

Kernrelaxation und behinderte Rotation in organischen Festkörpern bei tiefen Temperaturen *

Tunneleffekt und Behinderungspotential von o-, m- und p-Xylo

J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

EURATOM CCR, Ispra (Italien)

(Z. Naturforsch. 23 a, 208–216 [1968]; eingegangen am 30. Oktober 1967)

The proton magnetic resonance and relaxation of o-, m- and p-xylene has been studied at various temperatures between the melting point and 2°K. Motional narrowed second moments of the proton lines of about 10 G² have been observed over the whole temperature range. Spin-lattice relaxation is effective at rather low temperatures and can no longer be interpreted in terms of classical hindered rotations of the methyl groups. Quantum mechanical tunneling through the barriers hindering the reorientations is considered instead. Furthermore it is proposed to explain the observed decay of relaxation rates at low temperatures as a consequence of some kind of bottleneck in the energy transfer between torsional motions and other degrees of freedom in the solid. On the basis of a simplified model a quantitative explanation of the experimental data has been possible using elements of the theoretical treatment of STEJSKAL and GUTOWSKY. The potential barriers are of sixfold and of threefold symmetry. From the experimental data absolute barrier heights of 2,2 (o-xylene), 0,27 (m-xylene) and 1,1 kcal/Mole (p-xylene) could be calculated.

Molekulare Bewegungsvorgänge wie die behinderte Rotation von Molekülen oder Molekülgruppen wirken sich in charakteristischer Weise auf die Kernresonanzspektren fester Körper aus¹. In zahlreichen Molekulkristallen sind Temperaturbereiche gefunden worden, in denen die Spin-Gitter-Relaxationsraten infolge solcher statistischen Bewegungen Maxima durchlaufen, und in denen sich die Linienformen auffällig ändern. Aus der Abhängigkeit dieser beiden Parameter von der Temperatur kann man im Prinzip die Korrelationszeiten für den betreffenden Bewegungsprozeß und die Höhe des Potentials ableiten, das die Bewegung behindert. In Sonderfällen erhält man detaillierte Aussagen über die spezifischen Mechanismen und über die Energieübertragung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden des Festkörpers.

Die behinderte Rotation von CH₃-Gruppen relativ zum Molekülrest um die dreizählig Achse wurde an den verschiedensten organischen Systemen studiert². In Molekulkristallen mit Methylgruppen liegen die Maxima der Relaxation bei den üblicherweise benutzten Resonanzfrequenzen meist im Temperaturbereich zwischen Schmelzpunkt und 77°K. Die zweiten Momente der Protonenresonanzlinien

erwiesen sich bei höheren Temperaturen gegenüber den für starre Gitter berechneten Werten als mehr oder weniger stark reduziert; bei tiefen Temperaturen erhielt man hingegen die unausgemittelten Werte des starren Gitters.

Diese Ergebnisse ließen sich durch ein einfaches klassisches Modell beschreiben: Solange die Energie der thermischen Bewegungen klein gegen die Höhe der Potentialschwelle ist, finden nur Torsionsschwingungen um die Gleichgewichtslagen statt. Mit steigender Temperatur wird die Wahrscheinlichkeit zum Überspringen der Potentialschwellen immer größer. Bei hohen Temperaturen gehen die Schwingungen dann in unregelmäßige Rotationsbewegungen über. Einfluß auf die Kernresonanzparameter haben nur die Rotationsbewegungen, die Amplituden der Torsionsschwingungen sind zu klein. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T₁ ist in diesem Modell durch eine Debye-artige Spektralfunktion mit einer Korrelationszeit τ_c bestimmt, die einem einfachen Aktivierungsgesetz gehorcht². Das Modell erklärt auch die Linienverengung für Reorientierungsrate 1/τ_c, die größer als die Linienbreite des starren Gitters sind. Die in Festkörpern experimentell ermittelten thermischen Aktivie-

* Auszugsweise vorgetragen auf der Fachausschußtagung Hochfrequenzphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 4. 4. 1967 in Freudenstadt.

¹ Übersichtsartikel: E. R. ANDREW u. P. S. ALLEN, J. Chim. Physique **1966**, 1, 85.

² Vgl. dazu: K. GRUDE, J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 1231 [1966]; dort auch weitere Literaturhinweise.



rungsgesetzen entsprechen in erster Näherung den Potentialschwellen; sie liegen meist zwischen 2 und 4 kcal/Mol.

Auffällige Unterschiede gegenüber den bisher bekannten Daten über Systeme mit behinderter Rotation zeigten die in der vorliegenden Arbeit studierten aromatischen Festkörper mit Methylgruppen. Es ergab sich insbesondere, daß die Protonenrelaxation der drei Xylole bis zu relativ tiefen Temperaturen hin unerwartet stark ist. Die Verläufe der Relaxationsraten $1/T_1$ als Funktion von $1/T$ (T = absolute Temperatur) sind unsymmetrisch, und die Maximalwerte niedriger als in anderen Fällen. Die zweiten Momente der Protonenresonanz sind bis zu Heliumtemperaturen herunter unverändert klein. Zur Interpretation dieser Ergebnisse stellte sich die Frage, inwieweit Umorientierungen der Methylgruppen durch Tunneleffekt die Kernresonanz beeinflussen und inwieweit die üblichen Annahmen zur Theorie der Kernrelaxation bei den tiefen Temperaturen noch gerechtfertigt sind.

Deutliche Abweichungen des Kernrelaxationsverhaltens von Toluol und von den Xylenen gegenüber anderen Festkörpern mit Methylgruppen zeigten schon Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen Schmelzpunkt und 77°K ³. EADES⁴ sowie ALLEN und ANDREW⁵ beobachteten an Polymethylbenzolen bei tiefen Temperaturen ein ähnliches Verhalten wie das hier beschriebene. Indessen wurden Quanteneffekte zur Erklärung von Kernresonanzergebnissen zur behinderten Rotation bisher nur in Ausnahmefällen herangezogen (Äthylen⁶ und Methan^{7,8}), Ansätze von DAS⁹ sowie von STEJSKAL und GUTOWSKY¹⁰ zur Berechnung von zweiten Momenten und Relaxationszeiten bei Molekülgruppen-Umorientierungen durch Tunneleffekt konnten wegen fehlender experimenteller Daten noch nicht bestätigt werden. Mit den vorliegenden Messungen der Relaxationsraten und der zweiten Momente über einen sehr weiten Temperaturbereich stehen jetzt Ergebnisse zur Verfügung, die wesentliche Aussagen ermöglichen.

³ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Proc. XIIIth Colloque Ampère 1964, S. 247, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam.

⁴ R. G. EADES, persönliche Mitteilung.

⁵ P. S. ALLEN, E. R. ANDREW u. A. COWKING, XIVth Colloque Ampère, Ljubljana, September 1966.

⁶ M. J. R. HOCH u. F. A. RUSHWORTH, Proc. XIIIth Colloque Ampère 1964, S. 253, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam.

1. Experimentelles und Meßergebnisse

Die Messungen wurden mit einem früher beschriebenen Impulsspektrometer¹¹ bei einer Protonenresonanzfrequenz von 14,5 MHz durchgeführt. Neu ist der Helium-Kryostat zur Einstellung beliebiger Probentemperaturen zwischen dem Schmelzpunkt und etwa $1,8^{\circ}\text{K}$. Dieser Kryostat arbeitet zwischen $4,2^{\circ}\text{K}$ und Zimmertemperatur nach dem Durchflußprinzip. Das heißt, man benutzt zur Kühlung Heliumgas, das direkt einem Behälter für flüssiges Helium entnommen wird, und das den Kryostaten durchströmt und dabei in guten Wärmekontakt mit der Probenkammer gebracht wird. Einstellung und Konstanthaltung der Probentemperatur erfolgen über eine Regelung der Strömungsgeschwindigkeit. Der bei Kryostaten ähnlicher Bauart bisher auftretende Instabilitätsbereich zwischen etwa $4,2^{\circ}\text{K}$ und 10°K konnte durch besondere Vorkehrungen vollständig beseitigt werden¹². Für Temperaturen unterhalb $4,2^{\circ}\text{K}$ konnte der gleiche Kryostat benutzt werden. Dazu wird das Innere des Kryostaten mit flüssigem Helium gefüllt und am Ende des Heberrohres ein Ventil geschlossen. Dann kann nach konventioneller Weise abgepumpt werden.

Besondere Sorgfalt erforderte die Einhaltung bestimmter Einfrierbedingungen der Probe. In einer früheren Arbeit² wurde gezeigt, wie man mit Hilfe der Kernresonanz zwischen verschiedenen Festkörperphasen unterscheiden kann. Um eine einheitliche Kristallisation zu gewährleisten und um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, wurden im Experiment die Temperaturen zunächst langsam unter den Erstarrungspunkt erniedrigt. Anschließend wurde die Probe noch einmal vorsichtig bis zum Einsetzen des Schmelzvorganges erwärmt, und erst dann weiter abgekühlt. Bei o- und p-Xylolführten unterschiedliche Kristallisierungsbedingungen nur zu geringen Änderungen der Meßgrößen. m-Xylool zeigte dagegen ein ganz anderes Verhalten. Während sich der durchgezeichnete Verlauf von $1/T_1$ in Abb. 3 bei Kristallisation nach dem be-

⁷ J. H. COLWELL, E. K. GILL u. J. A. MORRISON, J. Chem. Phys. **42**, 3144 [1965].

⁸ G. A. DE WITT u. M. BLOOM, Phys. Letters **21**, 39 [1966].

⁹ T. P. DAS, J. Chem. Phys. **27**, 763 [1957].

¹⁰ E. O. STEJSKAL u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **28**, 388 [1958].

¹¹ J. HAUPT, W. MÜLLER-WARMUTH, u. G. SCHULZ, Z. Angew. Phys. **18**, 132 [1964].

¹² J. HAUPT, Z. Angew. Phys. **23**, 377 [1967].

schriebenen Verfahren ergab, beschreibt die gepunktete Kurve die Relaxationsraten des Festkörpers, den man durch rasches Abkühlen (Eintauchen in flüssigen Stickstoff) des flüssigen m-Xyols erhält; es liegt dann eine glasartige Struktur vor.

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 wurde das Anwachsen der Protonenresonanz nach Sättigung durch eine Serie von 90° -Impulsen beobachtet. Der Aufbau der Kernmagnetisierung läßt sich bei allen Temperaturen in erster Näherung durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Die Kopplung der Protonenspins untereinander — auch zwischen solchen an nichtäquivalenten Plätzen — ist in organischen Festkörpern meist so stark, daß sich in relativ kurzen Zeiten eine einheitliche Spintemperatur ausbildet. In diesem Fall kann die Modulation der Dipolwechselwirkungen durch Methylgruppenrotationen als Relaxationsmechanismus für alle Protonen angesehen werden, wie wir es hier tun.

Die Ergebnisse der T_1 -Messungen finden sich in

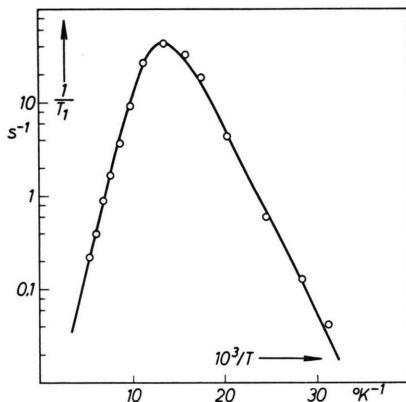


Abb. 1. Meßpunkte zur Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Protonenrelaxationsrate von o-Xylo. Der eingezeichnete Kurvenverlauf ergibt sich aus der Interpretation von Abschnitt 4 dieser Arbeit.

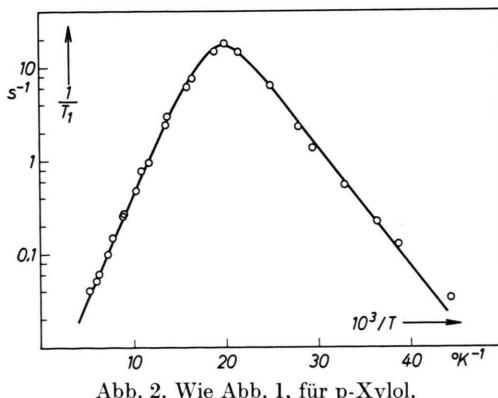


Abb. 2. Wie Abb. 1, für p-Xylo.

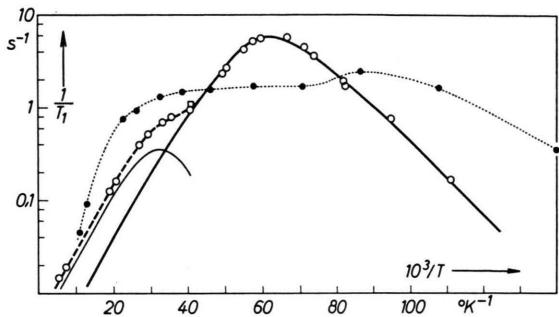


Abb. 3. Wie Abb. 1, für m-Xylo. Weitere Erklärung im Text.

den Abb. 1 bis 3. Es sind hier die Protonenrelaxationsraten als Funktion von $10^3/T$ aufgetragen. Mit Ausnahme der punktierten Kurve von Abb. 3, deren Verlauf von den Einfrierbedingungen im einzelnen abhängt, erwiesen sich alle Meßpunkte auch nach erneutem Einfrieren als reproduzierbar. Der Knick im Verlauf von $1/T_1$ bei m-Xylo wurde in Abb. 3 durch eine Überlagerung mit einer zweiten Kurve mit Maximum (dünn gezeichnet) gedeutet. Die gestrichelte Kurve durch die Meßpunkte ergibt sich dann durch Addition der beiden durchgezeichneten Linienzüge. Die kräftig gezeichneten Verläufe in den Abb. 1 bis 3 selbst sind das Ergebnis der Modellbeschreibung der Abschnitte 2 bis 4.

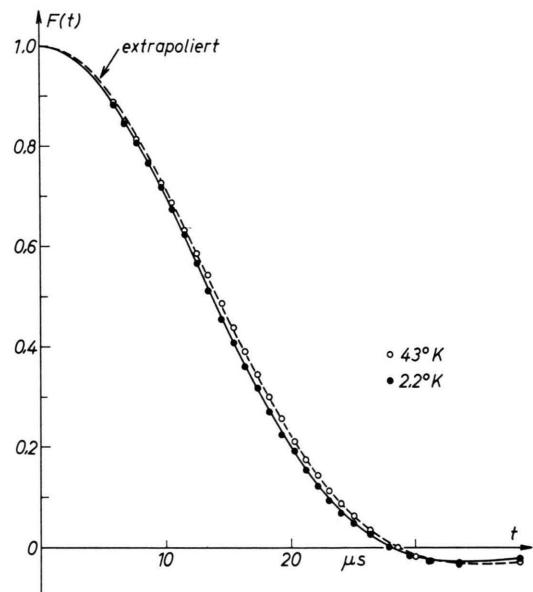


Abb. 4. Beobachtete Signalabfälle der freien Präzession für m-Xylo (Punkte). Die gezeichneten Kurven stellen eine möglichst gute Anpassung der Messung an die Funktion von Gl. (1) dar.

Die zweiten Momente der Protonenresonanzlinien wurden aus dem Signalabfall der freien Präzession nach einem 90° -Impuls abgeleitet. Die experimentellen Kurven wurden dazu wie in Ref.² durch die Funktion

$$F(t) = e^{-a^2 t^2/2} \cdot \frac{\sin bt}{bt} \quad (1)$$

approximiert; aus der Potenzreihenentwicklung von (1) ergeben sich dann die Momente. Das gleiche Verfahren findet man bei BARNAAL und LOWE erläutert und angewandt¹³. Abb. 4 zeigt als Beispiel einer möglichst guten Anpassung von Meßergebnissen (Punkte) an die Funktion (1) die Signalabfälle von m-Xylol bei zwei verschiedenen Temperaturen. Man sieht deutlich, daß praktisch keine Temperaturabhängigkeit besteht.

	42–59°K	2,2–3,2°K
o-Xylol	10,5 (59°)	12,3 (3,2°)
m-Xylol	9,5 (43°)	10,0 (2,2°)
p-Xylol	9,6 (43°)	11,1 (2,8°)

Tab. 1. Meßwerte der zweiten Momente der Protonenresonanzen in GAUSS². Fehlergrenzen etwa $\pm 10\%$.

Weitere Meßergebnisse für jeweils eine höhere und eine tiefere Temperatur sind in Tab. 1 für die drei Xylole zusammengestellt. Man findet über den gesamten Temperaturbereich nur sehr geringfügige Unterschiede in den Momenten. Während die Meßwerte 10–12 G² betragen, würde man bei Abwesenheit jeglicher Bewegungen im starren Gitter der Xylole etwa 20 G² oder etwas mehr erwarten.

2. Klassisches und quantenmechanisches Modell der Methylgruppen-„Rotationen“

Das in der Einführung skizzierte klassische Modell des behinderten Rotators führt für die Relaxationsrate der Methylprotonen zu einer Beziehung¹⁴

$$\frac{1}{T_1} = 3,9 \cdot 10^9 \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right]. \quad (2)$$

ω bedeutet darin die Resonanzfrequenz der Protonen. Gl. (2) wurde vielfach bestätigt; auch in Fällen, in denen Meßergebnisse über genügend weite Temperaturbereiche vorlagen². Für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit der statistischen

Rotationsprozesse konnte dabei ein Arrhenius-Gesetz benutzt werden,

$$\tau_c = \tau_{c0} e^{E'_A / RT}. \quad (3)$$

Die Gültigkeit von (2) mit (3), bzw. von (3) bedingt: a) einen symmetrischen Verlauf der Meßwerte von $1/T_1 (10^3/T)$ um ein Maximum herum; das Anwachsen und Abfallen erfolgt in der halblogarithmischen Darstellung für Temperaturen weit außerhalb des Maximums linear mit gleicher Steigung; b) bei einer bestimmten Temperatur eine maximale Relaxationsrate von knapp 60 s^{-1} ; und c) für tiefe Temperaturen eine Aufhebung der Linienverengung durch nicht mehr ausreichende Bewegungsausmittelung.

Bei den vorliegenden Ergebnissen, Abb. 1 bis 3 und Tab. 1, ist keine der Folgerungen a) bis c) erfüllt. Zwar sind Anstieg und Abfall von $1/T_1$ genügend weit außerhalb des Maximums wiederum ungefähr linear, jedoch mit sehr verschiedenen Steigungen. Die scheinbaren Aktivierungsenergien E'_A für Temperaturen oberhalb des Maximums, und E''_A für tiefe Temperaturen sind in Tab. 3 von Abschn. 4 mit angegeben. Weiter betragen die maximalen Relaxationsraten nur 44 s^{-1} für o-Xylol (bei 75°K), 18 s^{-1} für p-Xylol (bei 50°K) und $5,8 \text{ s}^{-1}$ für m-Xylol (bei 16°K). Schließlich besagt die auch bei tiefen Temperaturen beobachtete Ausmittelung des CH_3 -Anteils am zweiten Moment, daß noch genügend rasche Bewegungen bestehen. Wenn man von einem im starren Gitter zu erwartenden zweiten Moment von 23 G^2 ausgeht, müssen die Frequenzen dieser Bewegungen wesentlich größer als 10^5 s^{-1} sein.

Insbesondere das letztgenannte experimentelle Ergebnis kann nur durch quantenmechanischen Tunneleffekt erklärt werden. Bei tiefsten Temperaturen sind im wesentlichen nur noch die Torsions-Grundzustände der Methyl-Rotatoren besetzt, und es steht keine thermische Energie zur Überwindung der Potentialschwellen zur Verfügung. Umorientierungen von einem Molekülzustand geringster potentieller Energie in einen anderen finden durch Durchdringung der Potentialwälle statt. Nach dem Modell von STEJSKAL und GUTOWSKY¹⁰ läßt sich dieses „Tunneln“ unter bestimmten Voraussetzungen als statistischer Bewegungsprozeß verstehen, mit dem sich eine Spektraldichtefunktion von der Art von Gl. (2) begründen läßt. Zwischen der mittleren Tunnelfrequenz ν_T und der Korrelationszeit τ_0 be-

¹³ D. E. BARNAAL u. I. J. LOWE, Phys. Rev. 148, 328 [1966].

¹⁴ Vgl. Anm.² und die dort zitierten Arbeiten.

steht dann eine feste Beziehung. Diese ersetzt Gl. (3) und lautet für ein Drei-Minima-Potential¹⁰:

$$\tau_c = \frac{2/3}{2 \pi \nu_T}. \quad (4)$$

Bei genügend tiefer Temperatur ist ν_T nur noch durch die Aufspaltung des Torsions-Grundstandes bestimmt und wird damit temperaturunabhängig. Eine Erklärung für die Bewegungsausmittelung des zweiten Momentes läßt sich also nach dem vorher Gesagten im Rahmen dieses Modells geben, wenn die Tunnel-Grundfrequenz wesentlich größer als 10^5 s^{-1} ist. Gleichzeitig führt dieses Modell aber mit Gl. (2) bei tiefen Temperaturen auch zu einer temperaturunabhängigen Relaxationsrate. Das steht im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen und ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß der Tunnelprozeß für $T \rightarrow 0$ infolge der Torsions-Nullpunktenergie unverändert stattfindet, während das für die Relaxation benötigte Energie-reservoir nicht mehr verfügbar ist.

Bei höheren Temperaturen tragen ihrem statistischen Gewicht entsprechend auch Tunnelprozesse der höheren Torsionsniveaus zur resultierenden mittleren Bewegungsfrequenz ν_T bei. STEJSKAL und GUTOWSKY wiegen in ihrem stark vereinfachten Modell die Tunneffrequenz ν_i eines jeden Torsionszustandes i (mittlere Energie \bar{E}_i) mit dessen relativer Besetzungszahl und geben explizit die Beziehung

$$\nu_T = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \nu_i e^{-\bar{E}_i/RT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\bar{E}_i/RT}} \quad (5)$$

an. Wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (5) wie für das ganze Modell überhaupt ist, daß die Torsionsniveaus stark verbreitert sind. Nur in diesem Fall erzeugt der Tunneleffekt statistische Bewegungen im Sinne der Relaxationstheorie; und nur, wenn die Breite größer als ν_i selbst ist, läßt sich eine Mittelung nach Art von Gl. (5) durchführen. Das setzt eine Kopplung der Torsionsbewegungen an die Gitterschwingungen des Festkörpers voraus, die zu einer Lebensdauerverkürzung der Zustände führt.

Diese Kopplung dürfte den Relaxationsprozeß direkt beeinflussen, und es soll versucht werden, hierdurch die beobachteten Relaxationsraten bei tiefen Temperaturen zu erklären.

3. Relaxation bei tiefen Temperaturen

Die Theorie der Kernrelaxation, die zu Gl. (2) führt, geht von der Annahme eines Debye-artigen Bewegungsspektrums als „Gitter“ aus, an das die Kernspins durch magnetische Dipolwechselwirkungen gekoppelt sind, und das selbst eine unendlich hohe spezifische Wärme besitzt. In dem hier diskutierten quantenmechanischen Modell des Methylrotators kann ein solches „Gitter“ mit einem quasi-kontinuierlichen Spektrum nur durch die Torsionsbewegungen und die Unschärfeverbreiterung der Torsionsniveaus realisiert werden. Das Maximum der spektralen Intensität dieser Bewegungen liegt bei wesentlich höheren Frequenzen als die Austauschenergie mit den Kernspins. Das heißt: Das zur Verfügung stehende Energiereservoir im Bereich der Kernresonanzfrequenz ist wesentlich kleiner als dem Gesamtbetrag der spezifischen Wärme des Systems der Torsionsoszillatoren entspricht. Die spezifische Wärme nimmt bei tiefen Temperaturen rasch ab, und ebenso die Häufigkeit von Torsionsübergängen, wenn man diese für die Existenz des Debye-Spektrums verantwortlich macht. Unter beiden Voraussetzungen würde der Energieinhalt des „Gitters“ klein, und dieses heizt sich dann durch Kontakt mit dem Spinsystem auf. Der Übergang ins thermische Gleichgewicht wird damit von der Kopplung zwischen Torsionsbewegungen und Gitterschwingungen abhängig.

Diese Situation und ihre Konsequenzen läßt sich mit dem „Phonen-Engpaß“ vergleichen, der bei der elektronischen Relaxation auftritt, wenn die Kopplung der Elektronenspins an Gitteroszillatoren passender Frequenz vergleichbar oder stärker ist als die Kopplung der letzteren an die restlichen Freiheitsgrade bzw. an das Wärmebad. Wie einfache thermodynamische Überlegungen ergeben¹⁵, erhält man in diesem Fall die beobachtete Relaxationszeit T_1 als Summe der unter den üblichen Annahmen berechneten Relaxationszeit T_{10} und einem Glied, das dem Engpaß in der Energieübertragung Rechnung trägt,

$$T_1 = T_{10} + \tau C_S/C_L. \quad (6)$$

C_S und C_L bedeuten darin die spezifischen Wärmen von Spinsystem und Gitter, und τ die Phononen-relaxationszeit, welche die Kopplung zwischen Gitter und Wärmebad beschreibt.

¹⁵ A. M. STONEHAM, Proc. Phys. Soc. London **86**, 1163 [1965].

Auf das vorliegende Problem übertragen ist in Gl. (6) T_{10} die mittels Gl. (2) und (4) berechnete Kernrelaxationszeit. Das unzureichende Energie-reservoir der Torsionsoszillatoren wäre durch C_L zu charakterisieren. Dabei bieten sich zwei Möglichkeiten an, die formal zum gleichen Ergebnis führen. Wir können einmal die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Torsionsoszillatoren durch eine Einstein-Funktion mit verbreitertem Frequenzband beschreiben und die geringe spektrale Dichte bei der Kernresonanzfrequenz durch einen konstanten, sehr kleinen Faktor berücksichtigen. Andererseits können wir annehmen, daß jeder Relaxationsprozeß notwendig mit einer gleichzeitigen Änderung des Torsionszustandes verbunden ist. Bei genügend tiefen Temperaturen finden nur noch Übergänge zwischen Torsionsgrundzustand E_0 und erstem angeregtem Zustand E_1 statt. In beiden Fällen hängt C_L von $\Delta E = E_1 - E_0$ ab. Insbesondere ergibt sich für Temperaturen $T \ll \Theta_E = \Delta E/R$ (Einstein-Temperatur) eine exponentielle Abhängigkeit von $\Delta E/RT$. Es folgt

$$T_1 = T_{10} + T_{00} e^{\Delta E/RT}. \quad (7)$$

Für T_{00} läßt sich praktisch keine Abschätzung durchführen, da sich anhand unseres stark vereinfachten Modells über die verschiedenen Größen, welche die Engpässe beschreiben, kaum Vorhersagen machen lassen.

Eine Bestätigung für die in diesem Abschnitt entwickelten Modellvorstellungen kann man darin sehen, daß sich ΔE bei dem zur Interpretation der Meßergebnisse benutzten Behinderungspotential mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A'' bei tiefen Temperaturen identifizieren läßt.

4. Auswertung der Experimente an Hand der Modellvorstellungen von Abschn. 2 und 3

Die Wellenfunktion ψ für den Zustand der Methylgruppe hängt bei der behinderten Rotation im Festkörper nur von der Winkelkoordinate φ ab. Die Schrödinger-Gleichung hat also die einfache Form

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad (8)$$

wobei E die Energie und $I = 5,3 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g}$ das Trägheitsmoment um die Symmetriechse bedeuten. Als einfachsten Ansatz einer Potentialfunktion für die Xyole wählen wir die Form

$$V = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\varphi) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\varphi). \quad (9)$$

Für eine isolierte Methylgruppe erwartet man wegen der dreizähligen Symmetriechse und der Symmetrieebene des Benzolrings nur V_6 -Anteile. Die Existenz einer zweiten Methylgruppe im gleichen Molekül und zwischenmolekulare Wechselwirkungen bedingen den Einfluß des dreizähligen Anteils. Beispiele von Potentialfunktionen nach Gl. (9) sind in Abb. 5 gegeben.

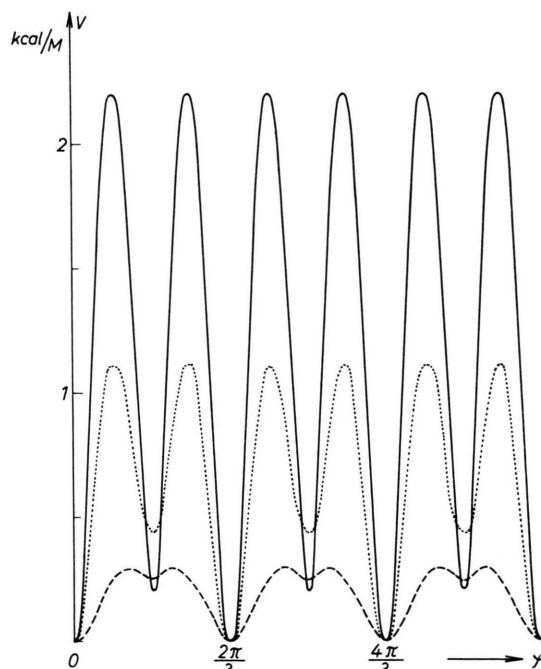


Abb. 5. Beispiele von Potentialfunktionen nach Gl. (9). Die Parameterwerte sind so gewählt, daß sie den ermittelten Potentialverläufen für o-Xylol (durchgezogener Linienzug), p-Xylol (punktiert) und m-Xylol (gestrichelt) entsprechen.

Es gelang bisher nicht, zur Bestimmung der Eigenwerte E eine allgemeine Lösung von Gl. (8) mit (9) zu finden. Für den Grenzfall $E \ll V_6 + V_3/2$ kann man indessen $\varphi = (N\pi/3) \pm x$ ($N = 0, 1, 2, \dots$) mit $x \ll \pi/6$ setzen und erhält die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators. Für geradzahlige N (tiefe Potentialmulden in Abb. 5) betragen die Eigenwerte dann

$$E_m = \frac{6\hbar}{\sqrt{2I}} \sqrt{V_6 + \frac{V_3}{4}} (m + 1/2). \quad (10)$$

$m = 0, 1, 2, \dots$ charakterisiert den Torsionszustand des Rotators. Das heißt, solange E_0 und E_1 beide wesentlich kleiner als $V_6 + V_3/4$ sind, unterscheidet sich $\Delta E = E_1 - E_0$ nur wenig von dem Energieunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zu-

stand beim harmonischen Oszillator mit konsinussförmigem 6-Minima-Potential mit $V_6 + V_3/4$ anstelle von V_6 . Wir haben davon Gebrauch gemacht, um den Zusammenhang zwischen ΔE von Gl. (7) und dem gesuchten Behinderungspotential zu finden. Allerdings wurde anstelle von (10) die nächsthöhere Näherung benutzt, die sich aus der Formel von DAS für die Lösung der Mathieu-Gleichung ableiten läßt⁹.

Für einen rein kosinusförmigen Potentialverlauf (d.h. $V_3 = 0$ oder $V_6 = 0$ in Gl. (9)) ist Gl. (8) eine Mathieu-Gleichung. Deren Eigenwerte und damit auch die Tunnelfrequenzen lassen sich exakt bestimmen. Die für $V_3 \geq 3,4$ kcal/Mol numerisch ermittelten Eigenwerte der dreiknotigen Mathieu-Gleichung sind in Anm.¹⁰ tabelliert. Entsprechende Berechnungen der hier benötigten Eigenwerte für niedrigere Behinderungspotentiale wurden in Ispra durchgeführt¹⁶.

Zur Interpretation der Experimente im Rahmen der Modellvorstellungen der letzten Abschnitte wurden zunächst die Meßpunkte in den Grenzfällen „hoher“ Temperaturen ($T \gg$ Temperatur mit maximaler Relaxation) und „tiefer“ Temperaturen an die berechneten Verläufe angepaßt. Eine angenäherte Berechnung der Tunnel-Grundfrequenzen legte den Verlauf im Bereich des Maximums fest.

Das Ergebnis dieser Anpassung sind die in den Abb. 1 bis 3 eingezeichneten Kurven sowie die in Tab. 2 und 3 zusammengestellten Parameter. Insbesondere gibt Tab. 2 die Behinderungspotentiale sowie Vergleichswerte aus der Literatur an.

Anpassung der Meßwerte bei „hohen“ Temperaturen

In diesem Bereich ist T_1 in Gl. (7) allein durch T_{10} bestimmt. T_{10} wurde nach Gl. (2) mit (4) und (5) ermittelt. Die Formel von STEJSKAL und GUTOWSKY liefert wie das klassische Modell im Grenzfall hoher Temperaturen in der halblogarithmischen Darstellung τ_c gegen $10^3/T$ gerade Linien. Man erwartet für diesen Grenzfall, daß die Steigung der Kurven im wesentlichen nur von der absoluten Höhe des Behinderungspotentials, aber nicht von Einzelheiten des Potentialverlaufs abhängt. Mit dieser Annahme wurden die τ_c - und T_{10} -Werte für zahlreiche Behinderungspotentiale berechnet¹⁶, indem für v_i und E_i die Lösungen der Mathieu-Gleichung verwandt wurden. Aus dem Vergleich mit den Meßpunkten wurde $V_0 \approx V_6 + V_3/2$ bestimmt. Analytisch erhält man wie im klassischen Modell über einen gewissen Bereich hoher Temperaturen einen Zusammenhang wie in Gl. (3). Allerdings gibt E'_A nur eine erste Näherung für die Größe des Behinderungspotentials.

	V_0	Abschätzung der Anteile		Vergleichswerte		
		V_3	V_6	$1,85^a(V_6)$	$2-2,5^b$	$1,5^d(V_3)$
o-Xylol	$2,2 \pm 0,1$	0,2	2,1	$1,85^a(V_6)$	$2-2,5^b$	$1,5^d(V_3)$
m-Xylol	$0,27 \pm 0,05$	0,3	0,12	$0,30^a(V_3 - V_6)$	$0-1^c$	
p-Xylol	$1,1 \pm 0,1$	0,4	0,9	$0,35^a(V_6)$	$0-1^c$	

Tab. 2. Behinderungspotentiale in kcal/Mol und Vergleich mit Literaturwerten.

^a Festkörper, aus Tief temperatur-Wärmekapazitätsmessungen; Anm. ¹⁹.

^b Festkörper, thermodynamisch; K. S. PITZER u. D. W. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 803 (1943).

^c Festkörper, thermodynamisch; K. S. PITZER et al., J. Res. Nation. Bur. Std. (USA) **37**, 95 (1946).

^d Freies Molekül, Mikrowellenspektroskopie; Anm. ¹⁸.

	E'_A kcal/Mol	E''_A kcal/Mol	ν_{TO} Hz	τ_{co} s	T_{00} s
o-Xylol	1,80	0,96	$3,0 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-14}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
m-Xylol	0,34	0,18	$1,1 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-4}$
p-Xylol	1,00	0,56	$1,3 \cdot 10^7$	$10 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-5}$

Tab. 3. Scheinbare Aktivierungsenergien und die Parameter ν_{TO} (Tunnel-Grundfrequenz), τ_{co} (nach Gl. (3) im Grenzfall hoher Temperaturen) und T_{00} (nach Gl. (7) im Grenzfall tiefer Temperaturen).

¹⁶ Herrn Dr. R. F. GLODEN und der Computer-Abteilung CETIS des gemeinsamen Forschungszentrums sind wir für die Durchführung dieser Rechnungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Anpassung der Meßwerte bei „tiefen“ Temperaturen

T_1 ist praktisch allein durch das zweite Glied von Gl. (7) bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie E'_A , die gleich ΔE angenommen wurde, und dem Potential $V_6 + V_3/4$ wurde in der am Anfang dieses Abschnitts angegebenen Näherung berechnet. Die auf diese Weise bestimmten Werte des Behinderungspotentials stimmen relativ gut mit denen aus E'_A ermittelten Werten überein.

Abschätzung der Tunnel-Grundfrequenzen

Bei Anwendung von Gl. (7) ergibt sich, daß die Höhe des Maximums von $1/T_1$ weitgehend durch die Tunnelfrequenz ν_{T0} im Torsions-Grundzustand bestimmt ist. Unabhängig von der expliziten Form (5) der Mittelung geht ν_T bei tiefen Temperaturen asymptotisch in ν_{T0} über. Die in Tab. 3 aufgeführten Werte haben sich aus der Anpassung der Meßpunkte im Bereich des Maximums unter Berücksichtigung der vorher bestimmten Parameter ergeben. Die hohen Frequenzen ν_{T0} stehen in Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Ausmittelung des 2. Momentes der CH_3 -Gruppen bei tiefen Temperaturen.

Die Tunnel-Grundfrequenzen hängen empfindlich von der detaillierten Form der Potentialfunktion ab. Eine exakte Berechnung scheitert daher an der Unkenntnis der Lösungen von Gl. (8) mit (9). Die Tunnelfrequenzen stehen in engem Zusammenhang mit der Fläche des zu durchdringenden Potentialberges. Man kann sich leicht — z. B. anhand von Abb. 5 — vergegenwärtigen, daß diese Fläche einmal natürlich von der Höhe des Potentials abhängt, zum anderen aber bei einem reinen 6-Minima-Potential relativ klein, bei einem 3-Minima-Potential größer und bei gemischter Potentialfunktion am größten ist. Schon eine geringe Beimischung von V_3 zu V_6 führt zu Winkeländerungen von $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi/3$ bei einmaligen Umorientierungsprozessen anstelle von $\pi/3$, wodurch die Fläche sich mehr als verdoppelt.

Auf diese Weise läßt sich mit Hilfe der Beziehung¹⁷

¹⁷ Vgl. dazu z. B. C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955, Kap. 12. — Gl. (11) steht bis auf den Proportionalitätsfaktor in Einklang mit der Näherungsformel von DAS — Anm.⁹ — für die Berechnung der Tunnelfrequenzen.

$$\nu_T \sim \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sqrt{2 I(V-E)} d\varphi \right\} \quad (11)$$

eine Abschätzung der Tunnel-Grundfrequenzen durchführen. Zu diesem Zweck wurde das Integral im Exponenten von (11) für eine Reihe von V_3/V_6 -Werten graphisch ausgewertet, um ν_{T0} als Funktion von V_0 und von V_3/V_6 zu bestimmen. Auf diese Weise erfolgte in Tab. 2 die Abschätzung der Anteile V_3 und V_6 . In Ermangelung einer genaueren Methode ist diese Näherung natürlich relativ grob und insbesondere beim m-Xylol mit seinem kleinen Behinderungspotential fragwürdig. Es soll deshalb auch auf keine weiteren Einzelheiten eingegangen werden.

5. Diskussion

Der glückliche Umstand, daß bei den Xylolen Messungen der Relaxationsraten über weite Temperaturbereiche möglich waren, verhalf zu Informationen, die über die bisher an Systemen mit behinderter Rotation erhaltenen hinausgehen. Da aber andererseits die Zusammenhänge zwischen Kernrelaxation und Tunneleffekt sehr komplex sind, und man wenig über den spektralen Energieaustausch zwischen verschiedenen Freiheitsgraden von Molekülkristallen weiß, können diese Informationen erst in zweiter Linie und nur unter mancherlei Vorbehalt dazu dienen, Daten über bestimmte Substanzen zu sammeln. In erster Linie kommt es darauf an, die Kernrelaxation unter diesen Bedingungen überhaupt zu verstehen.

Eine in diesem Zusammenhang vielleicht nicht unwichtige Frage ist, weshalb bisher das einfache klassische Modell der behinderten Rotation zur Interpretation von Kernrelaxationsdaten in solchen Systemen ausreichte. Das dürfte einmal daran liegen, daß die Rotationen in den meisten untersuchten Systemen durch höhere Behinderungspotentiale als bei den Xylolen gehemmt sind. Die Bereiche starker Relaxation verlagern sich dann nach höheren Temperaturen hin; die Tunnelfrequenzen sind niedrig und reichen zur Ausmittelung des 2. Momentes der CH_3 -Gruppen nicht aus. Zum anderen waren die Temperaturbereiche, in welchen Relaxationsmessungen durchgeführt wurden, häufig zu klein, um eine Entscheidung zwischen verschiedenen Modellen zu treffen.

Bei einer Diskussion der Einzelergebnisse überrascht als erstes, daß bei o-Xylol der sechszählige

Term in Gl. (9) so groß ist. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen im Molekülgitter wirken sich — wenn überhaupt von Einfluß — vorwiegend auf V_3 aus. Wegen der eng benachbarten Methylgruppen würde man auch für den innermolekularen Anteil einen dreizähligen Potentialterm erwarten. RUDOLPH leitet aus Mikrowellenmessungen auch ein V_3 von etwa 1,5 kcal/Mol ab¹⁸. Die vorliegende Arbeit kommt dagegen — übrigens in Übereinstimmung mit thermodynamischen Untersuchungen von WULFF¹⁹ — zum Ergebnis $V_6 \gg V_3$ (vgl. Tab. 2). Dem läßt sich eine gewisse Unsicherheit des verwandten Modells entgegenhalten. Der Wert für V_0 in Tab. 2 ist jedoch nicht sehr stark modellabhängig, nur die Aufteilung in verschiedenzählige Potentialterme. Andererseits hat WULFF aus Messungen der spezifischen Wärme die Einstein-Temperatur abgeleitet und erst bei der Berechnung des Behinderungspotentials aus Θ_E die Annahme einer 6-zähligen Potentialfunktion hineingesteckt¹⁹. Mit einer dreizähligen Potentialfunktion würde sein Θ_E -Wert zu einem viel zu großen Behinderungspotential führen, das — unabhängig vom Modell — mit unseren Ergebnissen unverträglich wäre. — Wir glauben die vorwiegend sechszählige Symmetrie durch eine Verzahnung in den Bewegungen beider Methylgruppen erklären zu können. Das würde auch das

für eine sechszählige Potentialfunktion relativ große V_6 verständlich machen.

Der dreizählige Potentialterm dürfte in p-Xylol zwischenmolekularen Kräften zuzuschreiben sein. Die relativ große Diskrepanz zu dem thermodynamischen Wert¹⁹ von V_6 liegt zu einem Teil daran, daß WULFF sein V_0 aus Θ_E mit der Annahme einer rein sechszähligen Symmetrie und in einer niedrigeren Näherung ableitete. Die in Anm.¹⁹ angegebenen Fehlergrenzen schließen offensichtlich die durch die Problematik der Auswertung bedingten systematischen Fehler nicht ein.

Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte für m-Xylol sind weniger sicher als die anderen, obwohl die Übereinstimmung mit WULFF besser als für p-Xylol ist. Das niedrige Behinderungspotential und das große V_3/V_6 -Verhältnis verschlechtern die Güte der Näherungen. Hinzu kommt eine größere Unsicherheit bei der Deutung der Meßpunkte, weil die Ursache des zweiten relativen Maximums im $1/T_1$ -Verlauf von Abb. 3 nicht geklärt werden konnte (vermutlich Verunreinigungen durch p- und o-Xylol). Der starke relative Anteil von V_3 läßt sich auf den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte im Gitter zurückführen, in Übereinstimmung mit der starken Abhängigkeit der Relaxationsrate von den Einfrierbedingungen.

¹⁸ H. D. RUDOLPH, persönliche Mitteilung. Für eine Diskussion dieses Problems möchte ich Herrn Doz. Dr. H. D. RUDOLPH besonders danken. Da eine verzahnte Bewegung von zwei Methylgruppen bisher bei Dimethyl-Molekülen nicht festgestellt wurde, hat Herr Dr. RUDOLPH angenommen, daß der V_3 -Anteil vorherrscht.

¹⁹ C. A. WULFF, J. Chem. Phys. **39**, 1227 [1963].