

$$\begin{aligned}\eta_1 &= 0.05 \text{ a. u.} \\ \eta_2 &= 0.10 \text{ a. u.} \quad \text{which correspond to:} \\ \varrho_1 &= 1.672 \text{ \AA} \\ \varrho_2 &= 2.365 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

The results, Table 2, indicate now a shift of the minimum to $R=1.72 \text{ \AA}$, as expected. The total energy has also increased.

One can argue that these results are not conclusive enough because we have used a too small basis set and in this case the addition of a new function can result in a large change in energy and geometry. But this is not the case. We have repeated the calculations with the full Huzinaga 9(1s) basis set (Case e). The results, Table 2, indicate an important lowering of the total energy, but the minimum is located now at $R=1.685 \text{ \AA}$, a value far from the experimental one. In this case, if one tries to add functions at the middle of the C—N bond, as we did, one finds the same screening effect. So, in Case f), putting a function in the middle of the bond with exponential parameter $\eta=0.7 \text{ a. u.}$, we ob-

tained a lowering of the total energy but also a shift of the minimum to $R=1.608 \text{ \AA}$, which is an improvement according to geometry (Table 2). If we put now in the middle of the bond a more expanded function (Case g), with exponential parameter $\eta=0.2 \text{ a. u.}$, the increase in energy is small, of the order of 0.01%, but the minimum is now shifted to $R=1.73 \text{ \AA}$, as expected (Table 2).

From this, one can conclude that in order to obtain a relatively good calculated geometry, when dealing with Gaussian functions, it is desirable to locate functions in the middle of the bond too, and with such an exponent that they are not too expanded in space.

Acknowledgements

The author wishes to thank Prof. H. PREUSS for fruitful discussions and for his generosity and hospitality and Dr. R. JANOSCHEK for reading the paper and fruitful discussions. A stipendium granted by the Stiftung Volkswagenwerk, which made this exploration possible, is gratefully acknowledged.

EPR-Untersuchung am Tetracyanochinodimethan-Anion in flüssigen Kristallen

H. HAUSTEIN

Bundesgesundheitsamt, Berlin

K. P. DINSE und K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 26 a, 1230—1232 [1971]; eingegangen am 21. April 1971)

Die beobachtete Verschiebung der Hfs-Konstanten Δa beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase läßt sich bekanntlich deuten¹ bei Kenntnis der Ordnungsmatrix Θ_{ij} und des Hfs-Tensors $A_{ij} = A_{ij}' + a_{\text{iso}} \delta_{ij}$:

$$\Delta a = \frac{2}{3} \sum_{i,j} \Theta_{ij} A_{ij}'. \quad (1)$$

Für axialsymmetrische Tensoren vereinfacht sich Gl. (1) zu

$$\Delta a = \Theta_{33} A_{33}'. \quad (2)$$

Die Berechnung von Δa setzt also neben der Kenntnis des Ordnungsparameters Θ_{33} die Kenntnis der Hfs-Tensorkomponente A_{33}' im moleküleigenen Koordinatensystem voraus. A_{33}' kann entweder berechnet oder — besser — aus Festkörper-EPR-Spektren gewonnen werden. Die Berechnung von A_{33}' nach MCCONNELL

und STRATHDEE² unter Verwendung von Slater-Orbitalen führt für C^{13} -Kerne in Aromaten mit $Z_{\text{eff}}^C = 3,18$ zu recht befriedigenden Ergebnissen^{1,3,4}, jedoch versagt diese Methode beim Tetracyanoäthylen (TCNE)-Anion für $\Delta a(C)$ und $\Delta a(N)$ ^{5,6} und führt zu anomal großen Ordnungsparametern⁷ $\Theta_{33} \approx -0,5$. Benutzt man dagegen die in glasartig erstarrter Matrix gemessene Hfs-Tensorkomponente $A_{33}'(N) = +3,87 \text{ Oe}^8$, so erhält man in p-Azoxyanisol (PAA) ($\vartheta = 120^\circ \text{C}$) $\Theta_{33} = -0,23$, was mit dem aus der g -Faktorverschiebung ermittelten Wert⁶ verträglich ist. Im flüssigen Kristall Licristal IV (Firma Merck, Darmstadt), der seine nematische Phase im Bereich $16^\circ \text{C} \leq \vartheta \leq 76^\circ \text{C}$ hat, folgt aus dem bei $\vartheta = 17^\circ \text{C}$ gemessenen Δa und der gemessenen Komponente $A_{33}'(N)$ ein $\Theta_{33} = -0,31$. Die isotropen Aufspaltungskonstanten sind in beiden Lösungsmitteln gleich.

Von dem Anionradikal des Tetracyanochinodimethans (TCNQ) (Abb. 1) läßt sich $A_{33}'(N)$ leider nicht aus dem Glasmatrix-Spektrum bestimmen, da sich das EPR-Spektrum wegen der vergleichbar großen Protonen- und Stickstoff-Hfs-Kopplungen nicht auflösen läßt. Zur Auswertung von Δa ist man also auf eine theoretisch gewonnene Tensorkomponente angewiesen. Wir woll-

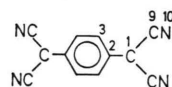


Abb. 1. Tetracyanochinodimethan (TCNQ).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. MÖBIUS, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

- ¹ H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, J. Magn. Res. **3**, 161 [1970].
- ² H. M. MCCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 129 [1959].
- ³ S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **44**, 2884 [1966].
- ⁴ K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN u. M. PLATO, Z. Naturforsch. **23 a**, 1626 [1968].

⁵ H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 299 [1966].

⁶ H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS u. K. P. DINSE, Z. Naturforsch. **24 a**, 1764 [1969].

⁷ Der von uns in früheren Arbeiten über flüssige Kristalle^{4,6,8} benutzte Ordnungsparameter P hängt mit Θ_{33} definitionsgemäß über $P = -2 \Theta_{33}$ zusammen.

⁸ H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS u. K. P. DINSE, Z. Naturforsch. **24 a**, 1768 [1969].

⁹ J. A. BRIVATI, J. M. GROSS, M. C. R. SYMONS u. D. J. A. TINLING, J. Chem. Soc. **1965**, 6504.



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.

ten untersuchen, ob die nach McConnell und Strathdee berechnete Stickstoff-Tensorkomponente auch beim TCNQ(–) zu einem unvernünftig großen Ordnungsparameter führt und – wenn das der Fall ist – ob sich diese Schwierigkeit umgehen läßt, indem man den am TCNE(–) gemessenen Wert $A_{33}'(\text{N})$ unter Berücksichtigung der leicht unterschiedlichen Spindichten ρ^{N} auf das TCNQ(–) überträgt.

TCNQ(–) ließ sich in PAA durch Dissoziation des Lithiumsalzes, auf elektrolytischem Wege (Leitsalz TBAP) und durch Reduktion mit NaJ erzeugen. Die Dissoziation des Lithiumsalzes lieferte eine so günstige Radikalausbeute, daß selbst die Verschiebung der C_9^{13} -Satellitenlinien ausgewertet werden konnte. Im folgenden soll deshalb nur über die Messungen an den auf diese Weise erzeugten Radikationen berichtet werden¹⁰.

Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Verschiebungen $\Delta a(\text{C}_9)$, $\Delta a(\text{N})$ und Δg . Die für die Ringprotonen gemessene Verschiebung

$$\Delta a(\text{H}) = 13 \pm 7 \text{ mOe}$$

ist betragsmäßig so klein, daß kein Temperaturgang aufgenommen werden konnte. In isotroper Phase wurden folgende Werte gemessen:

$$a(\text{C}_9) = -(6,966 \pm 0,005) \text{ Oe};$$

$$a(\text{N}) = (0,998 \pm 0,005) \text{ Oe};$$

$$a(\text{H}) = -(1,393 \pm 0,005) \text{ Oe};$$

$$g = 2,002693 \pm 2 \text{ ppm}.$$

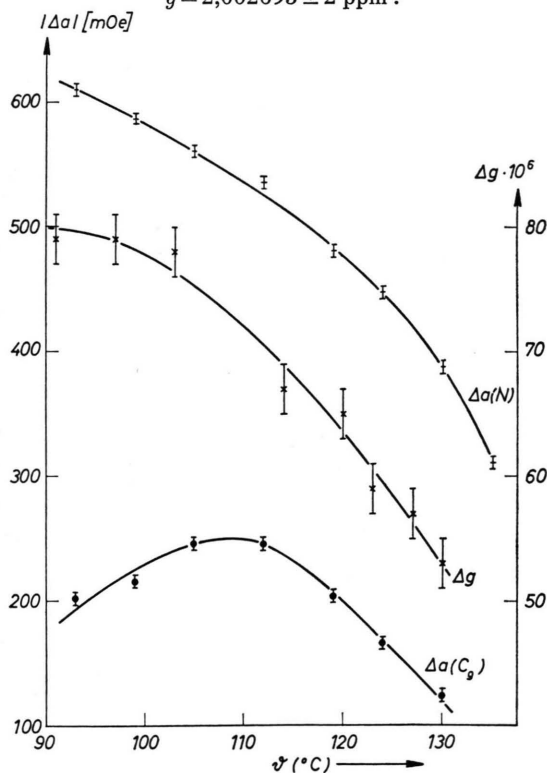


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen der Hfs-Kopplungskonstanten und des g -Faktors vom TCNQ(–) im flüssigen Kristall PAA.

Die Verschiebungen Δg und $\Delta a(\text{N})$ spiegeln die erwartete Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters wider. In Analogie zu Gl. (2) gilt

$$\Theta_{33} = \Delta g_{\text{exp}} / (g_{33} - g_{\text{iso}}), \quad (3)$$

woraus für 120 °C ein Ordnungsparameter $\Theta_{33} = -0,21$ folgt. Benutzt man die am TCNE(–) gemessene Hfs-Tensorkomponente $A_{33}'(\text{N})$ und rechnet sie auf die Stickstoff-Spindichte im TCNQ(–) um [$\rho^{\text{N}}(\text{TCNE}) = 0,076$; $\rho^{\text{N}}(\text{TCNQ}) = 0,054^{11}$], so folgt nach Gl. (2) für 120 °C: $\Theta_{33} = -0,18$. Die gute Übereinstimmung zwischen den nach den beiden Methoden bestimmten Ordnungsparametern rechtfertigt das hier zugrunde gelegte Auswertungsverfahren.

Dagegen führt wieder – wie beim TCNE(–) – die Berechnung von $A_{33}'(\text{N})$ mit Slater-Orbitalen und $Z_{\text{eff}}^{\text{N}} = 3,90$ zu dem anomal großen Wert $\Theta_{33} \approx -0,5$. Wir berechneten die C^{13} -Tensorkomponente $A_{33}'(\text{C}_9)$ des als planar angenommenen TCNQ(–) nach²

$$A_{33}'(\text{C}_9) = 2 \{ 25,7 \rho_9 - 0,40 \rho_1 - 0,20 (\rho_2 + \rho_{10}) \}. \quad (4)$$

Die nach McLACHLAN¹² berechnete Spindichte $\rho_9 = -0,0005$ ist sicher mit einem großen relativen Fehler behaftet und führt deshalb auch zu einem entsprechend ungenauen theoretischen Wert $A_{33}'(\text{C}_9)$, aus dem man Θ_{33} nicht bestimmen kann. Man kann aber umgekehrt aus dem gemessenen $\Delta a(\text{C}_9)$ und dem aus $\Delta a(\text{N})$ bzw. Δg berechneten Ordnungsparameter das Vorzeichen der Spindichte ρ_9 bestimmen: Wegen der absoluten Kleinheit von ρ_9 ist $a_{\text{iso}}(\text{C}_9)$ sicher negativ. Die beobachtete positive Verschiebung $\Delta a(\text{C}_9) \approx 200 \text{ mOe}$ läßt sich wegen der kleinen Fernwechselwirkungsbeiträge in Gl. (4) ($< 60 \text{ mOe}$) nur für ein $\rho_9 \approx -0,01$ interpretieren.

Die Protonen-Hfs-Konstante verschiebt sich beim Übergang zur nematischen Phase nur sehr wenig ($\approx 10 \text{ mOe}$). Benutzt man den berechneten² Wert $A_{33}'(\text{H}) = -660 \text{ mOe}$ und ein $\Theta_{33} \approx -0,2$, so würde man dagegen ein $\Delta a(\text{H}) \approx 130 \text{ mOe}$ erwarten.* Möglicherweise wird diese erwartete Verschiebung durch eine Spindichte-Umverteilung kompensiert, die von einer Einebnung des Moleküls in der nematischen Phase herrührt. Eine Einebnung nichtplanarer Moleküle in der nematischen Phase wurde bereits von anderen Autoren vermutet¹. Quantitativ brauchte ρ_3 in der isotropen Phase nur um $+0,004$ größer zu sein als in der nematischen, um den Verschiebungseffekt $\Delta a(\text{H})$ zu kompensieren. Dieses Abfließen von Spindichte in die Substituenten würde bereits durch ein

¹⁰ Der Einfluß von Leit- und Fremdsalzen auf den Ordnungsparameter wurde eingehend untersucht. Es wurden qualitativ die gleichen Abhängigkeiten festgestellt wie im Falle des TCNE(–)⁶.

¹¹ P. M. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2795 [1962].

¹² A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].

* Wir setzen dabei voraus, daß der Tensor Θ_{ij} für das TCNE axialsymmetrisch ist. Die Rechnung zeigt, daß sich $a(\text{H})$ nur dann nicht verschiebt, wenn $\Theta_{11} - \Theta_{22} \approx 0,6$ gilt. Wir hätten jedoch keine Erklärung für eine so große Anisotropie von Θ_{ij} in der Molekülebene.

Anwachsen des Resonanzintegrals β_{12} in nematischer Phase von $0,90 \beta_0$ auf $0,95 \beta_0$ ermöglicht werden.

Das beobachtete Maximum im Temperaturverlauf von $\Delta a(C_0)$ läßt sich qualitativ ebenfalls durch eine Spindichte-Umverteilung verstehen. Wegen der Kleinheit des Effektes und wegen der Komplikation, die durch die Abhängigkeit der isotropen C_9^{13} -Hfs-Konstante auch von benachbarten Spindichten hervorgeru-

fen wird, schien uns aber eine quantitative Rechnung nicht lohnend.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums für H. H. Herrn R. BIEHL danken wir für seine experimentelle Hilfe, Herrn W. KAMINSKI für einige Spindichte-Berechnungen.

Nuclear Magnetic Relaxation in a Dilute Gas of Spherical Rotors

IRVING OZIER

Institute of Astronomy and Space Science
University of British Columbia, Vancouver 8, Canada

(Z. Naturforsch. 26 a, 1232—1233 [1971]; received 23 January 1971)

In a recent Article¹ in this Journal, McCourt and Hess presented a theoretical treatment of nuclear spin relaxation in a dilute gas of spherical rotors for the case where the relaxation mechanism is governed by the spin-rotation interaction $\mathcal{W}_{SR}$. Unlike the earlier analyses^{2,3}, the McCourt-Hess calculation focuses on effects associated with the symmetry properties of the molecules and attempts to take these into account. Unfortunately, in deriving a convenient form for $\mathcal{W}_{SR}$, serious errors were made in treating these molecular symmetry properties with the result that the arguments upon which the symmetry-related conclusions rest are not valid. It is the purpose of this Note to point out these errors and to discuss briefly some of the associated implications. We select CH_4 as a representative spherical rotor and confine most of our detailed remarks to this example.

MH do not attempt to present a complete analysis. They consider only effects associated with "zero-frequency" transitions. These are transitions which conserve both the energy of rigid rotation and the energy of centrifugal distortion⁴, so that their frequencies are, in magnitude, $\lesssim |\omega_0|$, where ω_0 is the nuclear larmor frequency. The MH analysis is based on the assumption that only such zerofrequency transitions need be considered, and it is within this framework that the current criticism is presented.

MH specifically exclude effects associated with two types of "high-frequency" transitions. In the first, the rotational quantum number is not conserved and the energy of rigid rotation is changed. In the second, the total nuclear spin quantum number I is not conserved

and the energy of centrifugal distortion is changed⁵. The justification for neglecting these transitions⁶ lies in the fact that they occur at frequencies whose magnitude is, in general, $\gg |\omega_0|$.

It should be pointed out that there is a third type of highfrequency transition in which I is conserved but the centrifugal distortion energy is not. The possibility of such transitions has not been mentioned previously in the literature. However, because of their high frequency, they are also excluded from the framework of the MH treatment and the present discussion.

Of the many symmetry-related conclusions derived by MH, only one representative result will be quoted here. In Eq. (4.10) of MH, it is shown that, for the limit of extreme narrowing, the spin-lattice relaxation time T is given by

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{3} \langle J^2 \rangle_0 \left\{ \frac{c_a^2}{\omega_{\text{coll}}} + \frac{q c_d^2}{45 \tilde{\omega}_{\text{coll}}} \right\}. \quad (1)$$

Here c_a is the average spin rotation constant and c_d is the anisotropy in the spin rotation matrix. $\langle J^2 \rangle_0$ is the average value of $J(J+1)$. The collision integrals ω_{coll} and $\tilde{\omega}_{\text{coll}}$ are defined, respectively, in Eqs. (3.11) and (3.12) of MH. For tetrahedral molecules, $q=3$; for octahedral molecules, $q=2$ (for values of $J > 2$). It is one of the major conclusions of MH that T depends in this manner on the symmetry of the particular spherical rotor under consideration.

Because we are confining our detailed remarks to CH_4 , we can make direct use of the work of YI, OZIER and ANDERSON (Paper I)⁴ and of OZIER, CRAPO and LEE (Paper II)⁷. These two papers present (among other things) a detailed group theoretical treatment of (1) the spin rotation interaction $\mathcal{W}_{SR}$; (2) the necessary spin-rotational wave functions and (3) all the matrix elements required for an analysis which considers only zero-frequency transitions⁸.

In Sec. III.A of Paper I, there is defined a representation Γ which takes into account all the symmetry requirements which the wave functions must satisfy. Al-

¹ F. R. MCCOURT and S. HESS, Z. Naturforsch. 25 a, 1169 [1970].

² M. BLOOM, F. BRIDGES, and W. N. HARDY, Can. J. Phys. 45, 3533 [1967].

³ J. S. BLICHARSKI, Physica 39, 161 [1968].

⁴ P. N. YI, I. OZIER, and C. H. ANDERSON, Phys. Rev. 165, 92 [1968]. This work is referred to as Paper I.

⁵ The fact that a change in I implies a change in the centrifugal distortion energy is discussed in Sect. III.A of Pa-

per I. Notice that this fact is true only for the tetrahedral molecule XY_4 if the spin of nucleus Y is $1/2$. It is not true for other tetrahedral molecules or any octahedral molecules.

⁶ It is understood that one is also neglecting transitions in which both I and J change.

⁷ I. OZIER, L. M. CRAPO, and S. S. LEE, Phys. Rev. 172, 63 [1968]. This work is referred to as Paper II.

⁸ Note that $e_i e_i$ ($i=1, 2, 3, 4$) in MH is $-\frac{1}{3} \epsilon^i$ in Refs. 4, 7.