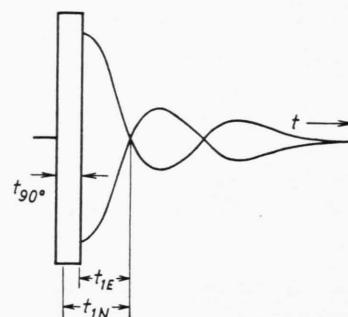


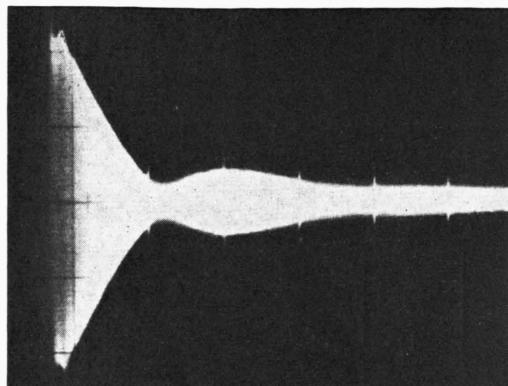
Abb. 5. Zur Definition von  $t_{1E}$  und  $t_{1N}$ .  $t_{1E}$  = Zeit vom Impulsende bis zur 1. Nullstelle.

Dauer  $t_{90^\circ}$  solange als  $\delta$ -Impuls betrachten, als  $t_{90^\circ} \ll t_{1N}, T_2$  ist. Bei unseren Messungen war  $t_{90^\circ} \approx 3,5 \mu\text{sec}$ ,  $t_{1N} \approx 17 \mu\text{sec}$ .  $t_{90^\circ}$  kann also nicht gegen  $t_{1N}$  vernachlässigt werden. Um unsere Meßergebnisse mit

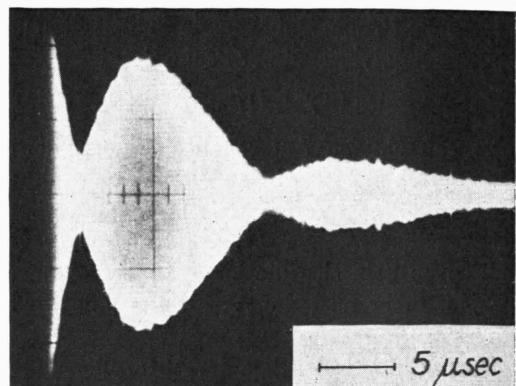
<sup>11</sup> G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **16**, 327 [1948].

<sup>12</sup> G. J. KRÜGER, Dissertation, Stuttgart 1961.

<sup>13</sup> D. W. McCALL, D. C. DOUGLASS u. E. W. ANDERSON, J. Polymer Sci. **59**, 301 [1962].



6 a)



6 b)

Abb. 6. Kernsignal von PÄ bei  $-145^{\circ}\text{C}$ . Bei b) ist der Ordinatenmaßstab gegenüber a) elektronisch 5-fach vergrößert.

der Theorie vergleichen zu können, wurde mit Hilfe der BLOCHSchen Gleichungen eine Korrekturrechnung für  $t_{\nu N}$  bei endlicher  $90^{\circ}$ -Impulsdauer durchgeführt. Das Ergebnis ist

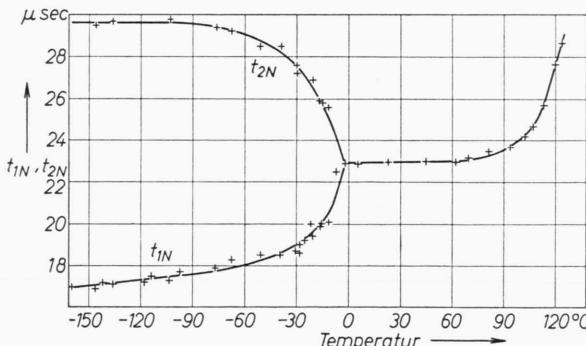
$$t_{\nu N} = t_{\nu E} + (2/\pi) \cdot t_{90^{\circ}}. \quad (26)$$

Die Nullstellenabstände lassen sich innerhalb einer Unsicherheitsgrenze von  $\pm 0,5 \mu\text{sec}$  angeben.

### III. Meßergebnisse und Diskussion

#### 1. Die Form des Abklingsignals bei festem PÄ

Die Abb. 6 a und b zeigen ein Abklingsignal von Marlex 50 bei  $-145^{\circ}\text{C}$ . Abb. 7 gibt die korrigierten Abstände der Signal-Nullstellen vom  $90^{\circ}$ -Impuls als Funktion der Temperatur wieder.

Abb. 7. Abstände der Signalnullstellen ( $T < +50^{\circ}\text{C}$ ) bzw. Minima ( $T > +50^{\circ}\text{C}$ ) vom  $90^{\circ}$ -Impuls bei Marlex 50.

Bei tiefen Temperaturen hat das Kernsignal zwei Nullstellen; ihr Abstand wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Ab  $0^{\circ}\text{C}$  ist nur noch eine

einige Nullstelle vorhanden, sie wandelt sich bei etwa  $50^{\circ}\text{C}$  in ein Minimum um. Die Umwandlungs-temperatur liegt um so höher, je sorgfältiger die Probe aus der Schmelze auskristallisiert wurde. Ab  $60^{\circ}\text{C}$  wächst der Minimumsabstand mit der Temperatur zunächst langsam, dann immer schneller. Kurz unterhalb des Schmelzpunktes verschwindet schließlich das Minimum.

Unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  nimmt  $t_{1N}$  mit sinkender Temperatur nur noch langsam ab (Abb. 7). Durch eine Extrapolation der gemessenen Werte können wir abschätzen, daß  $t_{1N}$  zwischen  $-160^{\circ}\text{C}$  und dem absoluten Nullpunkt um höchstens weitere  $1,3 \mu\text{sec}$  abnimmt. Bei dem — abgesehen von den Nullpunktsschwingungen — starren PÄ-Gitter ist somit  $t_{1N} = 16,9 \mu\text{sec}$  (systematischer Fehler =  $+1,3 \mu\text{sec}$ , zufällige Fehler =  $\pm 0,5 \mu\text{sec}$ ). Mit diesem Wert ergibt sich nach (25) der Abstand der beiden Protonen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu

$$1,76 \text{ \AA} < r_{12} < 1,84 \text{ \AA}.$$

Der C—H-Standardbindungsabstand und das Tetraedermodell der Kohlenstoffbindungen führen auf  $r_{12} = 1,79 \text{ \AA}$ .

Für das zweite Moment  $\overline{\Delta H^2}$  der Absorptionslinie von PÄ wurden verschiedentlich höhere Werte gemessen als nach der Theorie zu erwarten sind<sup>14</sup>. Es wurde daher versuchweise angenommen<sup>14</sup>, daß der H—H-Abstand in einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei PÄ nicht wie z. B. beim  $\text{CH}_4$ -Molekül  $1,79 \text{ \AA}$ , sondern nur  $1,70 \text{ \AA}$  ist. Unsere Ergebnisse stehen dem entgegen<sup>15</sup>.

ten, denn in  $\overline{\Delta H^2}$  gehen die Abstände  $r_{1k}$  aller Nachbarn  $k$ , in  $t_{1N}$  dagegen nur der Abstand  $r_{12}$  des nächsten Nachbarn ein.

<sup>14</sup> D. W. McCALL u. W. P. SLICHTER, J. Polymer Sci. **26**, 171 [1957].

<sup>15</sup> Mit der Nullstellenmethode kann man den Proton-Proton-Abstand direkter bestimmen als mit den zweiten Momen-

Von der zweiten Nullstelle  $t_{2N}$  des Kernsignals wissen wir lediglich, daß sie a) nicht die zweite Nullstelle des Faktors  $\cos \delta\omega(t/2)$  und b) nicht die erste Nullstelle des Kernsignals der amorphen Bereiche der Probe sein kann. Ersteres folgt aus dem Zahlenwert, letzteres aus dem Temperaturverhalten von  $t_{2N}$ , sowie daraus, daß das Kernsignal bei  $t_{1N}$  eine exakte Nullstelle und nicht nur ein Minimum besitzt.

Zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  verändert sich das Kernsignal in auffälliger Weise (Abb. 7). Dem molekularen Bewegungsprozeß, der sich dadurch verrät, ist im Zentrum des Umwandlungsbereichs ( $-25^\circ\text{C}$ ) eine Korrelationszeit von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  sec zuzuordnen.

In verschiedenen Arbeiten<sup>14, 16-19</sup> wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Umwandlung der schmalen Komponente<sup>20</sup> der Kernresonanz-Absorptionslinien verschiedener PÄ im Temperaturgebiet um  $-30^\circ\text{C}$  auf das Einsetzen von Rotationen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen oder größeren Kettenstücken um die Kettenachse zurückzuführen sei.

Bei solchen Rotationen müßte  $t_{1N}$  auf ungefähr  $33\ \mu\text{sec}$  anwachsen<sup>21</sup>. Die Höhe des  $t_{1N}(T)$ -Plateaus von nur  $23\ \mu\text{sec}$  zeigt, daß in Marlex 50, welches in der unter II beschriebenen Weise thermisch vorbehandelt wurde, bis  $50^\circ\text{C}$  noch keine Rotationen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit einer Korrelationszeit  $< 10^{-5}$  sec vorkommen. Dies gilt zunächst für die Protonen in den kristallinen Bereichen. Aus dem Befund, daß das Kernsignal bis etwa  $50^\circ\text{C}$  eine Nullstelle und nicht nur ein Minimum aufweist, folgt dasselbe aber auch für die amorphen Bereiche.

Im Kernsignal-mit-Minimum, welches ab  $50^\circ\text{C}$  beobachtet wird, sehen wir die Überlagerung zweier Kernsignale, die von verschiedenen Bereichen der PÄ-Probe herühren. Es wird angenommen, daß die eine Komponente von den kristallinen Bereichen stammt und eine exakte Nullstelle besitzt, während die andere von den amorph-beweglichen Probenteilen stammt, keine Nullstelle und auch kein Minimum besitzt, sondern monoton abklingt<sup>22</sup>.

Bei  $128^\circ\text{C}$ , also etwa am Beginn des Schmelzbereichs der PÄ-Kristallite<sup>23</sup>, verschwindet das Minimum des Kernsignals. Es ist interessant, daß  $t_{1N}$  bei dieser Temperatur fast denjenigen Wert erreicht hat ( $\approx 30\ \mu\text{sec}$ ), den wir bei einer Rotation der  $\text{CH}_2$ -bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppen um die Kettenachse bzw. um parallele C-C-Bindungen erwarten ( $\approx 33\ \mu\text{sec}$ ). Dies weist darauf hin, daß mit dem Einsetzen von Rotationen der  $\text{CH}_2$ -bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppen das regelmäßige Gefüge der PÄ-Kristallite zusammenbricht.

Das ab  $50^\circ\text{C}$  beobachtete Abklingsignal der amorph-beweglichen Probenteile ist das impuls-technische Gegenstück zur schmalen Komponente der bekannten Zwei-Komponenten-Absorptionslinie von PÄ. Diese wurde in verschiedenen Arbeiten ausgiebig untersucht<sup>14</sup>; unsere entsprechenden Messungen ergaben keine neuen Gesichtspunkte, deshalb erübrigt sich hier ihre Diskussion.

## 2. Das Kernsignal in geschmolzenem PÄ

Es ist bekannt, daß zur Charakterisierung des Kernsignals in geschmolzenem PÄ eine Relaxationszeitverteilung herangezogen werden muß<sup>24</sup>.

Der Ansatz für eine Relaxationszeitverteilung lautet:

$$M(t) = M(0) \int_0^\infty A(T_2) \cdot e^{-t/T_2} dT_2. \quad (27)$$

Hierbei ist  $\int_0^\infty A(T_2) dT_2 = 1$ .  $A(T_2) dT_2$  gibt den

Bruchteil derjenigen Protonen an, deren transversale Relaxationszeit zwischen  $T_2$  und  $T_2 + dT_2$  liegt.  $A(T_2)$  kann aus  $M(t)$  durch eine LAPLACE-Transformation gewonnen werden; dabei müssen die gemessenen Werte von  $M(t)$  durch einen expliziten Ansatz interpoliert werden. Wir ziehen es vor, den Ansatz direkt für  $A(T_2)$  zu machen. Dazu substituieren wir zunächst in (27)  $T_2$  durch

$$z = \ln(T_2/T_{2M}). \quad (28)$$

<sup>21</sup> H. S. GUTOWSKY u. G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **18**, 162 [1950].

<sup>22</sup> Über die Amplituden der beiden Anteile wird in einer zweiten Arbeit berichtet werden.

<sup>23</sup> R. KOOPMANN, Diplomarbeit, Stuttgart 1960.

<sup>24</sup> D. W. McCALL, D. C. DOUGLASS u. E. W. ANDERSON, J. Chem. Phys. **30**, 1272 [1959].

<sup>16</sup> R. C. REMPEL, H. E. WEAVER, R. H. SANDS u. R. L. MILLER, J. Appl. Phys. **28**, 1082 [1957].

<sup>17</sup> A. PETERLIN u. E. PIRKAYER, J. Polymer Sci. **46**, 185 [1960].

<sup>18</sup> A. PETERLIN, Molekulare Chemie **37**, Heft 3 [1960].

<sup>19</sup> N. FUSCHILLO u. J. A. SAUER, J. Appl. Phys. **28**, 1073 [1957].

<sup>20</sup> McCALL und SLICHTER<sup>14</sup> betonen, daß sich auch die breite Komponente verändert, aber so, daß dabei die Linienbreite erhalten bleibt; daher kommt diese Veränderung bei der üblichen graphischen Darstellung der gemessenen Linienbreiten nicht zum Ausdruck.

Dadurch geht (28) über in

$$M(t) = M(0) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} B^*(z) \cdot T_{2M} \cdot e^z \exp\{- (t/T_{2M}) \cdot e^{-z}\} dz. \quad (29)$$

Wir fassen  $B^*(z) \cdot T_{2M} \cdot e^z$  zusammen zu  $B(z)$ .  $B(z) dz$  gibt dann den Bruchteil derjenigen Protonen an, die bei einer Aufteilung nach  $z$  ins Intervall  $z \dots z + dz$  fallen.

Ein naheliegender Ansatz für  $B(z)$  ist

$$B(z) = (y/\pi^{1/2}) e^{-y^2 z^2}. \quad (30)$$

In (30) stecken in Verbindung mit (28) die beiden Parameter  $y$  und  $T_{2M}$ ;  $y$  bestimmt die Breite der Verteilung,  $T_{2M}$  verknüpft die dimensionslose Größe  $z$  mit der Meßgröße  $T_2$ .

Der Ansatz (30) führt (29) über in

$$M_A(t) = \frac{M(0) \cdot y}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-y^2 z^2 - \frac{t}{T_{2M}} \cdot e^{-z}\right) dz. \quad (31)$$

Der Index A bei  $M_A(t)$  soll darauf hinweisen, daß es sich hier um einen Ansatz handelt.

Zur Bestimmung von  $T_{2M}$  und  $y$  muß das bestimmte Integral

$$g(\xi; y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2 z^2 - \xi \cdot e^{-z}) dz$$

berechnet werden.

Durch die Umbenennung  $\xi = x \cdot e^{1/2} y^2$  und die Substitution  $z = \zeta + 1/2 y$  wird  $g(\xi; y)$  bis auf einen Faktor  $e^{-1/4} y^2$  auf die Nachwirkungsfunktion

$$f(x; y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2 \zeta^2 - \zeta - x \cdot e^{-\zeta}) d\zeta$$

zurückgeführt<sup>25</sup>.

Die Parameter  $y$  und  $T_{2M}$  lassen sich besonders einfach ermitteln, wenn man – für verschiedene Werte von  $y - g(\xi; y)$  sowie die experimentell gemessene Kurve  $M(t)$  logarithmisch gegen  $\log \xi$  bzw.  $\log t$  aufträgt und dann  $M(t)$  durch achsenparallele Verschiebungen mit einer der Kurven  $g(\xi; y)$  zur Deckung zu bringen versucht.

Abb. 8 zeigt an einem Beispiel das hier beschriebene Auswertungsverfahren und die Brauchbarkeit des Ansatzes (31); Abb. 9 bringt die Ergebnisse.

Die Möglichkeit, das Kernsignal von geschmolzenem PÄ durch den Ansatz (27) zu beschreiben, bedeutet, daß es als Überlagerung exponentiell abklingender Teilsignale gleicher Resonanzfrequenz, aber verschiedener Relaxationszeiten aufgefaßt werden kann.

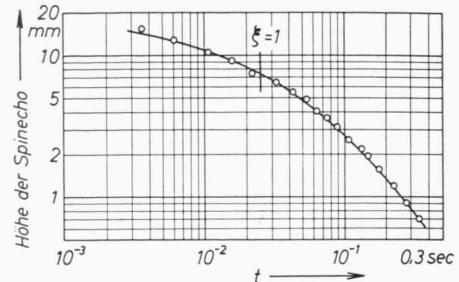


Abb. 8. Auswertung einer  $T_2$ -Messung.  $\circ$  Meßwerte, auszogene Kurve  $= \text{const} \cdot g(\xi = t/T_{2M}; y = 0.5)$ .  
 $\xi = 1$  bei  $t = T_{2M} = 0.025$  sec.

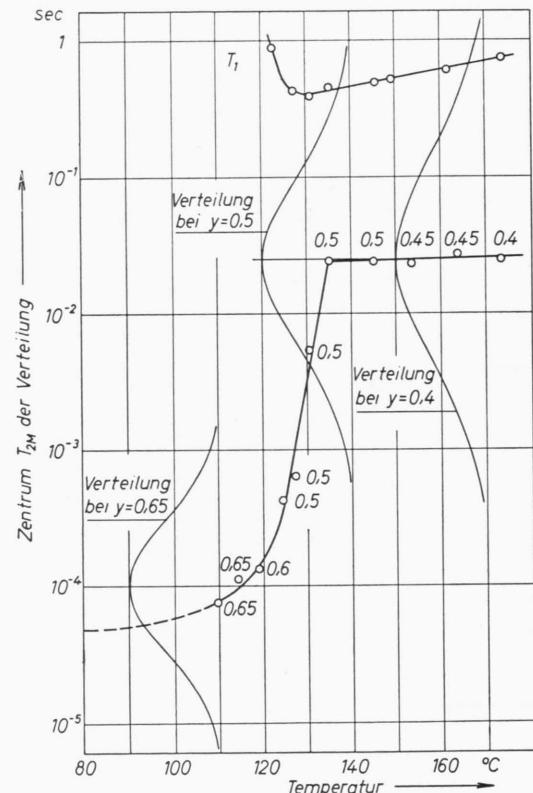


Abb. 9.  $T_2$ -Relaxationszeitverteilung von Marlex 50 beim Aufschmelzen der Probe. Die Zahlen bei den Meßpunkten geben den Parameter  $y$  an.

Ein exponentiell abklingendes Kernsignal entsteht, wenn die magnetischen Dipolfelder der Protonen sehr schnell statistisch regellos um den Mittelwert Null schwanken ( $\tau_c \Delta \omega_s \ll 1$ ,  $\Delta \omega_s$  ist die Linienbreite der starren Probe) und wenn während der

<sup>25</sup> JAHNKE-EMDE, Tafeln höherer Funktionen, Teubner, Leipzig 1952.

Meßzeit ihr Spektrum am Ort aller Protonen gleich ist. Eine Relaxationszeitverteilung entsteht, wenn das Spektrum der magnetischen Felder während der Meßzeit von Proton zu Proton variiert, d. h. wenn die Molekùlbewegungen in den Umgebungen verschiedener Protonen sich voneinander unterscheiden.

Aus  $T_1$ -Messungen, auf die wir hier vorgreifen müssen, geht hervor, daß dieses Bild für die PÄ-Schmelze zu einfach ist. Die fehlende oder allenfalls sehr schmale  $T_1$ -Verteilung (s. Abb. 4) beweist, daß in geschmolzenem PÄ Molekùlbewegungen vorkommen, die in den Umgebungen aller Protonen gleich sind. Als Abkürzung führen wir für diese Bewegungen den Namen „Wirbelrotationen“ ein. Ihre Korrelationszeit ist kleiner als  $1/\omega_0$ ; das geht aus dem positiven Temperaturkoeffizienten von  $T_1$  hervor. Wären sie isotrop (vgl. Abschnitt I/1, Fall A), so müßte  $T_1 \approx T_2$  sein; außerdem müßten sich beide Zeiten hinsichtlich Verteilungen gleich verhalten. Da weder das eine noch das andere der Fall ist, müssen die Wirbelrotationen anisotrop sein. Diese allein würden ein Signal ergeben, das seiner Form nach ein Festkörpersignal ist, im ganzen gesehen aber langsamer als das echte Festkörpersignal abklingt<sup>26</sup>.

Aus der Signalform von geschmolzenem PÄ folgt, daß die durch die Wirbelrotationen teilweise ausgemittelten magnetischen Felder durch zusätzliche Molekùlbewegungen – wir nennen sie „Schlangenbewegungen“<sup>27</sup> – weiter ausgemittelt werden. Ihre Korrelationszeit muß  $\leq 1/\Delta\omega_s$  sein; denn nur dann hat die Ausmittelung Einfluß auf die Signalform. Sie muß  $\gg 1/\omega_0$  sein; denn ihre Eigenschaften (vgl. folgenden Absatz) wirken sich nicht auf  $T_1$  aus.

Die Schlangenbewegungen müssen weniger oder andersartig anisotrop als die Wirbelrotationen sein, denn bei gleicher Bewegungssymmetrie würden sich einfach die reziproken Korrelationszeiten addieren, ohne daß sich dies auf die Signalform merklich auswirken würde.

Das Auftreten der Relaxationszeitverteilung deuten wir nun durch die Annahme, daß diese langsam, nur wenig anisotropen „Schlangenbewegungen“ während der Meßzeit ( $\approx T_2$  sec) sehr stark von Proton zu Proton bzw. von Kettensegment zu Kettensegment streuen.

Als mögliche Ursachen für die Streuung der Schlangenbewegungen nennen wir:

<sup>26</sup> Wir verallgemeinern hier Vorstellungen, die H. S. Gutowsky u. a. über die Signalform von rotierenden Zwei- und Mehrspinsystemen entwickelt haben.

a) Uneinheitliches Molekulargewicht der untersuchten Substanz<sup>13</sup>,

b) Abhängigkeit der Beweglichkeit eines Kettengliedes von dessen Lage in der Kette (Kettenenden z. B. beweglicher als Kettenmitte),

c) Beschränkung der Beweglichkeit von Kettenstücken durch Schlaufen, Knoten, Verflechtungen usw.

Eine echte, durch den Ansatz (27) beschreibbare Relaxationszeitverteilung entsteht nur, wenn die Schlangenbewegungen a) isotrop sind und wenn b) ihre Korrelationszeiten  $\leq 1/\Delta\omega_s$  (aber immer noch  $\gg 1/\omega_0$ ) sind. Sind sie anisotrop oder sind ihre Korrelationszeiten  $\gtrsim 1/\Delta\omega_s$ , dann entsteht eine Überlagerung von teilweise ausgemittelten Festkörpersignalen. Diese beiden Fälle können wir noch nicht experimentell voneinander unterscheiden.

### 3. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$

Abb. 10 zeigt  $T_1$  von Marlex 50 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die für die „starren Bestandteile“ angegebenen Meßwerte gelten für die kristallinen Probenbereiche. Das konnte durch Vergleich der Signalamplituden bei fester und flüssiger Probe sichergestellt werden. Wir haben keine Gründe zur

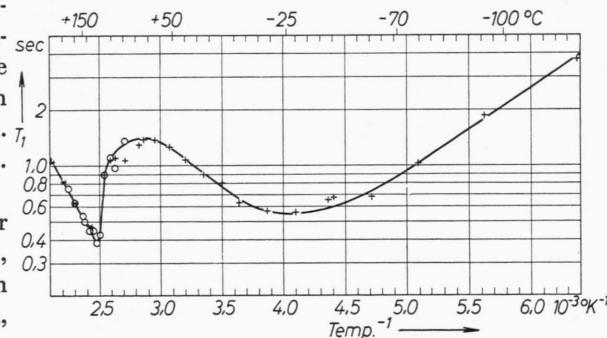


Abb. 10.  $T_1$  von Marlex 50. +  $T_1$  der starren Bestandteile,  $\circ$   $T_1$  der geschmolzenen bzw. der amorph-beweglichen Bestandteile, \* Meßwerte von McCALL u. Mitarb.

Annahme, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der amorph-starren und kristallinen Probenbereiche wesentlich voneinander unterscheiden.

Unsere Ergebnisse an geschmolzenem Marlex 50 sind in quantitativer Übereinstimmung mit Messungen von McCALL und Mitarbeitern<sup>24</sup>.  $T_1$ -Messungen

<sup>27</sup> Diese Bezeichnung wurde nach der Veranschaulichung der Polyäthylen-Schmelze durch eine Kiste voller lebender, sich windender Schlangen gewählt.

von KAWAI<sup>28</sup> an Poly(methyl-; äthyl-; butyl-)acrylat und Poly(methyl-; äthyl-; butyl-)methacrylat zeigen qualitativ denselben Temperaturverlauf wie unsere Messungen an Polyäthylen, nämlich zwei bzw. drei  $T_1(T)$ -Minima. KAWAI gelang es, den  $T_1(T)$ -Minima Bewegungen bestimmter Protonengruppen zuzuordnen. Bei linearem PÄ ist eine solche Zuordnung nicht möglich, weil praktisch alle Protonen gleich gebunden sind.

Der Grundgedanke unseres Versuchs, das  $T_1$ -Verhalten von linearem PÄ zu deuten, besteht darin, anisotropen Bewegungen der PÄ-Ketten den dominierenden Einfluß auf  $T_1$  zuzuschreiben.

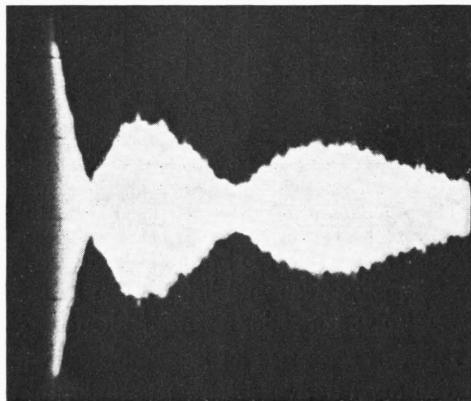
Der  $T_1$ -Verlauf von  $-120^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$  kann einem einzigen molekularen Bewegungsprozeß zugeordnet werden. Unabhängig von seiner Art kann aus dem  $T_1$ -Minimum geschlossen werden, daß bei  $-25^\circ\text{C}$  die ihm eigene Korrelationszeit  $\tau_c \approx 4 \cdot 10^{-9}$  sec ist.

Die Bewegungen der PÄ-Moleküle in kristalliner Probe können, zumal bei einer Korrelationszeit von  $4 \cdot 10^{-9}$  sec, nur anisotrop sein. Das ist anschaulich klar, kann aber auch experimentell belegt werden: der Zahlenwert von  $T_1$  übersteigt am Minimum den Wert, den man bei isotropen Molekülbewegungen erwartet, um mindestens das 20-fache.

Nach Abschnitt I ist bei anisotropen Molekülbewegungen in polykristallinen Proben außerdem eine  $T_1$ -Verteilung zu erwarten. Sie ist zu schmal, um mit der üblichen, gegenüber Verteilungen sehr unempfindlichen Auswertetechnik direkt nachgewiesen werden zu können (vgl. Abb. 1, 3 und 4); man

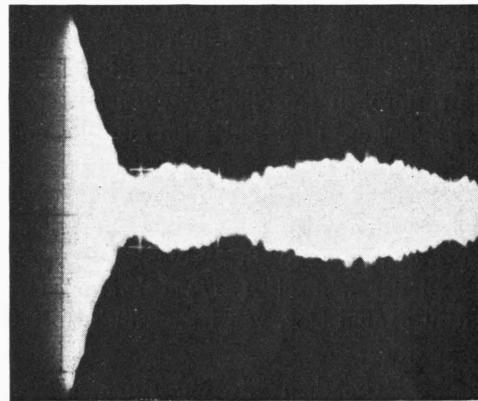
kann jedoch einen von uns beobachteten anomalen Sättigungseffekt auf anisotrope Molekülbewegungen und damit auf eine  $T_1$ -Verteilung zurückführen: BLOEMBERGEN<sup>6</sup> zeigt, daß bei einer polykristallinen Probe, in der jedes Spinpaar nur „statistische Rotationen um eine gitterfeste Achse“ ausführen kann, die Ausläufer schneller als die zentralen Teile der Absorptionslinie sättigen. Auf das Abklingsignal übertragen heißt dies, daß bei HF-Einstrahlung der Anfang und die Mitte des Signals früher gesättigt werden als das Signalende (vgl. Abb. 11 a und b). Allerdings können wir nach Ziffer 2 nicht annehmen, daß in kristallinem PÄ Rotationen von Spinpaaren ( $\text{CH}_2$ -Gruppen) vorkommen. Die Überlegungen von BLOEMBERGEN können jedoch, wenigstens qualitativ, auch auf andere anisotrope Bewegungen übertragen werden.

Wir nehmen nun an, daß es sich bei den Bewegungen, die  $T_1$  in festem PÄ bestimmen, um „statistische Oszillationen um eine gitterfeste Achse“ handelt. Diese Annahme vereinfacht das Bild, das wir uns von festem PÄ machen, sehr stark; denn es ist nicht zu erwarten — wie in Abschnitt I, 1 C vorausgesetzt —, daß bei allenfalls vorkommenden Oszillationen von  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppen, beispielsweise um parallele C — C-Bindungen, alle Winkel  $\alpha$  innerhalb fester Grenzen  $\pm \hat{\alpha}$  mit derselben statistischen Wahrscheinlichkeit auftreten. Außerdem müßten wir aus Symmetriegründen annehmen, daß jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe — zwar nicht gleichzeitig, aber nacheinander — sowohl mit ihrer linken als auch mit ihrer rechten Nachbargruppe eine  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe bil-



11 a)  $t_p = 60$  sec, 2. Maximum  $>$  3. Maximum.

Abb. 11. Kernsignal von PÄ bei  $-40^\circ\text{C}$ .  $t_p$  ist der Abstand der sättigenden Impulse.



11 b)  $t_p = 0,7$  sec, 2. Maximum  $<$  3. Maximum.

<sup>28</sup> T. J. KAWAI, J. Phys. Soc., Japan **16**, 1220 [1961].

den und sich mit ihnen um parallele C-C-Bindungen drehen kann. Unter diesen Vereinfachungen kann mit dem Minimumswert von  $T_1$  nach (17) der maximale Drehwinkel  $\hat{\alpha}$  berechnet werden, um den die hypothetischen Oszillationen die  $C_2H_4$ -Gruppen aus ihrer Gleichgewichtslage hinausführen. Die Rechnung ergibt  $\hat{\alpha} \approx 10^\circ$ . Dabei wurde nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt. Der Zahlenwert  $\pm 10^\circ$  kann trotz der gemachten Vereinfachungen immerhin als Maß für die Heftigkeit der Molekülbewegungen, die  $T_1$  in festem PA bestimmen, angesehen werden.

Im Modell der statistischen Oszillationen lässt sich die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  auf diejenige von  $\tau_c$  und  $\hat{\alpha}$  zurückführen:  $T_1 = T_1(\tau_c(T), \hat{\alpha}(T))$ . Es zeigt sich, daß  $T_1(T)$  von  $-120^\circ C$  bis  $+50^\circ C$  durch  $T_1 = T_1(\tau_c(T), \hat{\alpha})$  ( $\hat{\alpha}$  also unabhängig von  $T$ ) mit  $\tau_c(T) = \tau_{c0} \cdot \exp(\Delta E/kT)$ ;  $\Delta E = 2,2 \text{ kcal/Mol}$ ;  $\tau_{c0} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$  erfaßt werden kann. Mechanische Modulmessungen<sup>29</sup> am gleichen PA im kHz-Bereich ergeben  $\Delta E = 17,5 \text{ kcal/Mol}$ . Die Diskrepanz kann z. B. folgende Ursachen haben:

1. Das mechanische und kernmagnetische Verhalten der Substanz sind durch verschiedene Bewegungsmechanismen bedingt;

2. die für die Aktivierung eines Protonenpaares notwendige Energie schwankt am Ort eines jeden Protons innerhalb der Zeit  $T_1$ . Die Ursache dieser Fluktuationen können Baufehler sein<sup>29</sup>. Es ergibt sich ein resultierendes  $T_1$ , dessen Temperaturabhängigkeit eine *scheinbare* Aktivierungsenergie widerspiegelt, die stets kleiner als die mittlere Aktivierungsenergie ist. Um in Übereinstimmung mit dem Experiment zu bleiben, muß dann jedoch auch eine Verteilung von  $\tau_{c0}$  angenommen werden.

Der verzögerte Anstieg und schließliche Abfall von  $T_1(T)$  bei  $T > 50^\circ C$  kann durch einen Anstieg von  $\hat{\alpha} = \hat{\alpha}(T)$  erklärt werden. Dieser führt nach unseren Vorstellungen im Schmelzbereich des PA die Oszillationen der  $C_2H_4$ -Gruppen in Rotationen über.

Wie schon unter Ziffer 2 ausgeführt, sind auch in geschmolzenem PA die Molekülbewegungen (Wirbelrotationen), von denen  $T_1$  beherrscht wird, anisotrop. Da  $T_1$  im Schmelzbereich der Substanz ein zweites Minimum durchläuft, muß es sich bei ihnen um einen anderen Bewegungstyp handeln als bei den statistischen Oszillationen; ihre Korrelationszeit  $\tau_c$  muß in der PA-Schmelze wegen des posi-

tiven Temperaturkoeffizienten von  $T_1$  kleiner als  $(\sqrt{2} \cdot \omega_0)^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$  sein. Um zu weitergehenden Aussagen über  $\tau_c$  zu gelangen, müssen Annahmen gemacht werden:

1. Man könnte annehmen, daß am  $T_1$ -Minimum im Erweichungsbereich der Probe nach Gl. (23)  $\tau_c \approx (\sqrt{2} \cdot \omega_0)^{-1}$  ist. Zusammen mit dem Minimumswert von  $T_1$  ( $0,38 \text{ sec}$ ) würde daraus folgen, daß die Heftigkeit der im Schmelzbereich neu einsetzenden Molekülbewegungen diejenige der statistischen Oszillationen nur wenig übertreffen würde (Schlußweise wie oben).

Das ist sehr unwahrscheinlich, wir bevorzugen daher die Annahme 2:

2. Das  $T_1$ -Minimum kommt nicht durch die stetige Änderung einer Korrelationszeit  $\tau_c$  zustande, sondern durch das mehr oder weniger plötzliche Auftreten einer ganz neuen molekularen Bewegungsform, deren Korrelationszeit schon unmittelbar nach ihrem Einsetzen den Wert  $(\sqrt{2} \cdot \omega_0)^{-1}$  unterschritten hat. Es liegt nahe, die Hypothese zu machen, daß die neuen Bewegungen Rotationen von  $C_2H_4$ -Gruppen um parallele C-C-Bindungen sind. Nach der bildhaften Vorstellung, daß die  $C_2H_4$ -Gruppen die „Wirbel“ des „Rückgrats“ der PA-„Schlangen“ sind, nennen wir sie „Wirbelrotationen“. Die Relativbewegung der beiden  $CH_2$ -Protonen entspricht dabei der in Abschnitt I, 1 B beschriebenen „Rotation um eine gitterfeste Achse“. Wie schon oben erwähnt, kann sich jede  $CH_2$ -Gruppe – zwar nicht gleichzeitig, aber nacheinander – um zwei verschiedene Achsen drehen; diese sind nach unserem Bild von der PA-Schmelze nicht streng gitterfest, sondern wegen den „Schlangenbewegungen“ langsam veränderlich.

Nun unterscheidet sich  $T_1$  nach Ausweis der Abb. 1 bei Rotationen um eine gitterfeste Achse und bei isotropen Bewegungen höchstens um den Faktor 2,13. Die Wirbelrotationen stehen, was die Anisotropie anlangt, zwischen diesen beiden Bewegungsformen, daher ist es zulässig, bei der Berechnung ihrer Korrelationszeit aus den gemessenen  $T_1$ -Werten von (15) auszugehen. Mit  $T_1 = 0,4 \text{ sec}$  ( $T = 130^\circ C$ ) erhält man  $\tau_c \approx 10^{-10} \text{ sec}$ .

Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  kann auf eine  $\tau_c(T)$ -Abhängigkeit der Form

$$\tau_c = \tau_{c0} \cdot \exp(\Delta E/kT)$$

mit  $\Delta E = 5,7 \text{ kcal/Mol}$  und  $\tau_{c0} = 8 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$  zurückgeführt werden.

<sup>29</sup> W. PECHHOLD, S. BLASENBREY u. S. WÖRNER, Kolloid-Z., im Druck.

Mit zum Teil ganz anderen Untersuchungsmethoden wurden bereits von mehreren Autoren Zahlenwerte für  $\Delta E$  gefunden, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit unserem Wert übereinstimmen<sup>14, 16, 30</sup>.

#### IV. Schlußbemerkungen

Das dynamische Verhalten der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der PÄ-Moleküle teilt sich durch einige spezielle Bewegungsformen auch den Meßgrößen der Kernresonanz mit. Durch drei diesbezüglich wirksame Bewegungen („statistische Oszillationen“, „Wirbelrotatio-nen“ und „Schlangenbewegungen“), die uns als die einfachsten und sinnvollsten erschienen, läßt sich das Temperaturverhalten der gemessenen Größen erklä-

ren. Es muß betont werden, daß die tatsächlichen molekularen Bewegungen sicherlich ungleich komplizierter und vielfältiger als die hier betrachteten sind, z. B. gehört zu den „statistischen Oszillationen“ noch eine rezonante Oszillation, die jedoch nicht kernresonanzaktiv ist.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER und Herrn Dr. W. PECHHOLD danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Herrn Dr. G. J. KRÜGER, der das — von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierte — Impulsspektrometer erbaut hat, schulden wir dafür und für viele Ratschläge ebenfalls Dank; Herr Dipl.-Phys. P. IPSEN stand uns mit seiner experimentellen Erfahrung zur Seite.

Anhang: Berechnung der Mittelwerte  $|F_i^1(t)|^2$  für die Fälle B und C

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann  $\mathfrak{N}$  in die  $y$ - $z$ -Ebene gelegt werden. Im Hinblick auf PÄ beschränken wir uns auf  $\gamma = \gamma(\mathfrak{N}, r_{12}) = \pi/2$ .

$$\text{Es ist } e_{12} = \frac{r_{12}}{r_{12}} = \begin{pmatrix} \sin \alpha(t) \\ \cos \theta \cdot \cos \alpha(t) \\ -\sin \theta \cdot \cos \alpha(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta(t) \cos \varphi(t) \\ \sin \vartheta(t) \sin \varphi(t) \\ \cos \vartheta(t) \end{pmatrix}. \quad (\text{A 1})$$

Einsetzen in Gl. (4) ergibt:

$$F_1(t) = -\frac{3}{2} k \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi) = \frac{9}{4} k^2 \cdot \sin^2 \theta \{ \cos^2 \alpha(t) \sin^2 \alpha(t) - (\cos \alpha(t) \sin \alpha(t))^2 + [\cos^4 \alpha(t) - (\cos^2 \alpha(t))^2] \cos^2 \theta \}, \quad (\text{A 2 a})$$

$$F_2(t) = -\frac{3}{4} k \sin^2 \vartheta (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi) = -\frac{3}{4} k \{ [\sin^2 \alpha(t) - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \alpha(t)] + i \cos \theta \cdot \sin 2\alpha(t) \}. \quad (\text{A 2 b})$$

Unter Berücksichtigung von  $|F_i^1(t)|^2 = |F_i(t) - F_i^0|^2 = |F_i(t)|^2 - |F_i^0|^2$  (letzteres, weil  $F_i(t) = F_i^0$  ist) wird

$$|F_1^1(t)|^2 = \frac{9}{4} k^2 \cdot \sin^2 \theta \{ \cos^2 \alpha(t) \sin^2 \alpha(t) - (\cos \alpha(t) \sin \alpha(t))^2 + [\cos^4 \alpha(t) - (\cos^2 \alpha(t))^2] \cos^2 \theta \}, \quad (\text{A 3 a})$$

$$|F_2^1(t)|^2 = \frac{9}{16} k^2 \{ \sin^4 \alpha - (\sin^2 \alpha)^2 - 2 \cos^2 \theta [\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha] + \cos^4 \theta [\cos^4 \alpha - (\cos^2 \alpha)^2] + \cos^2 \theta [\sin^2 2\alpha - (\sin 2\alpha)^2] \}. \quad (\text{A 3 b})$$

Unter den im Text genannten Voraussetzungen wird im Fall B nach Ausführung der Mittelungen:

$$|F_1^1(t)|^2 = \frac{9}{4} k^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \frac{1}{8} (1 + \cos^2 \theta); |F_2^1(t)|^2 = \frac{9}{16} k^2 \cdot \frac{1}{8} \{ (1 + \cos^2 \theta)^2 + 4 \cos^2 \theta \}. \quad (\text{A 4 a, b})$$

Im Fall C ist  $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1(t)$ , wobei  $\alpha_1(t)$  alle Werte  $-\hat{\alpha} \leq \alpha_1(t) \leq \alpha$  mit derselben statistischen Wahrscheinlichkeit annehmen soll.

Wir schreiben zunächst (A 3 a) und (A 3 b) in der Form

$$|F_1^1(t)|^2 = \frac{9}{4} k^2 \sin^2 \theta \cdot \frac{1}{8} \{ Y + \cos^2 \theta \cdot X \}; \quad |F_2^1(t)|^2 = \frac{9}{16} k^2 \cdot \frac{1}{8} \{ (1 + \cos^2 \theta) \cdot X + \cos^2 \theta \cdot Z \} \quad (\text{A 3 c, d})$$

$$\text{mit } \frac{1}{8} X = \sin^4 \alpha(t) - (\sin^2 \alpha(t))^2 = \cos^4 \alpha(t) - (\cos^2 \alpha(t))^2, \quad \frac{1}{8} Y = \cos^2 \alpha(t) \sin^2 \alpha(t) - (\cos \alpha(t) \sin \alpha(t))^2, \quad (\text{A 4})$$

$$\frac{1}{8} Z = -2 \sin^2 \alpha(t) \cos^2 \alpha(t) + 2 \sin^2 \alpha(t) \cos^2 \alpha(t) + \sin^2 2\alpha - (\sin 2\alpha)^2.$$

$$\text{In (A 4) ist z. B. } \cos^2 \alpha(t) = \cos^2 \alpha_0 \cos^2 \alpha_1 - \sin 2\alpha_0 \cos \alpha_1 \sin \alpha_1 + \sin^2 \alpha_0 \sin^2 \alpha_1, \quad (\text{A 5})$$

$$\text{wobei } \overline{\cos^2 \alpha_1} = (1/2 \hat{\alpha}) \int_{-\hat{\alpha}}^{+\hat{\alpha}} \cos^2 \alpha_1 d\alpha_1 = (1/2 \hat{\alpha}) (\sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} + \hat{\alpha}), \quad \overline{\cos \alpha_1 \sin \alpha_1} = 0$$

$$\text{und } \overline{\sin^2 \alpha_1} = (1/2 \hat{\alpha}) (-\sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} + \hat{\alpha}) \text{ ist.}$$

Wir setzen (A 5) in (A 4) ein, zerlegen die  $\alpha_0$  enthaltenden Glieder so, daß nachher nur noch Glieder mit  $\cos^n \alpha_0$  ( $n = 0, 2, 4$ ) auftreten, fassen den von  $\alpha_0$  abhängigen Anteil zusammen zu

$$f(\alpha_0, \hat{\alpha}) \equiv 8(\cos^2 \alpha_0 - \cos^4 \alpha_0) (-2\hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos^3 \hat{\alpha} + \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \cos \hat{\alpha} + \sin^2 \hat{\alpha} \cos^2 \hat{\alpha})$$

und erhalten damit die im Text angegebenen Ausdrücke für  $X$ ,  $Y$  und  $Z$ .

<sup>30</sup> W. P. Cox, unveröffentlichte Ergebnisse (siehe <sup>16</sup>).