

# Protonenresonanzuntersuchungen über innermolekulare Bewegungen, Phasenumwandlungen und Entglasungsvorgänge in festen Äthern \*

K. GRUDE, J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

CCR EURATOM, Ispra (Italien)

(Z. Naturforsch. 21 a, 1231—1240 [1966]; eingegangen am 5. Mai 1966)

Proton magnetic resonance investigations on solid dimethylether (DM), diethylether (DE), dipropylether (DP), diisopropylether (DIP), dibutylether (DB), dimethoxymethane (DMM), diethoxymethane (DEM), dimethoxyethane (DME), diethoxyethane (DEE), acetaldehyde (ACA) and diethylketone (DEK) yielded information on molecular motion, solid state phase transitions and deglassing processes. The temperature-dependence of the spin-lattice relaxation time and the second moment was studied between the melting point and 77 °K using radiofrequency pulse techniques. Both spin-lattice relaxation and line shapes are governed by dipolar interactions which are modulated in time by hindered rotations of CH<sub>3</sub>-groups. The parameters for this relaxation mechanism are given in detail. Concerning the general results it was possible to distinguish between three cases: a) substances that form only one crystalline phase in the solid state (DM, DIP, DEM, DME, ACA, and DEK); b) ethers that form only a vitreous state (DP and DEE) and c) ethers that form both crystalline and vitreous states depending on the way in which the liquid was cooled. In the last case a pronounced decrease of the second moment of the absorption line was observed near the phase transition from the vitreous to the polycrystalline state. This means that within a small range of temperatures far below the melting point some kind of melting of the glass occurs before the crystal is formed.

Zum Studium von molekularen Bewegungsprozessen in der festen Phase haben sich magnetische Resonanzmethoden seit langem bewährt. Neben Messungen der Kristallstruktur, der spezifischen Wärme und der dielektrischen Eigenschaften geben vor allem Kernresonanzuntersuchungen Auskunft über Festkörper-Phasenumwandlungen, Diffusionsvorgänge und innermolekulare Beweglichkeiten. Organische Festkörper haben dabei den Vorteil, durch die in ihnen enthaltenen Protonen besonders geeignete Untersuchungskerne zu besitzen. Die Kopplung der Protonenspins untereinander ist meist so stark, daß sich — auch wenn die Wasserstoffkerne an nicht äquivalenten Plätzen sitzen — eine einheitliche Spintemperatur in Zeiten ausbildet, die kurz gegen die Spin-Gitter-Relaxationszeit sind. Aufbau und Abfall der Kernmagnetisierung erfolgen in solchen Fällen rein exponentiell.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit sind Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und der Protonenresonanz-Linienformen in neun verschiedenen Äthern, einem Aldehyd und einem Keton im Temperaturbereich zwischen Festpunkt und 77 °K.

Als gemeinsames Kennzeichen besitzen alle diese Molekülkristalle Protonen in Methyl-, Methylen- und Methingruppen. Außer diesen Protonen enthalten die Stoffe keine magnetischen Bestandteile. Es ist bekannt, daß für die CH<sub>3</sub>-Gruppen auch unterhalb des Schmelzpunktes gewisse Rotationsfreiheitsgrade bestehen, während die CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppen starr angeordnet sind. Kernmagnetische Untersuchungen an anderen Molekülkristallen, vor allem von GUTOWSKY und Mitarb.<sup>1–3</sup>, haben Zusammenhänge zwischen den Kernresonanzspektren und der behinderten Methylgruppenrotation aufgezeigt.

Neben der Aufklärung der Relaxationsmechanismen und der damit zusammenhängenden Untersuchung der Molekül- bzw. Atomgruppenbewegungen stand im Vordergrund dieser Arbeit die Frage, unter welchen Bedingungen die Äther kristallin oder glasartig erstarren. Man weiß nämlich seit langem, daß Diäthyläther bei sehr raschem Abkühlen in eine glasartige Phase übergeht<sup>4</sup>, was bei langsamerem Erstarren nicht der Fall ist. Auch an Dimethoxyäthan und Diäthoxyäthan meinte man glasartige Zustände zu erkennen<sup>5</sup>. Die Kernresonanz sollte in der

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Hochfrequenzphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Pyrmont am 31. 3. 1966.

<sup>1</sup> J. G. POWLES u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 21, 1695, 1704 [1953]; 23, 1692 [1955].

<sup>2</sup> E. O. STEJSKAL u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 28, 388 [1958].

<sup>3</sup> E. O. STEJSKAL, D. E. WOESSNER, T. C. FARRAR u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 31, 55 [1959].

<sup>4</sup> J. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 25, 300 [1911].

<sup>5</sup> J. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 30, 62 [1921].



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.

Lage sein, nicht nur zwischen glasähnlichen und kristallinen Strukturen zu unterscheiden, sondern auch Übergänge zwischen verschiedenen Phasen anzuzeigen. In einer früheren Arbeit wurde eine solche Untersuchung an festem Toluol durchgeführt<sup>6</sup>.

### 1. Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der Linienform

Alle Messungen erfolgten mit einem Kernresonanz-Impulsspektrometer bei 14,8 MHz Protonenresonanzfrequenz. Die wesentlichen Einzelheiten der Apparatur und die Regelung der Proben temperatur sind bereits früher beschrieben worden<sup>7</sup>. Bei der vorliegenden Spektrometerfrequenz<sup>8</sup> lagen alle  $T_1$ -Minima im untersuchten Temperaturbereich. Die Impulslänge betrug bei diesen Messungen etwa 2  $\mu$ s für einen 90°-Impuls. Die Relaxationszeiten wurden in der üblichen Weise aus 180°–90°-Programmen, bzw. aus dem Anwachsen der Kernmagnetisierung nach Sättigung durch eine Serie eng beieinanderliegender 90°-Impulse abgeleitet. Die Kurvenform wurde an dem Abfall der Protonenresonanzsignale nach einem 90°-Impuls studiert.

#### $T_1$ -Messungen

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ließen sich der zeitliche Aufbau und Abfall der Kernmagnetisierung in allen Fällen durch eine einzige Exponentialfunktion beschreiben. Das legt bei der Struktur der untersuchten Stoffe nahe, als wichtigsten Relaxationsmechanismus für alle Protonen die gegenseitige Dipolwechselwirkung anzunehmen, die durch die behinderte Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen um ihre dreizähligen Achsen zeitlich schwanken. Dadurch werden zunächst natürlich nur die Methylprotonen relaxiert. Es läßt sich aber leicht abschätzen, daß sich der Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Relaxation durch Spindiffusionsprozesse (gegenseitiges Umlappen benachbarter Spins) schnell genug auch auf Protonen benachbarter, starr angeordneter Atomgruppen ausbreiten kann<sup>9</sup>. Auf diese Weise konnten bereits Ergebnisse an anderen organischen Stoffen, vorwiegend Polymeren, erklärt werden<sup>9–11</sup>. Wenn die Bewegungen der Kerne durch eine einzige Korrelationszeit  $\tau_c$  be-

schrieben werden können, gilt für die Spin-Gitter-Relaxationsrate eine Beziehung<sup>2, 12</sup>

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} \right], \quad (1)$$

$C$  hängt vom Kernmoment  $\gamma \hbar I$ , vom Abstand zwischen den beteiligten Kernen und von der Geometrie des Bewegungsablaufes ab. Für Relaxation durch  $\text{CH}_3$ -Rotation ergibt sich<sup>2</sup>

$$C = (9/40) \cdot \gamma^4 \hbar^2 / b^6. \quad (2)$$

$b$  bedeutet darin den Proton-Proton-Abstand in der Methylgruppe, der 1,79 Å beträgt. Mit  $\gamma_{\text{Proton}} = 2,675 \cdot 10^4$  e.m.e. und  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$  erg·s ergibt sich  $C = 3,89 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}$ .

Bei Gültigkeit von (1) besitzt  $1/T_1$  ein Maximum bei der Temperatur, bei der die mittlere molekulare Bewegungsfrequenz von der Größenordnung der Untersuchungsfrequenz ist. Genauer gesagt beträgt der Maximalwert des Klammerausdrucks in (1)  $1,53 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  für  $\omega \tau_c = 0,6158$ , bzw. mit  $\omega = 9,26 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  für  $\tau_c = 6,65 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ .  $C$  ergibt sich aus dem experimentellen  $1/T_1$ -Wert im Maximum zu  $C = (1/T_1)_{\text{max}} / 1,53 \cdot 10^{-8}$ .

Die in Abschn. 2 wiedergegebenen Meßergebnisse bestätigen im großen und ganzen die Gültigkeit von (1) und die hier gemachten Annahmen.

#### Linienform und zweite Momente

Informationen über die Breite der Absorptionskurve und damit über die Stärke der Dipolwechselwirkungen lassen sich qualitativ aus der Schnelligkeit des zeitlichen Signalabfalles der freien Präzession nach einem 90°-Impuls ableiten. Eine genauere Analyse der Kurvenform wird insofern erschwert, als durch die „Totzeit“ des Empfängers (hier etwa 8  $\mu$ s) ein Teil der Signalinformation verloren geht. Beispiele von Kurvenformen, die einer sich stark ändernden Linienbreite entsprechen, sind in Abb. 1 gegeben. In anderen Fällen besaß die Amplitude des freien Präzessionssignals gegen Ende des Abfalles eine oszillatorische Zeitabhängigkeit.

<sup>6</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, NMR and Relaxation in Solids (Proc. XIIIth Colloque Ampère 1964), S. 247, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1965.

<sup>7</sup> J. HAUPT, W. MÜLLER-WARMUTH u. G. SCHULZ, Z. Angew. Phys. **18**, 132 [1964].

<sup>8</sup> Die Frequenz von etwa 15 MHz ergab sich ursprünglich daraus, daß die gleiche Apparatur zum Nachweis einer dynamischen Kernpolarisation bei Kern-Elektronen-Doppelresonanzexperimenten benutzt wurde; vgl. J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21 a**, 158 [1966].

<sup>9</sup> N. J. TRAPPENIERS, C. J. GERRITSMA u. P. H. OOSTING, Physica **30**, 997 [1964].

<sup>10</sup> W. P. SLICHTER u. D. D. DAVIS, J. Appl. Phys. **35**, 3103 [1964].

<sup>11</sup> J. E. ANDERSON u. W. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. **41**, 1922 [1964].

<sup>12</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

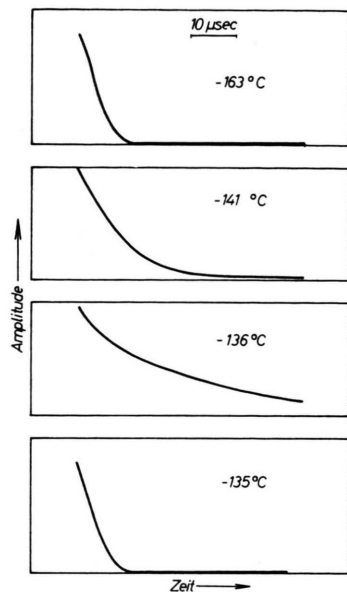


Abb. 1. Beobachteter Signalabfall der freien Präzession der Protonenresonanz in festem Dibutyläther. Bei  $-163^{\circ}\text{C}$  liegt ein glasartiger Zustand (II in Abb. 6) vor. Dieser „schmilzt“ bei etwa  $-140$  bis  $-136^{\circ}\text{C}$ , um bei  $-135^{\circ}$  in die kristalline Phase überzugehen. Ein ähnlicher Effekt wurde an Diäthyläther und Dimethoxymethan beobachtet.

Zur quantitativen Beschreibung wurde versucht, aus den Signalabfällen das zweite Moment der Absorptionskurven zu berechnen. Dieses Problem wird im Prinzip dadurch gelöst, daß man für den Präzessionsabfall  $F(t)$  eine Potenzreihe in den Momenten  $M_2, M_4, M_6 \dots$  ansetzt<sup>13</sup>,

$$F(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} M_2 + \frac{t^4}{4!} M_4 - \frac{t^6}{6!} M_6 + \dots, \quad (3)$$

und aus dem Vergleich mit den experimentellen Daten die Parameter bestimmt. Die experimentell vorgegebenen Funktionen ließen sich – wie eine elektronische Maschinenrechnung (IBM 6090) zeigte – tatsächlich durch (3) gut approximieren. Aber die Parameter zeigten selbst nach 15 Gliedern der Entwicklung noch keine Konvergenz, d. h.  $M_2$  änderte sich je nach Anzahl der Glieder. Der Grund dürfte darin liegen, daß die Entwicklung (3) zu schwach konvergiert.

In einem zweiten Versuch wurden die experimentellen Kurven durch die analytische Funktion

$$F(t) = e^{-a^2 t^2 / 2} \frac{\sin b t}{b t} \quad (3)$$

approximiert und das zweite Moment aus deren Potenzreihenentwicklung bestimmt<sup>13</sup>:

$$M_2 = a^2 + \frac{1}{3} b^2.$$

Durch Anwendung einer iterativen Methode wurden die Parameter  $a$  und  $b$  schrittweise unter der Bedingung verbessert, daß die mittlere quadratische Abweichung von der Meßkurve ein Minimum wird. Die elektronische Maschinenrechnung lieferte hierbei in den meisten Fällen Ergebnisse, bei denen die Parameter konvergierten. Die daraus abgeleiteten Werte für  $\overline{\Delta H^2} = M_2 / \gamma^2_{\text{Proton}}$  werden in den Abbildungen von Abschn. 2 angegeben. In Fällen nicht konvergierender Parameter ließen sich die Kurven weniger gut durch (3) annähern; die bestmögliche Anpassung durch nichtmaschinelle numerische Rechnung ist in den Abbildungen durch ausgefüllte Punkte gekennzeichnet.

Der auf diese Weise vorgenommenen Berechnung der zweiten Momente haftet durch die Wahl des speziellen Ansatzes (3) natürlich eine gewisse Willkür an. Aber selbst wenn man einen entsprechenden Fehler der Absolutwerte von  $M_2$  berücksichtigt, liefert schon der wesentlich genauere relative Verlauf der Temperaturabhängigkeit von  $M_2$  wichtige Informationen. Da die zweiten Momente letztlich von den Abständen zwischen den Protonen und deren geometrischer Anordnung abhängen, erwartet man relative Änderungen in den  $M_2$ , wenn die Festkörperstruktur sich ändert, oder wenn die durch Nachbarprotonen erzeugten lokalen Magnetfelder durch Molekülbewegungen mehr oder weniger ausgemittelt werden. Die Größenordnung der lokalen Magnetfelder kennt man aus der Linienbreite, bzw. aus der Wurzel des zweiten Moments des starren Gitters. Eine Ausmittlung tritt dann auf, wenn sich bestimmte Konfigurationen von Atomkernen z. B. die  $\text{CH}_3$ -Gruppen mit einer Frequenz bewegen, die viel größer ist als  $\sqrt{M_2}$ . Die behinderte Methylgruppenrotation sollte also bei derjenigen Temperatur zu einer beobachtbaren Änderung von  $M_2$  führen, bei der

$$1/\tau_c \approx \sqrt{M_2} \quad (4)$$

ist.

Da die Gitterstrukturen der festen Äther im einzelnen nicht bekannt sind, ist eine Berechnung der zweiten Momente nach der VAN VLECKschen Formel nicht möglich. Für eine Abschätzung hilft man sich bei solchen organischen Molekulkristallen, indem man den innermolekularen Beitrag aus den Anteilen

<sup>13</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, Kap. IV.

der einzelnen Atomgruppen zusammensetzt und einen aus der Erfahrung bekannten intermolekularen Beitrag hinzuaddiert. Für  $\text{CH}_3$  setzt man gewöhnlich  $21,8 \text{ G}^2$ , für  $\text{CH}_2$   $18,2 \text{ G}^2$  und für  $\text{CH}$   $3 \text{ G}^2$  an, und summiert dann die einzelnen Anteile, die man mit einem Gewichtungsfaktor versieht, welcher der relativen Häufigkeit der Protonen in den einzelnen Gruppen entspricht<sup>14</sup>. Bei einer Ausmittlung durch  $\text{CH}_3$ -Rotation reduziert sich der erste Beitrag um einen Faktor  $1/4$  auf  $5,5 \text{ G}^2$ . Diese Abschätzung führt für die zweiten Momente der starren Glieder zu Werten von etwas über  $20 \text{ G}^2$  und weicht nicht stark von den Meßergebnissen ab.

## 2. Ergebnisse der Messungen

Die im einzelnen untersuchten Stoffe sind in Tab. 1 zusammen mit einigen charakteristischen Meßdaten zusammengestellt. Die Temperaturabhängig-

keit der Spin-Gitter-Relaxationsraten  $1/T_1$  und der zweiten Momente  $\overline{\Delta H^2}$  ist in den Abb. 2 bis 12 wiedergegeben.

Alle Äther zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der Relaxation mit einem Maximum im  $1/T_1$ -Verlauf. Die zweiten Momente haben in ihrer Temperaturabhängigkeit vielfach charakteristische Stufen, die ebenfalls auf Molekülbewegungen hinweisen. In einigen Fällen bestehen mehrere  $1/T_1(T)$ - bzw.  $\overline{\Delta H^2}(T)$ -Verläufe nebeneinander, die je nach Schnelligkeit und Richtung der Temperaturänderung durchlaufen werden. Vor der Interpretation im nächsten Abschnitt erscheinen einige Erläuterungen der Einzelergebnisse notwendig.

### Dimethyläther (DM, Abb. 2)

Abgesehen von gewissen Unterkühlungseffekten der Flüssigkeit um den Erstarrungspunkt herum exi-

Abb.	Molekül		Phase	$C$ in $10^9 \text{ s}^{-2}$	$\tau_0$ in $10^{-12} \text{ s}$	$E_A$ in kcal/Mol	$\overline{\Delta H^2}$ (starr) in $\text{G}^2$
2	DM	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	krist.	3,86	1,1	2,1	$\approx 23$
3	DE I	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	krist.	—	—	3,7	30
	DE II		krist.	3,66	1,3	2,5	22
	DE III		glasartig	—	—	—	16
4	DP	$\text{CH}_3\text{—C}_2\text{H}_4\text{—O—C}_2\text{H}_4\text{—CH}_3$	glasartig	(2,75)	$\tau_c$ -Verteilung		
5	DIP	$(\text{CH}_3)_2\text{—CH—O—CH—}(\text{CH}_3)_2$	krist.	5,23	0,59	3,2	26
6	DB I	$\text{CH}_3\text{—C}_3\text{H}_6\text{—O—C}_3\text{H}_6\text{—CH}_3$	krist.	2,01	4,9	1,9	
	DB II		glasartig	(2,01)	(2,8)	(1,9)	
7	DMM I	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—O—CH}_3$	krist.	—	—	1,2	
	DMM II		krist.	2,15	0,027	2,5	
	DMM III		glasartig	—	—	—	
8	DEM	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	krist.	3,27	0,19	3,3	24
9	DME	$\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_4\text{—O—CH}_3$	krist.	3,77	0,019	4,1	28
10	DEE	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	glasartig	(2,94)	$\tau_c$ -Verteilung		
11	ACA	$\text{CH}_3\text{—CHO}$	krist.	3,65	0,3	2,0	
12	DEK	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$	krist.	3,73	0,14	2,1	

Tab. 1. Zusammenfassung einiger Ergebnisse. Die Bedeutung der einzelnen Konstanten ist im Text erklärt.

<sup>14</sup> H. S. GUTOWSKY u. L. H. MEYER, J. Chem. Phys. **21**, 2122 [1953].



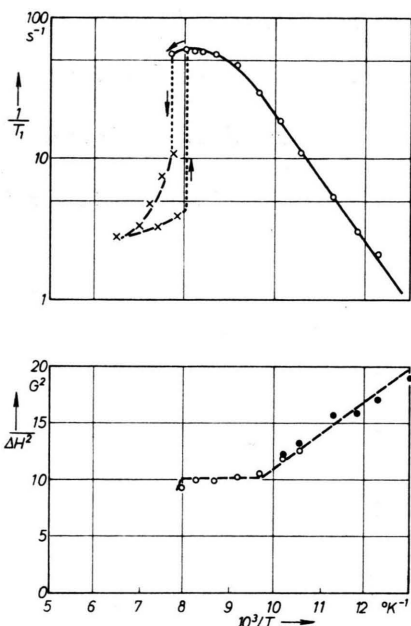


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate und des zweiten Momentes der Protonenresonanz von Dimethyläther. Die Kreuze bezeichnen Meßwerte in der flüssigen, die Punkte jene in der festen Phase. Die Bedeutung der schwarzen Punkte ist in Abschn. 1 erklärt.

stiert nur eine Festkörperphase mit eindeutigen  $1/T_1$ - und  $\Delta H^2$ -Verläufen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate läßt sich sehr gut durch (1) beschreiben, wenn man für die Korrelationszeit ein Aktivierungsgesetz von der Form

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_A/RT} \quad (5)$$

annimmt (kräftig durchgezeichneter Kurvenzug). Die daraus bestimmte Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie die Konstanten  $C$  und  $\tau_0$  sind in Tab. 1 angegeben. Im Verlauf von  $\Delta H^2$  tritt eine Stufe auf, ohne daß das Plateau des starren Gitterwertes im experimentell zur Verfügung stehenden Temperaturbereich erreicht wird. Diese Stufe läßt sich ebenfalls der behinderten Methylgruppenrotation zuordnen. Sie liegt in einem Temperaturbereich, den man nach (4) mit den aus (5) abgeleiteten  $\tau_c$ -Werten erwartet.

#### Diäthyläther (DE, Abb. 3)

Bei langsamem Abkühlen der Flüssigkeit, die zunächst über einen gewissen Bereich unterkühlbar ist (Meßpunkte dargestellt durch Kreuze), erhält man die Meßpunkte der Kurvenzüge I. I läßt sich bis zu tiefen Temperaturen hin verfolgen und bis zum Umwandlungspunkt A–B reversibel durchlaufen. Er-

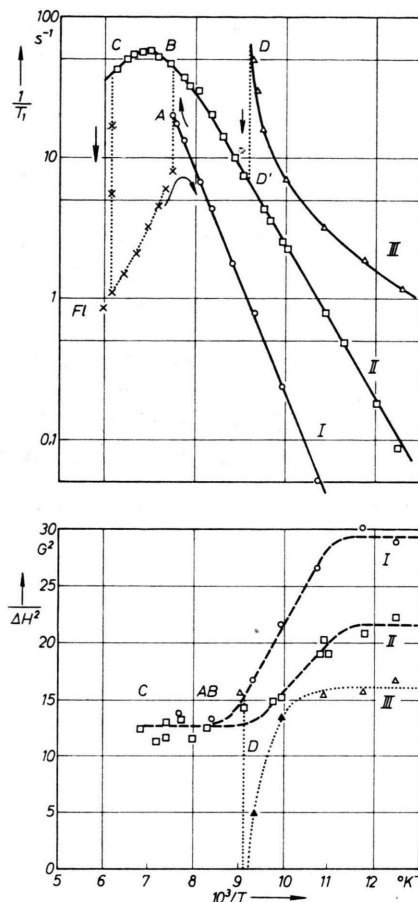


Abb. 3. Wie Abb. 2, für Diäthyläther.

wärmt man aber die Probe weiter, so liegen die Meßwerte zwischen B und C auf der Kurve II. Solange man den Schmelzpunkt bei C nicht überschreitet, bleibt man in Phase II, einerlei welche Temperaturänderungen vorgenommen werden. Eine dritte Serie von Meßpunkten (III) ergibt sich, wenn die Flüssigkeit sehr rasch auf genügend tiefe Temperaturen abgekühlt wird. Die Phase III existiert aber nur bis zum Punkt D, bei weiterer Erwärmung geht sie sprunghaft in II über.

Die drei möglichen Festkörperphasen zeigen sich sowohl durch unterschiedliche  $T_1$ - als auch  $\Delta H^2$ -Werte. Ein besonders interessanter Effekt wurde beim vorsichtigen Erwärmen der Probe beobachtet, die sich im Zustand III befand. Das zweite Moment, bzw. die Breite der Absorptionslinie wurde im Bereich von D, bei 109 °K, immer kleiner, um in einem sehr engen Temperaturbereich fast Flüssigkeitswerte anzunehmen. Dann aber vergrößerte das zweite Moment sich

plötzlich sprunghaft und nahm wieder typische Festkörperwerte an. Die Unterschiede der zweiten Momente bei tiefen Temperaturen weisen darauf hin, daß die Packungsdichte der Festkörper von I über II nach III abnimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der Daten in I und II läßt sich wieder durch (verschieden stark) behinderte Methylgruppenrotation erklären, Gln. (1) und (4).

#### Dipropyläther (DP, Abb. 4)

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Äthern gibt es beim Übergang flüssig – fest und umgekehrt keine Sprungstelle. Ein Knickpunkt in  $1/T_1(T)$  tritt lediglich dadurch in Erscheinung, daß Flüssigkeit

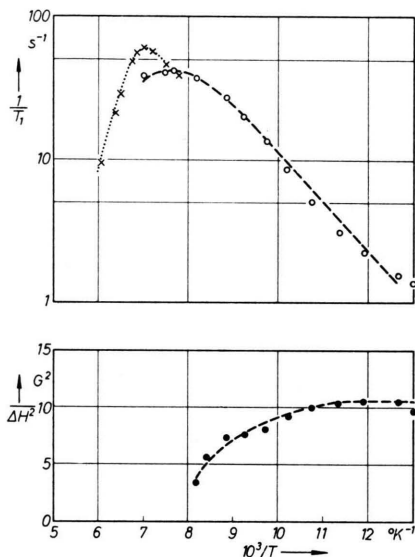


Abb. 4. Wie Abb. 2, für Dipropyläther.

und Festkörper wegen der unterschiedlichen Bewegungsmechanismen verschiedene Temperaturabhängigkeiten besitzen. In einem Übergangsgebiet bestehen feste und flüssige Phase nebeneinander. Auch an den  $\Delta H^2$ -Werten erkennt man einen stetigen Übergang von der Flüssigkeit zum Festkörper. Das Plateau bei tiefen Temperaturen kann noch nicht dem starren Gitterwert zugeordnet werden.

Die Beziehung (1) beschreibt den  $1/T_1$ -Verlauf weniger gut als in den vorher betrachteten Fällen. Offensichtlich reicht eine Korrelationszeit zur Charakterisierung der Molekülbewegungen nicht aus, und man muß mit einer Verteilung von Korrelationszeiten rechnen, wie dies in Phase III bei DE auch der Fall ist.

#### Diisopropyläther (DIP, Abb. 5)

Die Ergebnisse sind in jeder Beziehung mit denen von Dimethyläther vergleichbar. Die der Methylgruppenrotation entsprechende Stufe in der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^2$  wird hier allerdings voll erfaßt. Im oberen Plateau hat man bereits die Momentwerte des starren Gitters erreicht.

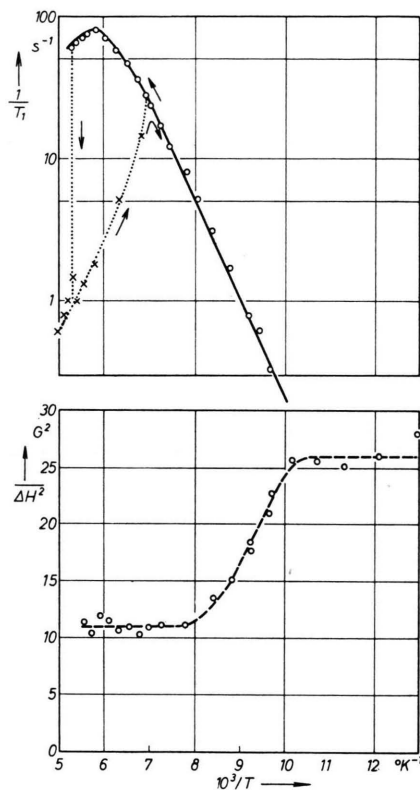


Abb. 5. Wie Abb. 2, für Diisopropyläther.

#### Dibutyläther (DB, Abb. 6)

Hier bestehen zwei Phasen nebeneinander. I erreicht man durch langsames, II durch plötzliches Abkühlen (auf eine genügend tiefe Temperatur) der Flüssigkeit. Befindet sich die Probe einmal in Zustand I, so bleibt sie bei jeder Temperaturänderung in diesem, solange der Schmelzpunkt nicht überschritten wird. Beim Erwärmen einer Probe in II erfolgt wieder bei einer charakteristischen Temperatur ein Sprung nach I. Die damit verbundenen Änderungen der Linienform (starke Reduzierung der Momentwerte im Bereich D) sind aus Abb. 1 erkenntlich.

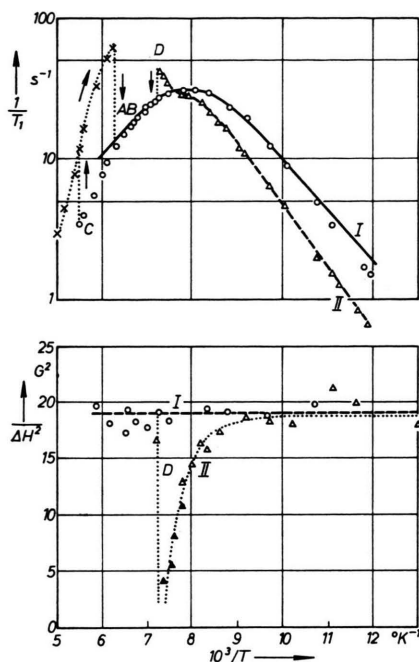


Abb. 6. Wie Abb. 2, für Dibutyläther.

### Dimethoxymethan (DMM, Abb. 7)

Dieser Äther besitzt wieder drei Festkörperphasen, und es gilt Analoges wie für DE. Die Punkte A bis D haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 3;

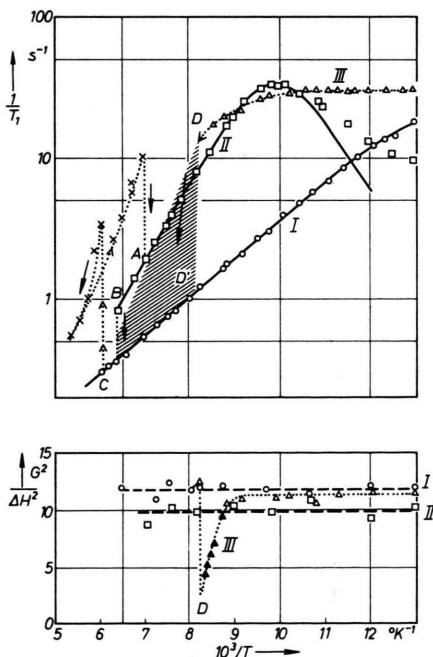


Abb. 7. Wie Abb. 2, für Dimethoxymethan.

A und B fallen hier aber nicht in einen Temperaturwert zusammen. Im Gegensatz zum Diäthyläther zeigt DMM III keinen so eindeutigen Übergang in die stabile Phase (I), wenn man über D hinaus erwärmt. Vielmehr hängen die  $T_1$ -Werte sehr stark von der Schnelligkeit der Erwärmung und der Einstellung des Temperaturgleichgewichts ab. Es scheinen eine Reihe mehr oder weniger instabiler Zwischenphasen zu existieren ( $1/T_1$ -Werte im schraffierten Bereich), bevor sich endgültig I einstellt. Phase II ist nur durch Unterkühlung der Flüssigkeit erreichbar, wie Phase I bei DE.

### Diäthoxymethan (DEM, Abb. 8) und Dimethoxyäthan (DME, Abb. 9)

Abgesehen von den Zahlenwerten der Parameter entsprechen die Ergebnisse denen von Diisopropyläther (Abb. 5).

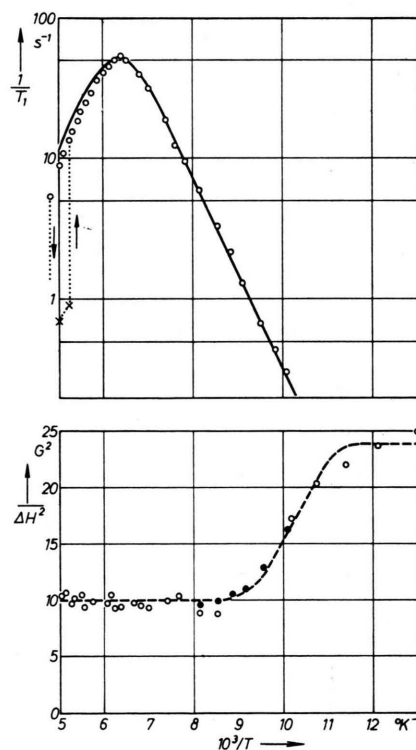


Abb. 8. Wie Abb. 2, für Diäthoxymethan.

### Diäthoxyäthan (DEE, Abb. 10)

Die Verhältnisse sind mit denen des Dipropyläthers vergleichbar (Abb. 4).

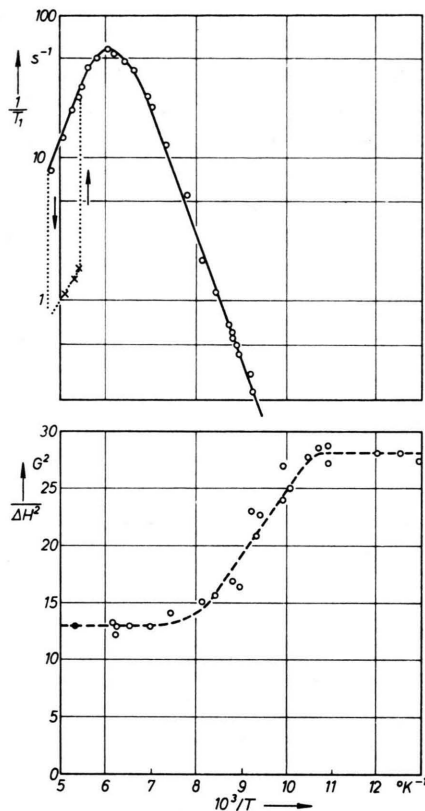


Abb. 9. Wie Abb. 2, für Dimethoxyäthan.

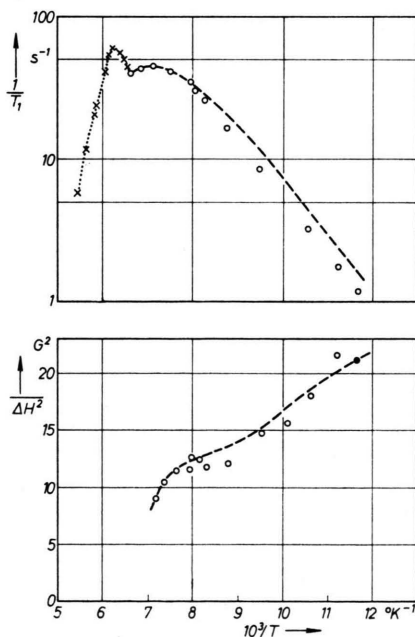


Abb. 10. Wie Abb. 2, für Diäthoxyäthan.

*Acetaldehyd (ACA, Abb. 11) und  
Diäthylketon (DEK, Abb. 12)*

Es existiert wieder nur eine Festkörperphase. Der Übergang flüssig – fest und umgekehrt erfolgt sprunghaft. Während der  $1/T_1$ -Verlauf wieder durch (1) beschrieben werden kann, ist  $\Delta H^2$  im Rahmen der Fehlergrenze über den Temperaturbereich konstant.

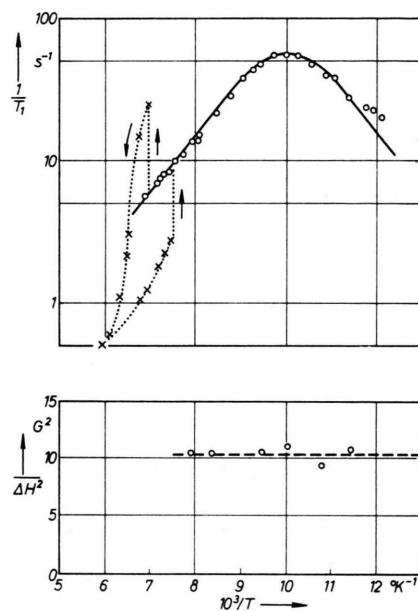


Abb. 11. Wie Abb. 2, für Acetaldehyd.

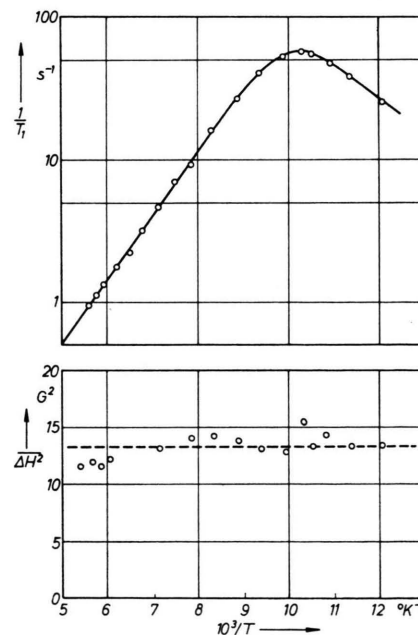


Abb. 12. Wie Abb. 2, für Diäthylketon.



### 3. Diskussion

Die im letzten Abschnitt im einzelnen aufgeführten Ergebnisse lassen sich in drei Fälle einteilen:

#### a) DP, DIP, DEM, DME, ACA und DEK

Hier existiert offensichtlich nur eine kristalline Festkörperphase. Erstarrungs- und Schmelzpunkten entsprechen Sprünge in  $T_1$  und  $\Delta H^2$ . Die Relaxation der Protonenspins erfolgt fast vollständig über den in Abschn. 1 diskutierten Mechanismus der  $\text{CH}_3$ -Rotation. Die Konstante  $C$ , welche ein Maß für die mittlere Intensität des lokalen Schwankungsfeldes darstellt, das durch Dipolwechselwirkungen und Methylgruppenrotation an den Kernorten erzeugt wird, ist im Falle allein vorhandener isolierter  $\text{CH}_3$ -Gruppen (DM) gleich dem theoretischen Wert (2). Sie ist — wie man leicht versteht — größer, wenn mehrere beieinanderliegende  $\text{CH}_3$ -Gruppen rotieren (DIP), und kleiner, wenn außer den Methylprotonen mehrere starr angeordnete Protonen vorhanden sind. Die Aktivierungsenergien für die behinderte Rotation schwanken zwischen 2 und 4 kcal/Mol. Bei den Stoffen mit kleineren Aktivierungsenergien liegen die starren Gitterwerte der zweiten Momente in Übereinstimmung mit (4) nicht mehr im untersuchten Temperaturbereich. Für ACA und DEK wurde allein das Plateau der teilweise ausgemittelten Momente gemessen. Die Stufen sind bei diesen Kristallen erst bei etwa 60 °K zu erwarten.

#### b) DP und DEE

Charakteristisch sind das Fehlen von Sprungstellen im  $T_1$ -Verlauf und das kontinuierliche Anwachsen der zweiten Momente mit sinkender Temperatur. Diese Stoffe sind im Gegensatz zu den polykristallinen Festkörpern des ersten Falles optisch durchsichtig. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme verstehen, daß diese beiden Äther nur glasartig erstarrten können. Es gibt keine Umwandlungspunkte 1. Ordnung; durch die stetige Steigerung der Viskosität frieren mit sinkender Temperatur die Tauselbewegungen der Moleküle langsam ein, wodurch das zweite Moment wächst. Die Reduktion der Momentwerte durch  $\text{CH}_3$ -Rotation besteht dagegen im ganzen Temperaturbereich, sie dürfte erst unterhalb von etwa 70 °K aufgehoben werden. Die Spin-Gitter-Relaxation wird weiterhin fast allein durch Methylgruppenrotation bewirkt. Das zeigt die Ähnlichkeit der  $1/T_1$ -Ergebnisse mit denen der poly-

kristallinen Stoffe. Die vorher erwähnten langsam einfrierenden Bewegungen der Moleküle tragen zur Relaxation nicht mehr wesentlich bei, weil ihre Frequenz zwar mit der Linienbreite vergleichbar ist, nicht aber mit der Meßfrequenz.

#### c) DE, DB, DMM

Bei diesen Äthern gibt es — wie die Ergebnisse zeigen — kristalline und glasartige Phasen. Die kristallinen Phasen (DE II, DB I und DMM I) sind in ihren Eigenschaften mit den unter a) diskutierten Strukturen vergleichbar. Auffällig ist allerdings beim DMM I die kleine Aktivierungsenergie für die  $\text{CH}_3$ -Rotation, wodurch das  $1/T_1$ -Maximum bei sehr tiefen Temperaturen zu liegen kommt.

Bei DE und DMM existiert eine zweite kristalline Phase (DE I und DMM II), welche man durch nicht zu schnelles Abkühlen über den unterkühlten Zustand der Flüssigkeit erreicht. Auch diese Strukturen haben ähnliche Eigenschaften wie die unter a) diskutierten. Die Protonenrelaxation erfolgt durch den gleichen Mechanismus. In diesem Zustand lassen sich die Proben aber nicht schmelzen. Vielmehr erfolgt im Punkte B — offensichtlich bei einer Temperatur, bei der genügend Bewegungsfreiheitsgrade vorhanden sind — eine Umkristallisation in die auch noch oberhalb dieses Umwandlungspunktes stabileren Festkörperphasen. Das endgültige Auftauen des festen Stoffes erfolgt erst beim Punkt C (Schmelzpunkt).

Die Zustände DE III, DB II und DMM III zeigen alle Merkmale einer glasartigen Struktur. Sie sind wie DP und DEE optisch durchsichtig. Man erhält sie durch sehr raschen Wärmeentzug. Die Flüssigkeit friert hierbei plötzlich ein, ohne daß sich eine Fernordnung ausbilden kann. Besonders deutlich äußert sich in dieser Phase der beim Erwärmen auftretende Entglasungsprozeß in der Kernresonanz. Weit unterhalb des Schmelzpunktes reicht die Beweglichkeit ganzer Moleküle in der glasartigen Phase bereits zu einer Kristallisation aus (Punkt D). Bei diesem „Schmelzvorgang“ der Gläser treten ungeordnete Molekülbewegungen derart auf, daß das zweite Moment sich durch Ausmittelung der lokalen Dipolfelder immer mehr verringert, um dann plötzlich bei D in die kristalline Phase überzugehen. In einem engen Temperaturbereich sind — wie sich an Abb. 1 gut verfolgen läßt — die Signalabfälle der freien Präzession so langsam, daß sich die Linien fast mit den in Flüssigkeiten beobachteten verglei-

chen lassen. Es genügt dann eine ganz kleine weitere Temperaturerhöhung, um die Meßpunkte auf Festkörperwerte zurückspringen zu lassen: die Probe hat den stabileren kristallinen Zustand angenommen. — Auf den  $T_1$ -Verlauf wirkt die Entglasung weniger stark. Zwar treten auch hier Sprünge durch den Übergang von einer Phase in die andere auf, aber die Molekülbewegungen sind mit Ausnahme von DE doch im Vergleich mit der Schwingungsdauer der Untersuchungsfrequenz zu langsam, um einen starken Effekt auf die Relaxationsrate zu zei-

gen. Die Vieldeutigkeit des Überganges vom glasartigen DMM III nach DMM I hängt offenbar damit zusammen, daß sich in diesem Bereich Mischphasen zwischen I und II ausbilden.

Der erste Teil dieser Arbeit wurde im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz, durchgeführt und durch eine Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der Abteilung CETIS des CCR Ispra sind wir zu besonderem Dank für die Durchführung der elektronischen Rechnungen verpflichtet.

## Das Mikrowellenrotationsspektrum des GeSe

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1240—1243 [1966]; eingegangen am 22. April 1966)

Im Frequenzbereich 11–29 GHz wurden bei Temperaturen zwischen 430 und 500 °C Rotationsübergänge von 18 Isotopenkombinationen des GeSe gemessen. Es werden Rotationskonstanten, Kernabstände und Massenverhältnisse von Germanium- und Selenisotopen mitgeteilt. Für den Kernabstand des GeSe ergibt sich der Wert  $r_e = (2,134632 \pm 0,000063)$  Å. Aus der Quadrupol-Hyperfeinstruktur eines Rotationsüberganges des  $\text{Ge}^{73}\text{Se}^{80}$  folgt für die Kernquadrupol-Kopplungskonstante des  $\text{Ge}^{73}$ :  $e q Q = (+175 \pm 3)$  MHz.

Die Untersuchung von bisher unbekannten reinen Rotationsspektren zweiatomiger (IV/VI)-Verbindungen wurde mit Messungen am GeSe weitergeführt. Die Messungen wurden mit der gleichen Anordnung (100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle) durchgeführt, in der zuvor 4 Sulfide dieser Molekelklasse<sup>1–4</sup>, SiSe<sup>5</sup> und SnSe<sup>6</sup> untersucht worden waren.

Als Substanz wurde 99-proz. GeSe verwendet (Hersteller: Dr. Th. Schuchardt, München). Im Frequenzbereich 11–29 GHz wurden insgesamt 80 Linien der Übergänge  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 4$  und  $4 \rightarrow 5$  gemessen. Die in Tab. 1 aufgeführten Linienfrequenzen sind 18 isotopen Molekeln mit Häufigkeiten zwischen 1,6 und 18,2% zugeordnet. Die Linien wurden bei Temperaturen zwischen 430 und 500 °C eingemessen. In diesem Temperaturbereich haben die Linien Halbwertsbreiten zwischen 0,3 und 0,6 MHz.

Die Rotationskonstanten in Tab. 2 wurden in gleicher Weise wie in den vorangehenden Arbeiten<sup>1–6</sup> aus den Linienfrequenzen berechnet. Die in

Tab. 2 aufgeführten  $D_e$ -Werte ergaben sich unmittelbar aus der Zentrifugalverschiebung der Rotationsübergänge. Da für die Konstante  $D_e$  der Zusammenhang<sup>7</sup>

$$D_e \sim 1/\mu^2$$

mit den reduzierten Massen  $\mu$  isotoper Molekeln gilt, konnte die Zentrifugalkorrektur für sämtliche Molekeln durchgeführt werden.

Die Kernquadrupol-Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges  $J=1 \rightarrow 2$  von  $\text{Ge}^{73}\text{Se}^{80}$  ergab für  $\text{Ge}^{73}$  (Kernspin  $I=9/2$ ) die Kopplungskonstante

$$e q Q = (+175 \pm 3) \text{ MHz.}$$

Übergänge dieser Molekel in höheren Schwingungszuständen waren wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr meßbar. Die Konstante  $\alpha_e$  dieser Isotopenkombination wurde daher aus den gemessenen  $\alpha_e$ -Werten und den reduzierten Massen  $\mu$  der anderen isotopen Molekeln nach der Beziehung<sup>7</sup>

$$\alpha_e \sim \sqrt{1/\mu^3}$$

<sup>1–6</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964]; **20 a**, 313, 826, 1327, 1122 [1965]; **21 a**, 437 [1966].

<sup>7</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.