

Kernrelaxation und Quanteneffekte bei der Methylgruppenrotation von festem Toluol und Toluolderivaten

J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM
Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1066–1074 [1969]; eingegangen am 5. April 1969)

The hindered rotations of methyl groups have been studied in solid toluene, 2-F-toluene and 3-F-toluene. NMR pulse investigations have been carried out between the melting point and liquid helium temperatures at 14.5 MHz and 40.7 MHz. As in the case of earlier studies on the three xylenes, which have been continued in this work, the motional narrowing of the proton resonance lines was found to persist down to very low temperatures. In comparison with their exponential increase at high temperatures, the spin-lattice relaxation rates $1/T_1$ decay as a function of reciprocal temperature much less rapidly in the low temperature range. In the transition region, $1/T_1$ exhibits maxima which are more or less broadened or distorted. In effect, the relaxation at low temperatures is much stronger than that predicted by semiclassical theories.

An explanation of the observed behaviour takes into account the quantization of the rotational and torsional motion and the coupling between the spin and rotational degrees of freedom on one hand, and the phonons of the lattice on the other hand. At low temperatures, the motion causing nuclear spin-lattice relaxation is reduced to certain torsional transitions between the lowest states, which are connected with tunneling. At high temperatures, the summation of a great number of rotational transitions in the presence of strong coupling to the lattice leads to the "classical" behaviour.

The potential barriers hindering the methyl group reorientations were found to be rather small in all the materials studied: toluene 0.1–0.2 kcal/mole, 2-fluorotoluene 0.50 kcal/mole, 3-fluorotoluene 0.30 kcal/mole. They are, however, still large in comparison with free molecule data.

Bei der Beschreibung der magnetischen Kernrelaxation durch Rotation von Atomgruppen im Festkörper hat sich die „halbklassische“ Behandlung nach dem Konzept der historischen Arbeit von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND¹ vielfach bewährt. Hierbei werden nur die Kernspins mit ihren charakteristischen Energien im Magnetfeld quantenmechanisch behandelt, während die behinderte Rotationsbewegung, welche die magnetischen Dipolkopplungen der Kernmomente moduliert, durch ein klassisches Energiespektrum charakterisiert wird. Erst in letzter Zeit wurden bei Relaxationsexperimenten und bei Messungen der zweiten Momente der Protonenresonanz an Systemen mit niedrigen Potentialschwellen erhebliche Abweichungen vom „klassischen Verhalten“ beobachtet^{2,3}. Detaillierte Untersuchungen liegen über Hexamethylbenzol⁴ und über die drei festen Xylole⁵ vor.

Zur Interpretation der Relaxation wurde vorgeschlagen, die Methylgruppenrotation quantenmechanisch zu behandeln und die Temperaturabhängigkeit bei der Kopplung der Torsions- und Rotationsbewegungen an die Gitterschwingungen des Festkörpers zu berücksichtigen⁵. Zur Erklärung der reduzierten zweiten Momente bei tiefsten Temperaturen wurde an anderer Stelle das quantenmechanische Modell einer isolierten Methylgruppe diskutiert⁶. Schon vorher hatte FREED (im Zusammenhang mit theoretischen Untersuchungen über den Einfluß von Methylgruppenrotationen auf die Hyperfeinstruktur von ESR-Spektren) auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Quanteneffekte bei der Rotation zu berücksichtigen, wenn die Aufspaltungen des Spinsystems im Feld mit denen der Rotationsniveaus vergleichbar sind⁷.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Laboratorium Magnetische Resonanz, EURATOM CCR, Casella Postale No 1, I 21027 Ispra (Varese), Italien.

¹ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

² P. S. ALLEN, E. R. ANDREW u. A. COWKING, Proc. XIVth Colloque Ampère, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967, S. 1163.

³ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Physikal. Verhandl. **1967**, S. 234.

⁴ P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. **47**, 4286 [1967].

⁵ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **23 a**, 208 [1968].

⁶ P. S. ALLEN, J. Chem. Phys. **48**, 3031 [1968].

⁷ J. H. FREED, J. Chem. Phys. **43**, 1710 [1965].



In Fortsetzung der früheren Arbeit⁵ ist jetzt die Protonenrelaxation von festem Toluol, von 2-Fluor-Toluol und von 3-Fluor-Toluol zwischen Schmelzpunkt und flüssigen Heliumtemperaturen studiert worden. Neue experimentelle Daten über o-, m- und p-Xylool wurden durch Messungen bei verschiedenen Frequenzen erhalten. Weiter modifiziert und ergänzt die vorliegende Arbeit das früher entwickelte Modell zum Verständnis der Relaxation durch behinderte Rotation. Dieses Verständnis ist Voraussetzung, um die Information auswerten zu können, die Spinrelaxationsdaten über molekulare Prozesse liefern.

1. Experimentelle Einzelheiten und Meßergebnisse

Impulsspektroskopische Messungen der Protonenrelaxationszeiten wurden bei 14,5 MHz und 40,7 MHz durchgeführt. Die Spektrometer erzeugen 90°-Impulse für Protonen von etwa zwei Mikrosekunden Dauer. Die Empfänger zeichnen sich durch kurze Erholungszeiten aus. Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde das Anwachsen der Kernmagnetisierung nach Sättigung beobachtet. Bei nicht zu hohen Temperaturen lässt sich der Aufbau der Magnetisierung in guter Näherung durch eine Exponentalfunktion beschreiben. Starke Abweichungen vom exponentiellen Verlauf zeigten sich nur bei Toluol, etwa oberhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. In diesem Bereich, der für die vorliegende Untersuchung nur von untergeordnetem Interesse ist, kann die Relaxationsfunktion aus zwei Exponentalfunktionen zusammengesetzt werden. Möglicherweise handelt es sich hier um getrennte Signale der Methyl- und Phenylprotonen.

Zur Einstellung und Konstanthaltung der ProbenTemperaturen wurde ein Helium-Durchflußkryostat benutzt, der an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist⁸. Um möglichst gute Kristallisation der Proben und reproduzierbare Meßergebnisse zu erzielen, wurden die flüssigen Substanzen zunächst langsam bis etwa 100 °K abgekühlt. Dann wurden die Proben noch einmal vorsichtig bis fast an den Schmelzpunkt oder über einen Umwandlungspunkt erwärmt und erst anschließend weiter abgekühlt.

In den Abb. 1 bis 3 sind die Relaxationsraten $1/T_1$ für Toluol, 2-F-toluol und 3-F-toluol gegen reziproke absolute Temperaturen aufgetragen. Abweichend vom bekannten klassischen Verhalten sind

diese Verläufe unsymmetrisch: Der Abfall der Relaxation mit sinkenden tiefen Temperaturen erfolgt wesentlich langsamer als der Anstieg bei höheren Temperaturen. Außerdem wird nur eine maximale Relaxationsrate von 1 bis 3 sec⁻¹ erreicht, an Stelle von 60 bzw. 22 sec⁻¹, wenn den Spins ein kontinuierliches Bewegungsspektrum zur Verfügung stünde. Ebenso wie bei den Xylolen wurde in den zweiten Momenten der Protonenresonanz, bzw. bei den Liniensbreiten, keine Stufe in der Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die Werte sind kleiner als man bei Dipolkopplung der Protonen ohne Bewegungsausmittelung erwarten würde.

Die untersuchten Toluole werden auch glasartig fest, entweder durch raschen Wärmeentzug („Abschrecken“) oder manchmal auch durch stetiges Abkühlen. Bei Aufwärmern kristallisiert das glasartige Material bei einer Umwandlungstemperatur (ungefähre Werte: Toluol 149 °K, 2-F-toluol 160 °K, 3-F-toluol 154 °K) unterhalb des Schmelzpunktes. In der Nähe dieser Umwandlungspunkte treten, ähnlich wie früher an anderen Materialien beobachtet⁹, ausgeprägte Linienvverengungen auf, die durch genügend rasche Umorientierungen ganzer Moleküle erklärt werden.

Der Relaxationsverlauf der glasartigen Phasen ist in den Abb. 1, 2 und 3 gestrichelt gezeichnet. Bei Toluol durchläuft $1/T_1$ am linken Rand des Bildes ein Maximum, das kontinuierlich von Flüssigkeitsmessungen her erreicht werden kann. Auffallend sind die kurzen Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen. Durch die unregelmäßige Packung sind die zwischenmolekularen Anteile der Behindungspotentiale sicher kleiner und über einen größeren Wertebereich verteilt. Entsprechend ist mit Korrelationszeitverteilungen zu rechnen. Weiterhin gibt es gewisse Anhaltspunkte dafür, daß in glasartigen Stoffen die Relaxation auch ohne Methylgruppenrotation stärker ist. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf eine eingehende Diskussion für die kristallinen Phasen.

Zusätzliche Messungen an den drei Xylolen erfolgten bei 40,7 MHz. Diese bestätigten im großen und ganzen das vorher beobachtete Verhalten⁵. Bei o- und m-Xylool verhielten sich die Relaxationsraten bei tiefen Temperaturen wie die Quadrate der Meßfrequenz. Eine schwächere Frequenzabhängigkeit wurde für p-Xylool gefunden.

⁸ J. HAUPT, Z. Angew. Phys. **23**, 377 [1967].

⁹ K. GRUDE, J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 1231 [1966].

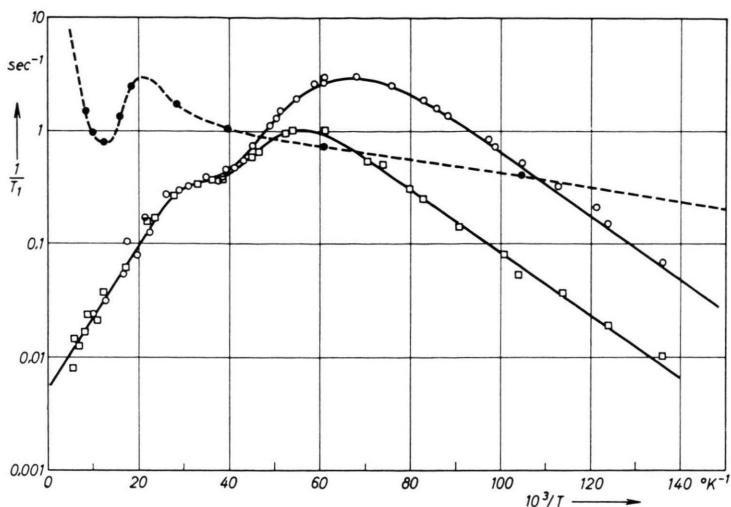


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationsraten von Toluol. Meßpunkte für 14,5 MHz (-○—●-) und 40,7 MHz (-□—■—). Die Streuung resultiert im wesentlichen aus Messungen zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Bedingungen. Die Kurvenverläufe sind nach der Interpretation von Abschn. 3 berechnet worden. Gestrichelt: glasartige Phase.

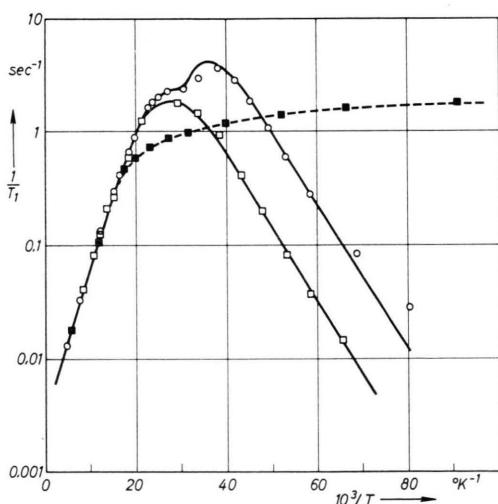


Abb. 2. Wie Abb. 1, für 2-F-toluol.

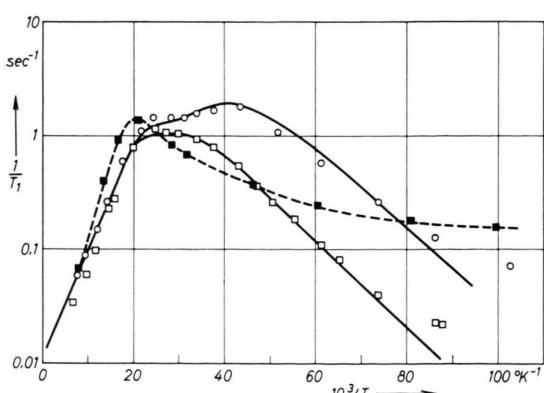


Abb. 3. Wie Abb. 1, für 3-F-toluol.

2. Beschreibung der Methylgruppen-Rotationsbewegung

Durch die anisotropen Dipolwechselwirkungen zwischen den Protonen sind die Kernspins an die Methylgruppen-Rotationsbewegungen gekoppelt. Diese fungieren zusammen mit ihrer Kopplung an die thermischen Gitterschwingungen des Festkörpers als „Gitter“ für die Spinrelaxation. Abweichend von der „halbklassischen Behandlung“ muß ein Teil dieses Gitters quantenmechanisch beschrieben werden, insbesondere weil Energieaufspaltungen in der Größenordnung der Kern-Zeeman-Aufspaltungen auftreten.

Für die Behinderung der Bewegung einer Methylgruppe in einer Festkörpermatrix gilt der allgemeine Potentialansatz

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} V_{3n} (1 - \cos 3n\varphi). \quad (1)$$

Eine hinreichend gute Näherung dürfte für das vorliegende Problem die Beschränkung auf den drei- und sechszähligen Term bedeuten. Bei Toluol führen innermolekulare Behinderungen der Rotation zu sechszähliger Symmetrie. Zwischenmolekulare Anteile können einen V_3 -Term bedingen. Die Wellenfunktion für den Zustand einer isolierten Methylgruppe hängt nur von der Winkelkoordinate φ ab. Die Schrödinger-Gleichung unseres Problems ist mit dem Potentialansatz (1) eine verallgemeinerte Mathieu-Gleichung. Deren Eigenwerte wurden kürzlich auch für gemischtes Potential bestimmt¹⁰. Als Bei-

¹⁰ R. F. GLODEN, EURATOM-Report, in Vorbereitung.

spiel zeigt Abb. 4 den Potentialverlauf mit den untersten Rotations- und den Torsionsniveaus für $V_3 + V_6 = 1,2 \text{ kcal/Mol}$ und $V_3/V_6 = 0,5$.

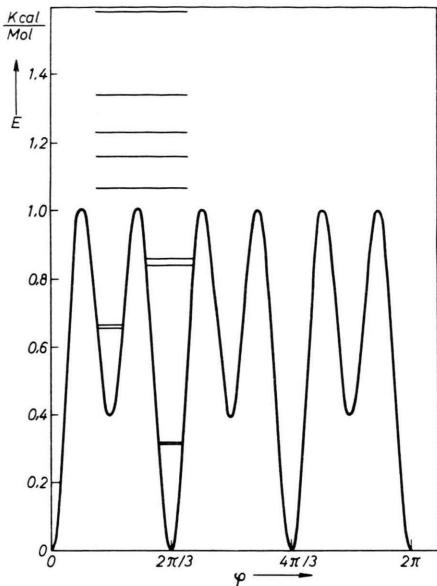


Abb. 4. Beispiel für eine Potentialfunktion mit drei- und sechszähligem Term ($V_3 = 0,4 \text{ kcal/Mol}$, $V_6 = 0,8 \text{ kcal/Mol}$, $V_{\max} = 1,0 \text{ kcal/Mol}$). Eingezeichnet sind die untersten Energieniveaus, die sich als Eigenwertlösung der verallgemeinerten Mathieu-Gleichung ergeben.

Die Höhe der Potentialschwelle hängt von dem Verhältnis V_3/V_6 ab. Für nicht zu große V_3/V_6 gilt

$$V_{\max} = \frac{1}{2}V_3 + V_6 + \frac{1}{16}V_3^2/V_6. \quad (2)$$

Die Energie-Eigenwerte treten für $E < V_{\max}$ in Gruppen von vier (wenn $V_3 = 0$), bzw. zwei Einzelzuständen mit E (entartet) - und A (symmetrisch, antisymmetrisch)-Symmetrie auf: „Torsionsniveaus“ mit „Tunnelaufspaltung“. Die innere Bewegung ist in diesem Energiebereich (tiefe Temperaturen) auf Torsionsschwingungen und Tunneleffekt beschränkt. Für $E > V_{\max}$ nähert sich das Verhalten mit wachsender Energie immer mehr dem des freien Rotators mit fester Achse; die Energiewerte sind schließlich durch

$$E = \frac{1}{2}(\hbar^2/I) \lambda^2 \quad (3)$$

gegeben, wobei $I = 5,3 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}$ das Trägheitsmoment der Methylgruppe bezüglich ihrer Symmetriearchse bedeutet, und λ die Werte 0, 1, 2, 3 ... annehmen kann.

Bei hohen Potentialschwellen können die untersten Torsionszustände durch die Näherung des harmonischen Oszillators beschrieben werden; die Tor-

sionsaufspaltungen sind klein und verschwinden bei unendlich hoher Barriere. Mit sinkender Schwellenergie gehen die aufgespaltenen Torsionsniveaus in die freien Rotorniveaus von Gl. (3) über. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme haben sich Potentialverläufe und Rotationsniveaus ergeben, die keine Beschreibung in einer dieser Näherungen zulassen. Abbildung 5 zeigt schematisch die Lage der untersten Energieniveaus für unendlich hohe Potentialschwellen (links) und für freie Rotation (rechts). Es ist zugleich die Energieaufspaltung der Kernspins im Magnetfeld dargestellt, wie sie sich für das gekoppelte System aus einer Berechnung der Matrixelemente ergibt. Zusätzlich führen die Dipolwechselwirkungen der Protonen in jeder Methylgruppe zu kleinen Verschiebungen.

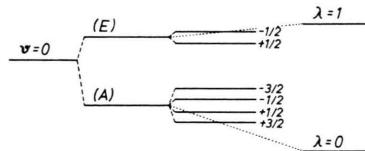
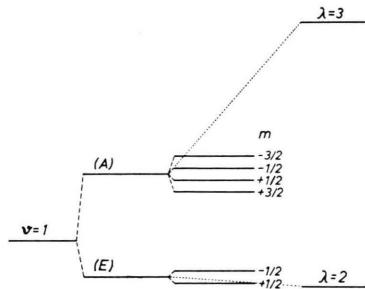


Abb. 5. Energieniveauschema für eine rotierende Methylgruppe im Magnetfeld ohne Dipolaufspaltung (m magnetische Quantenzahl, v Torsionsquantenzahl, λ Rotationsquantenzahl). Es sind nur die untersten Niveaus gezeichnet, wobei der Abstand zwischen den Torsions- bzw. Rotationsniveaus anders als im Bild die anderen Aufspaltungen um Größenordnungen übertrifft. Links: Torsionsaufspaltungen bei hoher Potentialschwelle; rechts: freier Rotator mit fester Achse.

Bei der weiteren Diskussion der Kernrelaxation ist zu beachten, daß die Gesamtheit der Methylrotatoren thermisch auf die Energieniveaus verteilt und je nach Probentemperatur stärker oder schwächer an die restlichen Freiheitsgrade des molekularen Festkörpers gekoppelt ist. Wir betrachten nacheinander zwei Grenzfälle, denen im Experiment der Ab-

fall der Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen und das Ansteigen bei hohen Temperaturen entspricht.

3. Interpretation der experimentellen Ergebnisse

3.1. Kernrelaxation bei tiefen Temperaturen

Auffälligstes Merkmal der experimentellen Ergebnisse sind wesentlich kürzere Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen als man nach der klassischen Theorie erwarten sollte. Die scheinbare Aktivierungsenergie E_A'' ist im abfallenden Teil der Relaxationsverläufe von Abb. 1 bis 3 viel kleiner als bei hohen Temperaturen. E_A'' wurde bei den früheren Untersuchungen durch die Energieseparation zwischen Torsionsgrundzustand und dem ersten angeregten Zustand erklärt⁵. Diese Interpretation wird im folgenden weiter vertieft.

Bei den Temperaturen rechts vom Relaxationsmaximum (Abb. 1 bis 3) sind praktisch nur noch die Grundzustände der Methylrotatoren besetzt. Der thermische Kontakt zwischen den Spin- und Rotationsfreiheitsgraden einerseits und den restlichen Gitterfreiheitsgraden andererseits ist schwach, so daß die durch Dipolwechselwirkungen gekoppelten Kernspins und Rotatoren als einheitliches quantenmechanisches System behandelt werden können, dessen Kopplung ans Gitter die Relaxation bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Energieniveaus sind schematisch in Abb. 5 dargestellt. Eine Berechnung der Matrixelemente unter Verwendung geeigneter Spin- und Rotatorfunktionen zeigt¹¹, daß sowohl Übergänge $\Delta\lambda = \pm 2$ zwischen Energieniveaus des freien Rotators als auch Übergänge zwischen Torsionsniveaus verschiedener Symmetrie (A- bzw. E-Typ) Kernrelaxationen bewirken können. Dabei sind die letztgenannten Übergänge nur dann relaxationswirksam, wenn die Torsionsaufspaltung im Grundzustand nicht zu klein ist, und wenn mit einem Torsionsübergang gleichzeitig ein „Tunnelübergang“ verbunden ist*.

Die Rotations- und Torsionsbewegung steht über die Wechselwirkung mit den thermischen Gitterschwingungen in Kontakt mit den restlichen Freiheitsgraden des molekularen Festkörpers. Diese

Wechselwirkung hängt von der Phononendichte in dem betreffenden Energiebereich ab. Wegen der quadratischen Energieabhängigkeit von deren Zustandsdichte ist es daher naheliegend, daß die Spin-Gitter-Relaxation in dem untersuchten Temperaturbereich vorwiegend durch Prozesse mit gleichzeitiger Änderung des Torsions- bzw. Rotationszustandes bestimmt wird. Die beobachtete Reduzierung des zweiten Moments der Protonenresonanz bis zu tiefsten Temperaturen hin ist dagegen unabhängig von der Kopplung ans Gitter und tritt auf, wenn die Torsionsaufspaltung groß gegenüber der starren dipolaren Linienbreite ist. Bei den genannten Besetzungsverhältnissen trägt nur der Torsionsgrundzustand zur Kernmagnetisierung bei, und relaxierend wirken somit erlaubte Übergänge in den ersten angeregten Zustand und zurück, die insgesamt mit einer Änderung der magnetischen Quantenzahl verbunden sind.

Um diese Vorstellungen in das üblicherweise benutzte Konzept der Spinrelaxation zu übertragen, wird die Korrelationszeit τ durch die Wahrscheinlichkeit je Zeiteinheit für Übergänge zwischen Torsionsgrundzustand und erstem angeregten Torsions- oder Rotationszustand ausgedrückt. $1/\tau$ ist dann der mittleren Zahl von Phononen proportional, die im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T für die Energiedifferenz E_A'' zur Verfügung steht. Im vorliegenden Fall erhält man damit näherungsweise eine Temperaturabhängigkeit

$$\tau = \tau_0'' \cdot \exp\{E_A''/RT\}. \quad (4)$$

3.2. Kernrelaxation bei Temperaturen oberhalb des Relaxationsmaximums

Der exponentielle Anstieg von $1/T_1$ bei hohen Temperaturen wird durch das „halbklassische Modell“ beschrieben. Normalerweise nimmt man an, daß die Rotationsbewegungen eine Art Brownsches Spektrum haben, in dem die für die Spinübergänge erforderlichen Frequenzen und Energien verfügbar sind. Die Wechselwirkungen zwischen der Rotationsbewegung und den Gitterschwingungen des Festkörpers sind so stark, daß sich die Rotatoren trotz ihrer Kopplung an die Spins praktisch immer im thermischen Gleichgewicht befinden. Da im Gegen-

¹¹ J. HAUPT, in Vorbereitung.

* Beim Tunnelübergang handelt es sich um folgendes: Ein nichtstationärer Zustand, der ein Teilchen innerhalb einer Mulde des Drei-Minimumpotentials darstellt, kann durch stationäre Wellenfunktionen von A- und E-Symmetrie im

Torsionsgrundzustand zusammengesetzt werden. Dieser lokalisierte Zustand schwingt dann periodisch mit der dem Energieunterschied entsprechenden „Tunneffrequenz“ zwischen dieser Potentialmulde und den beiden anderen Mulden hin und her.

satz zu 3.1 zahlreiche Anregungszustände der Rotatoren besetzt sind und die Wahrscheinlichkeiten für Rotationsübergänge mit der Temperatur und mit dem Energieabstand wachsen, ergibt sich $1/\tau$ aus einer Summation zahlreicher Übergangswahrscheinlichkeiten für erlaubte und relaxationswirksame Rotatorübergänge. Dabei komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, daß τ nicht allein durch die Lebensdauer von Rotatorzuständen, also im wesentlichen durch die Stärke der Kopplung der Rotatoren ans Gitter bestimmt ist, sondern unter Umständen auch noch durch Niveauberweiterungen infolge von zeitlichen Schwankungen der Schwellenenergien.

Die theoretische Temperaturabhängigkeit von τ ist nicht bekannt. Bei der Beschreibung von Experimenten begnügte man sich in der Regel mit dem bewährten Ansatz

$$\tau = \tau_0' \cdot \exp\{E_A'/RT\}, \quad (5)$$

wobei E_A' mit der Schwellenenergie V_3 bzw. V_{\max} in Zusammenhang steht. Tatsächlich kann E_A' nach den oben entwickelten Vorstellungen nicht direkt mit dem Behinderungspotential identifiziert werden. Schon beim freien Rotator ($V=0$) besitzt τ dadurch, daß mehr oder weniger Zustände besetzt und Übergänge angeregt sind, eine gewisse Temperaturabhängigkeit und $E_A' \neq 0$. Wenn man die Temperaturabhängigkeit von τ aus der Summation der verschiedenen Übergänge unter Berücksichtigung der bei der Temperatur T gültigen Besetzung der Rotatorzustände abschätzt, erhält man tatsächlich genähert eine exponentielle Abhängigkeit nach Gl. (5). E_A' hängt wenig von den Einzelheiten im Verlauf des Behinderungspotentials ab, sondern vorwiegend von der absoluten Schwellenenergie. Für kleine Schwellenenergiwerte ist $E_A' > V_{\max}$, für höhere – etwa oberhalb 1 kcal/Mol – ergibt sich $E_A' < V_{\max}$.

3.3. Phänomenologische Beschreibung der Meßkurven

Mit den in den Abschn. 3.1 und 3.2 entwickelten Vorstellungen, d. h. unter Berücksichtigung der durch die Quantisierung der Methylgruppenrotationsbewegung erforderlichen Korrekturen, hat sich die klassische Beziehung¹²

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] \quad (6)$$

¹² Anm.¹ mit Korrektur von R. KUBO u. K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 [1954].

bei der Interpretation aller experimentellen Ergebnisse bewährt. Dabei ist τ bei tiefen Temperaturen nur durch einen Prozeß bestimmt und durch Gl. (4) gegeben. Bei hohen Temperaturen ergibt sich τ aus dem Zusammenwirken vieler Rotationsübergänge und läßt sich genähert durch Gl. (5) darstellen. Aus diesen Überlegungen folgt auch $\tau_0' \ll \tau_0''$. τ geht als Funktion der Temperatur stetig von dem einen Grenzfall in den anderen über, wobei der Verlauf in einem Übergangsgebiet nichtexponentiell ist.

Weiter ist zu berücksichtigen, daß die in der Proportionalitätskonstante C enthaltene „Relaxationswirksamkeit“ bei hohen und tiefen Temperaturen nicht die gleiche sein dürfte. C ist im wesentlichen durch die Stärke der Dipolkopplung bestimmt und besitzt für die Protonen einer Methylgruppe den klassischen Wert¹³ $3,9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}$. Da bei hohen Temperaturen die vielen Rotationsübergänge bei starker Kopplung ans Gitter genähert einer klassischen Rotationsbewegung entsprechen, erwartet man hier ein $C = C'$ von dieser Größenordnung. Bei tiefen Temperaturen hängt die Relaxationswirksamkeit vorwiegend vom Protonenaustausch als Folge des „Tunnelprozesses“ ab, und es sollte gelten $C = C'' < C'$. Da eine genauere Theorie hierüber fehlt und schon der klassische Wert von C im Vergleich mit Experimenten weniger gut gesichert ist als der funktionale Verlauf^{9, 13} von Gl. (6), wurden die Meßwerte empirisch an Gl. (6) angepaßt und C als freier Parameter bestimmt. Diese Bestimmung ist insbesondere deshalb recht empfindlich auf Einzelheiten der Meßkurven, weil Daten für verschiedene bekannte Frequenzen ω vorliegen. Man erhält auf diese Weise bei allen untersuchten Systemen konstante C für hohe und für tiefe Temperaturen und zwischen etwa 20° und 50°K eine Stufe.

Beispiele für die auf diese Weise gefundenen Verläufe von τ und von C zeigt Abb. 6. Die angepaßten $1/T_1$ -Kurven sind in Abb. 1 bis 3 eingezeichnet (durchzogene Linien). Da auch für die festen Xyole neue Messungen vorliegen und eine andere Interpretation des „Nebenmaximums“ gegeben werden soll, zeigt Abb. 7 eine Anpassung der Meßwerte für m-Xylol. Gegenüber der früheren Interpretation fällt vor allem die überraschend gute Wiedergabe des unregelmäßigen Relaxationsverlaufs in der Nähe der Maxima von $1/T_1$ auf. Natürlich ließen sich auch andere Erklärungen für die Einbuchtungen finden

¹³ E. O. STEJSKAL u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **28**, 388 [1958].

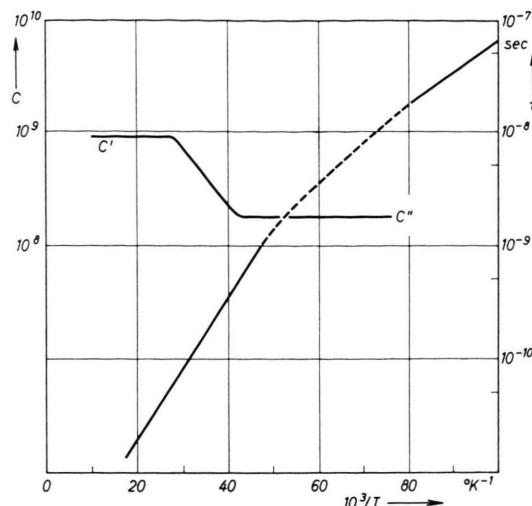


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit von τ und C für Toluol nach Abschn. 3.4, wie sie sich aus der Anpassung an die Meßpunkte ergibt.

— etwa wie in Abb. 3 von Anm.⁵. Jedoch überrascht, daß bei allen Materialien in einem gewissen Übergangsbereich die gleiche Abflachung auftritt, wodurch eine allgemeine, von den Substanzeigenschaften unabhängige Interpretation nahegelegt wird. An anderer Stelle wurden — allerdings ausgeprägtere — Nebenmaxima in Tetra- und Pentamethylbenzol durch die Zahl nichtäquivalenter Methylplätze im Molekülgitter erklärt¹⁴.

3.4. Modellparameter, Behinderungspotentiale, Diskussion

Man erhält aus den experimentellen Ergebnissen direkt die scheinbaren Aktivierungsenergien E_A' und E_A'' . Als Modellparameter ergeben sich nach 3.3 die Verläufe von τ und C (Grenzwerte C' und C''). Diese Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die zugleich noch die aus E_A' und E_A'' nach den Ab-

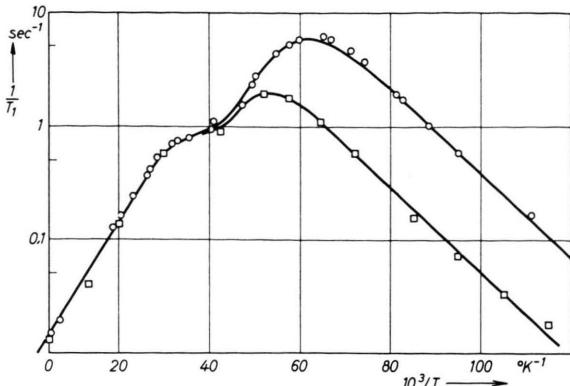


Abb. 7. Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationsraten von m-Xylol. Bezeichnung der Meßpunkte wie in Abb. 1.

schnitten 2, 3.1 und 3.2 abgeleiteten Werte für die Behinderungspotentiale enthält. Der Vollständigkeit halber sind auch die drei Xylole in diese Tabelle aufgenommen, für die sich die Schwellenenergien durch Zusatzmessungen und durch die inzwischen vorliegenden genauen Eigenwerte der verallgemeinerten Mathieu-Gleichung¹⁰ geringfügig verändert haben. Tabelle 2 gibt Literaturdaten über Behinderungspotentiale im freien Molekül und im Festkörper an, die mit anderen Methoden erhalten wurden.

Für Toluol und m-Xylol nähert sich das Hochtemperaturverhalten schon sehr stark dem des freien Rotators. Aus diesem Grunde sind die Angaben über die Potentialschwellen mit einem relativ großen Fehler behaftet. Die für Toluol angegebenen Bereiche sind so zu verstehen, daß zu $V_{\max} = 0,1$ ein $V_3 = 0,1$ und $V_6 = 0,02$ gehört, und am anderen Ende der Fehlergrenze zu $V_{\max} = 0,2$ ein $V_6 = 0$. Bei höheren Behinderungspotentialen sind die prozentualen Fehler geringer.

Das besonders kleine Behinderungspotential für die Methylgruppenrotation in festem Toluol über-

	E_A' in kcal/Mol	E_A'' in kcal/Mol	C' $\times 10^9 \text{ s}^{-2}$	C'' $\times 10^9 \text{ s}^{-2}$	V_{\max}	V_3 in kcal/Mol	V_6
Toluol	0,29	0,13	0,9	0,18	0,1 — 0,2	0,10 — 0,25	0,02 — 0
2-F-toluol	0,60	0,30	1,3	0,28	$0,50 \pm 0,05$	0,20	0,40
3-F-toluol	0,43	0,18	0,32	0,10	$0,30 \pm 0,1$	0,24	0,02
o-Xylol	1,70	0,95	3,0	3,0	$2,1 \pm 0,1$	0,20	1,95
m-Xylol	0,31	0,17	1,75	0,35	$0,20 \pm 0,1$	0,18	0,04
p-Xylol	0,98	0,58			$1,1 \pm 0,1$	0,20	1,0

Tab. 1. Modellparameter und Behinderungspotentiale.

¹⁴ P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. **49**, 789 [1968].

	Freies Molekül ^a	Spezifische Wärme ^b	Neu- tronen ^c	Ältere thermo- dynamische Methode ^d
Toluol	$V_6 = 0,0139$	$V_6 = 0,20$	—	0–0,3
2-F-toluol	—	—	—	—
3-F-toluol	$V_6 = 0,0151$ $V_3 = 0,0484$	—	—	—
o-Xylool	V_3 (oder V_6) = 1,5	$V_6 = 1,85$	1,96	2,0–2,5
m-Xylool	—	(V_3 , V_6) = 0,30	—	0–1,0
p-Xylool	—	$V_6 = 0,35$	—	0–1,0

^a H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JAESCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22a**, 940 [1967]. — H. D. RUDOLPH u. A. TRINKAUS, Z. Naturforsch. **23a**, 68 [1968]. — H. D. RUDOLPH, persönliche Mitteilung.

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

^c J. J. RUSH, J. Chem. Phys. **47**, 3936 [1967].

^d D. W. SCOTT et al., J. Phys. Chem. **66**, 911 [1962], dort auch weitere Hinweise.

Tab. 2. Vergleichswerte in kcal/Mol aus der Literatur.

rascht zunächst. Beim Vergleich mit Mikrowellen Daten über das freie Molekül liegt die Erklärung nahe, daß sich zu dem innermolekularen sechszähligen Anteil von der Größenordnung 10 cal/Mol durch zwischenmolekulare Behinderung im Kristall ein dreizähliger Term hinzugaddiert. Dieser dreizählige Potentialanteil besitzt bei allen untersuchten aromatischen Stoffen die gleiche Größenordnung von ungefähr 200 cal/Mol. Die stärkeren V_6 -Anteile bei 2-Fluortoluol, sowie bei o- und p-Xylool erscheinen zunächst wenig plausibel, und können nur für o-Xylool erklärt werden⁵. Eine eingehendere Diskussion, insbesondere auch über den starken Substituenteneinfluß auf die absolute Höhe der Potentiale scheitert daran, daß keine genauen Kenntnisse über die Kristallstruktur vorliegen.

4. Schlußfolgerungen

Die untersuchten aromatischen Molekulkristalle zeichnen sich durch besonders niedrige Behinderungspotentiale für CH_3 -Gruppen-Umorientierungen aus. Kernrelaxation durch Kopplung an die Methylrotatoren infolge dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Methylprotonen findet daher auch bei relativ tiefen Temperaturen noch statt. Bei diesen Temperaturen sind schließlich nur noch die Grundzustände der Rotatoren besetzt, und es steht den Spins kein „klassisches“ Bewegungsspektrum mehr zur Verfügung. Die zur Interpretation der Experimente vorgeschlagene theoretische Erklärung geht davon aus, daß infolge der Torsionsaufspaltungen im Grundzustand Spin-Gitter-Relaxation auch mit bestimmten Torsionsübergängen verbunden sein kann. Solchen

Übergängen entsprechen wesentlich höhere Frequenzen als die Kernresonanz und die Torsionsaufspaltungs frequenz; sie werden durch die Phononen der Gitterschwingungen mit einer viel größeren Wahrscheinlichkeit angeregt. Als scheinbare Aktivierungsenergie beobachtet man auf diese Weise im wesentlichen den Energieunterschied zwischen Grund- und erstem angeregten Torsionsniveau. Das klassische Modell der Kernrelaxation durch statistische Rotationsbewegungen wird auf Grund dieser Überlegungen dadurch ergänzt, daß die Korrelationszeit τ bei tiefen Temperaturen durch nur einen Prozeß (thermisch angeregte Übergänge zwischen zwei Torsionsübergängen bei schwacher Kopplung ans Gitter), bei hohen Temperaturen aber wegen der anderen Besetzungsverhältnisse durch eine Vielzahl von Rotationssprüngen bestimmt ist.

Einige Grundvorstellungen dieser Interpretation wurden bereits in einer vorhergehenden Arbeit⁵ entwickelt, in der Experimente an den drei Xylen beschrieben wurden. Gegenüber dieser Arbeit wurde aber das Konzept von STEJSKAL und GUTOWSKY¹³ völlig fallengelassen, nach dem man $1/\tau$ aus einer Boltzmann-Mittelung über die Torsionsaufspaltungen („Tunnelfrequenzen“) erhält. Wie seinerzeit bereits diskutiert, ist diese Konzeption dadurch problematisch, daß zur Begründung eines „Bewegungsspektrums“ Niveauverbreiterungen von der Größenordnung der Aufspaltung selbst eingeführt werden mußten, und daß die Kopplung an die Gitterfreiheitsgrade nicht in die Theorie eingeht. Dadurch ergab sich bei tiefen Temperaturen zwar die volle Wirksamkeit des Tunnelmechanismus, aber keine Aussage über den Energieaustausch mit den restlichen Gitter-

freiheitsgraden. Dieser wurde damals zusätzlich auf ähnliche Weise eingeführt wie in dieser Arbeit. Im Hochtemperaturverhalten sind die Unterschiede gering, da hier die scheinbare Aktivierungsenergie nicht sehr stark von den Einzelheiten der Summation von $1/\tau$ über die erlaubten Übergänge abhängt.

Zum Schluß sei noch kurz die Frage diskutiert, weshalb bisher bei der Beschreibung von Kernresonanzexperimenten in Stoffen mit behinderter Rotation keine Quanteneffekte berücksichtigt wurden. Dies dürfte vor allem daran liegen, daß wenig Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, und die Behinderungspotentiale durchweg größer waren. In diesem Falle sind die Torsionsaufspaltungen zu klein, und der hier eingeführte

Relaxationsmechanismus ist bei tiefen Temperaturen nicht mehr bestimend. Bei genauer Inspektion älterer Messungen (z. B. Abb. 6 und 7 von Anm. ⁹) kann man jedoch erkennen, daß bei Potentialschwellen in der Größenordnung von 2 kcal/Mol bereits gewisse Abweichungen vom klassischen Verhalten auftreten, die jedoch nicht berücksichtigt wurden. Erst bei so niedrigen Behinderungspotentialen wie bei Toluol treten die Quanteneffekte in aller Deutlichkeit zu Tage.

Herrn Dr. R. F. GLODEN von der Computer-Abteilung CETIS des Gemeinsamen Forschungszentrums danken wir für die Berechnung der Eigenwerte mit Hilfe der verallgemeinerten Mathieu-Gleichung.

Proton Magnetic Resonance Study of Mercury Dimethyl in a Nematic Liquid Crystal

GERHARD ENGLERT

F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel

(Z. Naturforsch. 24 a, 1074—1077 [1969]; received 19 April 1969)

The P.M.R.-spectrum of mercury dimethyl partially oriented in a nematic liquid crystal has been studied. From the ratio of the direct magnetic dipole-dipole interactions of the protons the ratio ξ_0/ϱ is calculated, ξ_0 being the distance of the two parallel planes containing the methyl protons, and ϱ being the distance of the methyl protons from the molecular symmetry axis. From this ratio the splitting due to the direct coupling of the protons with ^{199}Hg of spin 1/2, present in about 17% natural abundance, is calculated and compared with the experimentally observed one. Exact agreement is obtained under the assumption that the methyl groups are rapidly rotating and that the direct and indirect $^{199}\text{Hg}-\text{H}$ -couplings have like signs. Since the preferred orientation of the long axis of mercury dimethyl is probably parallel to the direction of the magnetic field, the absolute sign of $J_{^{199}\text{Hg}, \text{H}}$ is found to be negative. Correspondingly it is shown that the sign of $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3}$ is positive. No evidence is found for a possible contribution of the anisotropic part of the indirect couplings.

The discoveries that molecules dissolved in nematic liquid crystals are partially oriented and that their proton magnetic resonance (P.M.R.) spectra show highly resolved line splittings due to direct magnetic dipole-dipole interactions¹, have stimulated an increasing number of investigations. Thus, information has been obtained on the absolute signs of indirect spin couplings, on the anisotropy of chemical shifts and on the intermolecular forces causing specific average orientations of solute molecules of various chemical structure.

The most important application, however, has been the determination of bond angles and ratios of internuclear distances from the measured direct dipole-dipole couplings which are proportional to the inverse cube of the internuclear distance. To obtain the couplings from the observed splittings, one generally assumes that the anisotropic part of the indirect coupling can be neglected. This assumption seemed, in general, to be justified because for molecules containing only ^1H , ^{13}C and ^{15}N as magnetic nuclei the bond angles or ratios of internuclear dis-

Reprint requests to Dr. G. Englert, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Physikalische Abteilung, CH 4002 Basel, Postfach.

¹ A. SAUPE and G. ENGLERT, Phys. Rev. Letters 11 (10), 462 [1963].